

## Вода многоликая и малопознанная

А. Н. Невзоров

*Помните древнюю притчу о том, как слепые слона изучали? Так вот, эта аллегория как нельзя лучше подходит к исследованиям самого обыденного вещества, имеющего химическую формулу  $H_2O$ . Действительно, знания о свойствах воды неуклонно расширяются, охватывая все более разнообразные их стороны и порой поражая неожиданностью, но при этом остаются фрагментарными и лишенными такой взаимосвязанности, которая позволила бы составить полное и системное описание этого, как выясняется, удивительно непростого вещества. И все же совместный анализ накопленных фактических знаний уже сегодня позволяет получить интересные результаты, приближающие к решению этой задачи. Здесь мы обсудим ряд важных аспектов, связанных с полиморфизмом, или разнообразием форм существования  $H_2O$ . Речь пойдет только о химически чистой природной воде, не подвергшейся искусственным физическим воздействиям, нарушающим её структуру. Мы оставляем в стороне и всё упорнее обсуждаемую тему энергоинформационной модификации свойств и структуры воды, не берясь судить о достоверности декларируемых эффектов. Чудес и без того хватает, а порождает их чаще всего незнание физической сущности того или иного явления.*

### Формы, которые она принимает

Имеются в виду не причудливые формы снежинок и не повторение жидкостью конфигурации содержащего её сосуда, а физико-химические состояния, различающиеся между собой совокупностью физических свойств.

Простейший пример полиморфизма воды предоставляют её самые распространённые и обыденные формы, обычная жидкая вода и обычный лёд. Дело в том, что они различаются не только агрегатным, но и фазовым состоянием вещества  $H_2O$ , скачкообразно меняя в точке перехода плотность, теплоемкость, теплоту испарения, коэффициент преломления, диэлектрическую постоянную и другие свойства. Непрерывная промежуточная субстанция между жидким и твердым агрегатными состояниями, свойственная, например, стеклу или металлу, в данном случае отсутствует.

Полиморфные модификации воды существуют и в пределах одного и того же агрегатного состояния. Известны 11 (возможно, сегодня и более) форм кристаллического льда, именуемых лед I, лед II и т. д. Имя лед I присвоено широко известному природному льду, остальные модификации получены в лаборатории при давлениях в тысячи и десятки тысяч атмосфер и в природе могут встретиться разве что где-нибудь в недрах Юпитера. Наибольшей плотностью, около  $1,5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , обладает лед VIII, самым легким оказывается лед I –  $0,92 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Последний в свою очередь может принимать одну из близких между собой форм – гексагональную ( $I_h$ ) или кубическую ( $I_c$ ) (см. вкладку).

Жидкое агрегатное состояние воды тоже не страдает отсутствием модификаций, хотя и не блещет подобным их множеством. Науке известны такие полиморфные формы  $H_2O$ , которые способны находиться в жидком состоянии при отрицательных температурах. Сюда входят:

- Обычная природная вода с плотностью  $\sim 1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , которую для краткости будем называть водой-1.

- Модификация, полученная первоначально в капиллярах и исследованная под названием воды II коллективом под руководством Б. В. Дерягина (ХиЖ, №5, 1968). Обладает плотностью около  $1,4 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Сохраняет жидкое состояние до температуры, по крайней мере,  $-90^\circ\text{C}$ , причем даже в прямом контакте с кристаллическим льдом. У нас нет оснований разделять бытующие сомнения в существовании формы воды с такими свойствами.
- "Связанная" "незамерзающая" вода, содержащаяся в биологических тканях.
- Так называемая А-вода, обнаруженная в виде капель в природных облаках и имеющая плотность около  $2,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (ХиЖ, № 10, 2006).

Отдельного места и внимания заслуживает модификация, получаемая в лабораторных условиях в виде твердого либо вязкого стеклообразного продукта конденсации водяного пара на подложке при сверхнизких ( $100 - 150 \text{ K}$ ) температурах. В отличие от льда и воды-I и подобно водяному пару, она не обнаруживает признаков внутреннего порядка в её структуре по данным структурночувствительного анализа (рентгеноскопического, электронографического и др.). Разные авторы называли эту форму воды аморфным конденсатом, аморфным льдом, а-льдом, аморфной водой, твердой аморфной водой (водой (ат)). Вопрос о её строении и свойствах находится в стадии активного обсуждения, к которому присоединимся и мы на этих страницах.

Мы упомянули еще одну фазу воды, а именно паровую, состоящую, как принято считать, из невзаимодействующих свободных молекул. Между тем, недавние исследования при участии А.М. Асхабова показали, что пересыщенный водяной пар отличается от ненасыщенного наличием устойчивых "водоподобных" кластеров, или кватеронов с размерами порядка  $10^{-3}$  мкм, концентрация которых зависит от степени пересыщения пара (ХиЖ, №4, 2006). Отметим, что наиболее типичными или устойчивыми признаны структурные формы кватеронов, плотность которых близка к  $1 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$  и к  $2,1 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$  – уже знакомые цифры!

Вышеозначенное богатство полиморфных состояний достаточно уникально для неорганических соединений и обусловлено главным образом особой геометрией молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и её способностью вступать в так называемые водородные связи с себе подобными (см. Приложение).

Существует ли предел в разнообразии и изощренности форм и свойств  $\text{H}_2\text{O}$ ? В недавнее время ученые из МГУ и Института общей физики РАН открыли существование орто- и пара- изомеров молекул воды, различающихся взаимным направлением спинов ядер водорода. Оказывается, орто-вода и пара-вода обладают несколько различающимися свойствами и весьма стабильным природным соотношением 3:1. Сейчас ученых занимает вопрос о том, можно ли воздействовать на свойства воды и её полиморфных разновидностей, меняя это соотношение.

Далее наше внимание будет в основном уделено тем формам воды, для которых данное состояние при температурах ниже  $0^\circ\text{C}$  является метастабильным, т. е. хотя и термодинамически неустойчивым, но длительно существующим из-за кинетической неосуществимости перехода в кристаллический лед I (в частности, благодаря отсутствию центров кристаллизации, активных при данных условиях). С низкой устойчивостью метастабильных состояний связаны практические трудности их экспериментального изучения, породившие ряд неопределенностей и недоразумений в сложившихся представлениях. Попробуем в этом вопросе разобраться.

### **Обыкновенная, переохлажденная**

Метастабильной по определению является жидкая вода-I при температуре ниже  $0^\circ\text{C}$ , именуемая переохлажденной водой. Вероятность её замерзания с превращением в лед I быстро растет с понижением температуры, а также с увеличением объема образца, содержащего инородные (гетерогенные) микрочастицы – потенци-

альные центры кристаллизации, либо контактирующего с инородными телами. Вот почему переохлажденная вода типично встречается в природе только в виде облачных капель, получить же её в сосуде чрезвычайно трудно. В практике исследований это удалось только до  $-34^{\circ}\text{C}$ . Температура  $-39^{\circ}\text{C}$ , при которой безусловно замерзают все взвешенные в воздухе мельчайшие капельки, признана пределом существования воды-1.

На примере переохлажденной воды покажем, что трудности экспериментального изучения метастабильного состояния могут быть преодолены адекватной интерпретацией имеющихся эмпирических данных, опирающейся на знание её внутренней структуры. Минимально необходимые для этого современные представления о структуре воды приводятся в Приложении.

В объяснении и уточнении некоторых свойств воды-1 необходимо учитывать, что её молекулы связаны между собой большей частью водородными и частично колебательными связями. По сравнению с последними водородные связи не сближают, а, напротив, отдаляют друг от друга связанные ими молекулы. Это их свойство легко объясняет известную аномалию в поведении воды-1 – максимум плотности при температуре  $4^{\circ}\text{C}$  и прогрессирующее её снижение с понижением температуры. Из общих физических соображений ясно, 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, возрасти за счет ослабления тепловых колебаний молекул, а с другой стороны, уменьшаться за счет увеличения концентрации водородных связей, отдаляющих молекулы друг от друга. При температурах выше  $4^{\circ}\text{C}$  преобладает первая тенденция, а при более низких – вторая.

На рис.1 сплошной линией показана зависимость плотности переохлажденной воды-1 от температуры, экспериментально определённая вплоть до  $-34^{\circ}\text{C}$ . Мы продолжили эту зависимость в область более низких температур (пунктирная кривая) с учетом следующих соображений. Снижение 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 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. Иными словами, в этой точке скрытая энергия замерзания воды-1 должна обратиться в нуль! На рис.2 показано, как должна выглядеть (качественно) температурная зависимость этого параметра. Между тем, в официальных справочниках приводятся значения скрытой теплоты замерзания воды, выведенные из линейной аппроксимации экспериментальных данных для температур выше  $-30^{\circ}\text{C}$  и её линейной экстраполяции в область более низких температур. В итоге справочная величина этого параметра при  $-40^{\circ}\text{C}$  получилась довольно близкой к её величине при  $0^{\circ}\text{C}$  (рис.2), что не просто физически абсурдно, но и способно привести к ошибочным теоретическим выводам.

Ниже мы ещё вернемся к любопытным особенностям самого процесса замерзания переохлажденной воды в рамках рассмотрения общих свойств метастабильного состояния.

### **Знакомьтесь: аморфная вода**

Многочисленными опытами установлено, что продуктом конденсации чистого водяного пара на подложке при температурах порядка 100 К является твердое стеклообразное вещество, лишённое упорядоченной внутренней структуры по данным структурно-чувствительного анализа. При нагреве свыше 135 К этот аморфный конденсат переходит в вязкое (консистентное) состояние; впрочем, он способен конденсироваться и непосредственно в этом состоянии. С ростом температуры вязкость аморфного конденсата экспоненциально убыва-

ет, при этом быстро растет вероятность его спонтанной кристаллизации с превращением в кубический лед  $I_c$  и затем в гексагональный лед  $I_h$ . Устойчивость вязкого состояния зависит также от материала подложки конденсата и степени её чистоты. При 150 – 160 К конденсат приобретает свойство текучести и не удерживается на подложке, вдобавок практически полностью теряя устойчивость своего аморфного состояния. Вследствие этого вопрос о его существовании при более высоких температурах всерьез даже не ставился. Вместо этого в научной среде не прекращаются дискуссии по поводу существования непрерывного промежуточного состояния между переохлажденной водой-1 и аморфной водой, родственного обеим формам, притом, что эмпирические поиски такого состояния остаются безрезультатными.

Представления о фундаментальных физических характеристиках аморфного конденсата, таких как плотность, теплота испарения и кристаллизации и др., также еще не обрели достаточной определенности. Многочисленные оценки плотности конденсата основывались на изменении его объема в процессе кристаллизации. По полученным таким способом данным выделена "низкоплотная" аморфная вода с измеренной плотностью  $0,94 - 1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , а также "высокоплотная" – с измеренными значениями от  $\sim 1,2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  до  $\sim 1,6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Определение скрытой теплоты кристаллизации лабораторного аморфного конденсата производилось по скачку температуры при кристаллизации и выразилось в значительном разбросе полученных оценок – от 30 до  $100 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Предложенные объяснения подобных результатов носят чисто гипотетический характер и далеки от разумной убедительности. Резкая неоднозначность опытных данных о свойствах конденсата даже породила понятие "полиаморфизма", введенное американским физиком Энджеллом (Angell C. A. Amorphous water. Annu. Rev. Phys. Chem., 2004, v. 55, 559-583).

В 1970 г. американские исследователи Делсемме и Венгер (Delsemme A. H., Wenger A. Superdense water ice. Science, 1970, v. 167, 44-45) сообщили о получении и исследовании свойств "сверхплотного льда", сконденсированного при  $\sim 100 \text{ К}$ . Его плотность  $2,32 \pm 0,17 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  определена по геометрическому объему образца и расходу водяного пара, как затрачиваемого на его конденсацию, так и выделившегося при испарении.

Выходит, А-вода с её необычной плотностью  $2,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (напомним, оцененной по показателю преломления с приближением, даваемым формулой Лоренц – Лорентца) если и является исключением в описанном странном ряду, то только по признаку её жидкой консистенции. Но там была температура 100 К, а здесь 243 К!

А теперь немного простой логики.

1. Мы уже знаем, что плотность той или иной модификации воды тем выше, чем ниже концентрация формирующих её водородных связей. Следовательно, и А-вода, и "сверхплотный лёд" должны обладать более низкой концентрацией водородных связей, чем менее плотный конденсат с инструментально удостоверенной аморфностью, если таковые (связи) имеются в его структуре.

2. Между тем, одно обстоятельство заставляет отрицать наличие водородных связей в значимой (т. е. влияющей на плотность и другие свойства) концентрации в структуре заведомо аморфного конденсата, а тем более А-воды и "сверхплотного льда". Это достаточно жесткая геометрия водородных связей каждой молекулы воды (рис. А на вкладке), исключая полностью хаотическое взаиморасположение водородосвязанных молекул и обуславливающая их регулярность хотя бы в осредненном ближнем порядке (типа наблюдаемой в воде-1).

3. Чем же объяснить столь широкий разброс измеренных плотностей веществ с одинаково аморфной внутренней структурой? К счастью, здесь имеется подсказка: различие в свойствах между "сверхплотным льдом" и другими лабораторными образцами аморфного конденсата проходит не через технологию их образования, а через способы определения их свойств.

4. Мы уверены, что корни отмеченных неопределённостей кроются в методике, использующей эффекты кристаллизации аморфного конденсата. Причиной ошибочности её результатов может быть неучёт испарения части воды под действием выделяемой при кристаллизации энергии.

Справедливости ради отметим, что решение задачи об испарении при кристаллизации на основе существующих знаний далеко не тривиально. Новый физический взгляд на внутренний процесс кристаллизации обеспечивает предельно простое аналитическое решение этой задачи.

### **О процессе кристаллизации (замерзания) метастабильной воды**

Напомним, что лабораторный аморфный конденсат метастабилен, т. е. готов к спонтанной кристаллизации, в вязком и жидком консистентных состояниях. Поэтому будем рассматривать его в одном ряду с жидкими метастабильными формами, водой-1 и А-водой. Все названные формы при замерзании (кристаллизации) переходят в одну и ту же фазу – лед I с плотностью  $\sim 0,92 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Во всех случаях имеет место фазовый переход 1-го рода, связанный со скачкообразным разделением фазовых пространств. Поэтому, как известно, в основе процесса кристаллизации лежит продвижение границы раздела фаз, или фронта кристаллизации. При различии плотностей фаз по обе стороны фронта, как в случае воды-1 и тем более А-воды, замерзающая частица, казалось бы, должна либо изменять свою форму, либо разрушаться под действием внутреннего напряжения. В действительности, согласно многочисленным опытам, замерзшие капли воды-1 сохраняют сферическую форму. В случае А-воды этот эффект проявляется в типичной картине "обзернения" облачных кристаллов сферическими замерзшими каплями. Выдвинутые предположения о первоначальном образовании ледяной корки на поверхности капли либо о "складчатом" фронте замерзания лишены физического обоснования и не выдерживают самой простой критики. Других же гипотез пока не существует.

Второй кажущийся парадокс фронтальной кристаллизации вытекает из того общепринятого положения, что скрытая энергия фазового перехода высвобождается в чисто тепловой форме. В рамках элементарной физики, эта теплота должна выделяться непосредственно на фронте образования ледяной фазы. При этом новообразованная ледяная структура должна испытать начальный прирост температуры, как легко рассчитать, от  $100^\circ\text{C}$  до  $160^\circ\text{C}$  при замерзании воды-1 с начальной температурой выше  $-35^\circ\text{C}$  и около  $1100^\circ\text{C}$  для А-воды, обладающей скрытой теплотой кристаллизации  $\sim 2300 \text{ КДж}\cdot\text{Кг}^{-1}$ . Таким образом, в момент своего образования и в начале периода температурной релаксации лед должен иметь температуру, намного превосходящую точку его плавления и потому физически исключаящую возможность его существования. Этот парадокс, присущий именно фронтальному замерзанию, также пока не получил внятного физического объяснения.

Между тем, знакомые нам (см. Приложение) представления о молекулярной структуре различных фаз воды предлагают единое и, как представляется, единственное объяснение обоих отмеченных парадоксов. Оно заключается в следующем. Непрерывное продвижение поверхности раздела фаз в процессе кристаллизации обусловлено последовательным присоединением молекул из жидкости (включая вязкую субстанцию аморфного конденсата) к жесткой кристаллической решетке льда. Сохраняющиеся и вновь образующиеся водородные связи служат соединительными звеньями между обеими фазами, обеспечивая их постоянное неразрывное сцепление. Такое сцепление исключает возможность смещения (скольжения) вдоль фронтальной поверхности прилегающего к ней слоя жидкости. По этой причине и вследствие своей внутренней вязкости жидкость, захватываемая движущимся фронтом, не испытывает деформации по отношению к твердой ледяной основе, в результате чего новообразованная ледяная фаза с самого начала сохраняет исходный геометрический объем жидкой фазы. Но поскольку плотность льда меньше плотности жидкости, на фронте кристаллизации высво-

бождается в виде свободных молекул масса воды, избыточная по отношению к ледяной структуре. При этом выделяющаяся на фронте энергия передается непосредственно этим молекулам, превращаясь в их кинетическую энергию.

Каким же образом несвязанные молекулы покидают конденсированную среду? Некоторую ясность в этот вопрос может внести опыт естественного, распространяющегося сверху вниз замерзания воды в сосуде. Известно, что при таком замерзании деформацию или разрушение под действием внутреннего давления испытывает, как правило, нижняя часть сосуда с сохраняющейся в ней незамёрзшей водой, а не зона образования льда. Это означает, что образующийся лед не только сохраняет исходный объем жидкой воды, но и непроницаем для выхода излишка молекул, образуемого фронтом замерзания. Повышение же давления происходит в замкнутом объеме жидкости за счет поступления в него новых молекул. Отсюда следует, что выход в окружающее воздушное пространство молекул, отторгнутых фронтом замерзания, возможен только через промежуточную жидкую среду.

Используя аналогию с процессом спокойного (пленочного) кипения, поток образующихся свободных молекул в жидкости можно уподобить истечению молекулярного пара от горячей поверхности. Детали этого явления до сих пор мало изучены и, возможно, включают в себя цепочную передачу энергии от молекулы к молекуле. Известно, что замерзание переохлажденной воды может происходить при её температурах, сколько угодно близких к  $0^{\circ}\text{C}$ . Это должно означать, что отторгнутые от фронта молекулы покидают каплю всецело и не передают ей сколько-нибудь заметной доли своей энергии. Иными словами, процесс кристаллизации обладает изотермией в пространстве и времени.

Доля воды, обращающейся при кристаллизации в пар, поддается весьма простому расчету. В случае воды-1, с учетом зависимости плотности от температура в соответствии с рис.1, эта доля составляет 8,3% при  $-1^{\circ}\text{C}$  и 5,2% при  $-35^{\circ}\text{C}$ , всё быстрее снижаясь до нуля при приближении к  $-39^{\circ}\text{C}$ . При кристаллизации А-воды с плотностью  $\sim 2,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  в пар обращается около 56% её массы. Расчетная средняя скорость молекул при пересечении границы жидкость – пар составляет десятки метров в секунду.

Эмпирическим подтверждением наших выводов может служить упоминаемое в литературе выделение "неопознанного газа" при кристаллизации аморфного конденсата. По всем приведенным соображениям, этим газом может быть только водяной пар. Удивительно, что этот очевидный и понятный вариант так и остался без внимания...

Неучет потерь конденсата на парообразование при фазовом переходе естественно приводит к заниженной оценке его плотности по изменению объема конденсата позади фронта кристаллизации. Разброс результатов оценок плотности лабораторного аморфного конденсата – от 0,94 до  $\sim 1,6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  – легко объясняется вторичной конденсацией выделившегося пара на образовавшийся лед в зависимости от степени пересыщения пара, т. е. от эффективности его отвода от поверхности льда. Наинизшая оценка соответствует полному удалению пара. И наоборот, чем меньше закрытый объем рабочей камеры, тем большая доля пара возвращается на лед и тем оценки исходной плотности ближе к адекватным.

Попытки оценить скрытую теплоту кристаллизации аморфного конденсата по повышению температуры в момент перехода в лёд также оказались несостоятельными ввиду того, что температура изменялась незначительно и по-разному из-за неодинакового подогрева льда освобожденной теплотой вторичной конденсации пара.

## **О свойствах и природе аморфной воды**

Все изложенные факты и соображения не оставляют сомнений в том, что и лабораторный низкотемпературный конденсат, и "сверхплотный лед", и облачная А-вода принадлежат к одной и той же аморфной фазе  $H_2O$ . В этом ряду А-вода представляет собой жидкий расплав аморфного конденсата, присущий веществам со стеклоподобной структурой, т. е. в сущности недостающее и тщетно разыскиваемое "высокотемпературное" состояние аморфной воды. Природное существование А-воды в виде взвешенных в воздухе капель обусловлено достаточной вероятностью отсутствия льдообразующего центра в отдельно взятой капле. Облачный "экспериментальный полигон" предоставил благоприятные возможности для более полного и адекватного исследования свойств аморфной фазы  $H_2O$  (ХиЖ № 10, 2006), чем позволяют лабораторные условия.

Таблица

Характеристика	А-вода	Вода-1
Температура размягчения	$135 \pm 1$ К	–
Температура предела текучести	$150 \div 160$ К	–
Вязкость, $\eta$	$10^{-3} \div 10^{-2}$ Н·с·м <sup>-2</sup> ( $-55^\circ\text{C}$ )	$\sim 10^{-2}$ Н·с·м <sup>-2</sup> ( $-30^\circ\text{C}$ )
Плотность	$\sim 2,1$ г·см <sup>-3</sup>	$\sim 1$ г·см <sup>-3</sup>
Удельная теплота испарения	$550$ Дж·г <sup>-1</sup> $\pm 20\%$ ( $-30^\circ\text{C}$ )	$2570$ Дж·г <sup>-1</sup> ( $-30^\circ\text{C}$ )
Скрытая теплота кристаллизации	$2290$ Дж·г <sup>-1</sup> $\pm 5\%$ ( $-30^\circ\text{C}$ )	См. рис.2
Коэффициент преломления (в желтом свете)	$1,81 \div 1,82$ ( $-30^\circ\text{C}$ )	$\sim 1,33$
Парциальное давление насыщенного пара	Такое же, как над льдом I	Выше, чем над льдом I (при $T < 0^\circ\text{C}$ )

Сводка физических свойств аморфной воды, надежно установленных на сегодня разными авторами, представлена в таблице наряду со свойствами воды-1. Обратим особое внимание на величины удельной теплоты (энтальпии) испарения – аналога внутренней связанной энергии. На рис.3 сравниваются значения энтальпии испарения трех уже известных нам жидких модификаций воды, а также жидких гидридов гомологического ряда кислорода, считающихся простыми, т. е. неводородосвязанными жидкостями. Мы видим, что только А-вода продолжает тенденцию гомологического ряда, что может служить убедительным подтверждением отсутствия водородных связей в её структуре. Все данные подтверждают представление о том, что энергия водородной связи в несколько раз превосходит энергию сил Ван-дер-Ваальса молекулярного притяжения в жидкости. Как и следовало ожидать из соотношения плотностей, вода-1 обладает наибольшей (хотя и температурозависимой) концентрацией водородных связей, а вода II заметно уступает ей в этом. По мысли Б. В. Дерягина, водородные связи в воде II образуют кольцеобразные макромолекулы. Как бы то ни было, вода II по-прежнему остается чуть приоткрытой и далеко не изведанной страницей физической химии воды.

Однако, вернемся к нашей аморфной воде и рассмотрим её место в фазовой иерархии и фазовых превращениях  $H_2O$ , основываясь на её свойствах и особенностях поведения в естественных облаках, а также опираясь на известные положения физической химии строения вещества.

Обладая самой низкой энтальпией конденсации из конденсированных фаз воды, А-вода в силу второго начала термодинамики способна адиабатически зародиться только путем конденсации из пара. Если прибавить сюда конденсационное равновесие А-воды с обычным кристаллическим льдом (ХиЖ, № 10, 2006), то оба свойства, вместе взятые, служат ключевыми для понимания роли аморфной фазы в генезисе облачного льда.

Действительно, указанное равновесие означает идентичность внутренних структур свободной (капельной) А-воды и экспериментально обнаруженной "квазижидкой" пленки, обволакивающей поверхность ледяных кристаллических частиц и фактически проявляющей свойства жидкости. Тем самым подтверждается гипотеза американского ученого Флетчера (Fletcher N.H. The chemical physics of ice. Cambridge, Univ., 1970) об аморфной структуре этого промежуточного слоя, существование которого физически обусловлено обрывом водородных связей на границе собственно ледяной структуры. Неиспользованные электроны образуют поверхностный электрический заряд, который притягивает к себе полярные молекулы  $H_2O$ . Эти молекулы ориентированы в пленке в таком преимущественном направлении, чтобы их суммарное электрическое поле нейтрализовало поле поверхностного заряда льда. Таким образом, поверхностный слой аморфного конденсата образует оптимальную промежуточную среду для массообмена льда с окружающим паром и энергетически устойчивую равновесную систему раздела между ними. (Кстати, именно пленка А-воды служит той эффективной смазкой, которая делает поверхность льда такой, не всегда желательной, скользкой).

В свою очередь, существование, наряду с обособленными каплями, разделительного слоя А-воды между льдом и паром прямо означает, что именно А-вода служит субстанцией промежуточного фазового "скачка" в процессе конденсационного льдообразования в соответствии с известным правилом "ступенчатых переходов" Оствальда. Это правило устанавливает, что *"при любом процессе необратимого перехода сначала возникает не наиболее устойчивое состояние с наименьшей свободной энергией, а наименее устойчивое и наиболее близкое по величине свободной энергии к исходному состоянию"*. Свойства и поведение А-воды в точности соответствуют определению промежуточной фазовой ступени для случая перехода водяной пар – кристаллический лед. Самостоятельное существование А-воды в виде облачных капель доказывает первичность образования этой промежуточной фазы и её способность не только порождать ледяные частицы, но и сохраняться в метастабильном состоянии при отсутствии в её конденсационном ядре гетерогенного центра кристаллизации.

Мы не исключаем того факта, что к образованию в облаке ледяных частиц приводит также замерзание капель переохлажденной воды-1. Однако, концентрации облачных ледяных кристаллов, как правило, на много порядков превосходят концентрации ядер замерзания воды-1, а содержание А-воды в льдосодержащем облаке в целом сравнимо с содержанием льда. Всё это указывает на то, что решающую победу в этом "генетическом" состязании одерживает процесс превращения пар–А-вода – лед.

Рассмотренные свойства А-воды относились исключительно к отрицательным температурам. В области положительных температур устойчивое существование А-воды в контакте с воздушной средой не представляется возможным. Дело в том, что в соответствии с гладкой экстраполяцией температурной зависимости парциального давления насыщенного пара над льдом, при  $T > 0^\circ C$  насыщающее давление над А-водой должно быть выше, чем над водой-1. А поскольку в реальной воздушной среде постоянно присутствуют зародыши (ядра) конденсации воды-1, то стойкое насыщение пара над А-водой – обязательное условие её сохранения – не может быть достигнуто.

В то же время само по себе физическое существование А-воды при положительных температурах может быть легко удостоверено наблюдением её примеси в талой воде-1, предохраняющей её от испарения в воздушное пространство. Для этого понадобятся прозрачный сосуд, источник сильного бокового освещения (проектор), лупа и кубики льда из холодильника. Во время таяния льда можно видеть, как в образующейся воде-1 появляются отслоившиеся ото льда обрывки прозрачной пленки, распадающиеся на более мелкие фрагменты, как видно на рис.4. По окончании таяния льда эта примесь надолго остается в талой воде. Хорошо видна она благодаря отличию по коэффициенту преломления от воды-1 и сохраняется благодаря нерастворимости в ней.



Её частицы постепенно опускаются вниз, причём с тем большей скоростью, чем они крупнее. Наиболее быстрые из них могут захватывать другие и сливаться с ними, тем самым демонстрируя свое жидкое состояние. На дне сосуда все частицы соединяются в жидкий слой, способный вновь превратиться в дисперсную примесь при интенсивном перемешивании содержимого сосуда. Взвешенные в воде-1 "капли" А-воды имеют форму, далекую от сферической, что определенно указывает на отсутствие поверхностного натяжения на разделе указанных фаз  $H_2O$ . То, что размеры и количество таких "капель" зависят от степени минерализации замерзшей воды, легко объясняется влиянием минерализации на электропроводность и, следовательно, толщину "электронейтрализующей" (пр Флетчеру) аморфной пленки на поверхности кристаллического льда.

Некоторые авторы считают примесные частицы в талой воде "льдоподобными" по структуре. Но тогда объясните, почему они тонут и сливаются на дне в жидкий осадок?

### **Зачем это нужно**

Роль воды в окружающем нас мире трудно преувеличить. Она, вода, воистину повсюду. И не всегда такая, какую мы привыкли видеть и представлять. Оказывается, не так уж далека от нас "другая" вода, отличить которую от обычной совсем не просто. Не с этим ли связана поддерживаемая даже отдельными учеными вера в некие мистические свойства обычной жидкой воды, вроде того, что "вода помнит своё состояние"?

За примерами далеко ходить не приходится. Только что упомянутая талая вода известна своей биологической активностью, от которой "под снегом распускаются цветы" и ставят рекорды долголетия жители гор. Народная медицина давно и прочно удерживает за ней тонизирующие и целебные свойства. Не содержится ли её пресловутая "память", придающая ей такое качество, именно в микроскопических примесях нерастворимой в ней А-воды? А то, что живой организм нуждается в ней, не означает ли присутствие в его клетках и соках А-воды, вырабатываемой им самим и принимающей непосредственное участие в процессах жизнедеятельности? Это пока только наши догадки. Наверняка что-то об этом знают биофизики и биологи. Отзовитесь, коллеги!

А вот аморфная вода в обычных атмосферных облаках – это уже не догадка, а эмпирически установленный факт. По оценке, её общее содержание в земной атмосфере весьма солидно – до  $10^{10} \div 10^{11}$  тонн. А сколько её может быть в облаках других планет? Присутствие капель А-воды в холодных облаках формирует их свойства, оказывающие существенное влияние на важнейшие природные процессы: перенос солнечного и земного радиационного излучения, распространение атмосферных примесей (аэрозоля), их трансформация вследствие фотохимических реакций и другие, а также на условия полетов летательных аппаратов. А зимний дождь, или гололед – причина опасной гололедицы на дорогах, – это, между прочим, тоже капли А-воды, выпадающие из таких облаков.

Несмотря на вмешательство *Homo sapiens* в природу, либо вопреки этому вмешательству, природа не перестаёт удивлять своими чудесами. К их числу относятся не промерзающие до дна пресные водоемы в вечной мерзлоте тундры, так называемые талики, а также обнаруженные в последнее время заполненные жидкой водой полости на различных глубинах пакового льда Антарктиды, иногда, по свидетельству очевидцев, даже выходящие на его морозную поверхность. Существует несколько гипотез о природе таких водоемов. Одни исследователи считают, что вода в таликах по каким-то причинам сохраняет положительную температуру. По мнению других, она сильно минерализована и потому обладает резко пониженной температурой замерзания. Наконец, ответственность за особенно глубокое залегание таких водоемов в Антарктиде возлагается на чудовищное давление верхнего слоя льда. Эти существующие гипотезы применимы к частным условиям по температуре, глубине залегания и др. и явно не содержат общего объяснения явления. Так или иначе, признанные

физические знания заставляет усомниться в возможности вечного присутствия незамерзшей обычной воды при отрицательных температурах в контакте с кристаллическим льдом. Но давайте вспомним, что на это в принципе способна не принятая и забытая наукой вода II – "сверхплотная" вода Дерягина. А может быть, это и есть она, каким-то образом рождающаяся пусть малыми дозами и накопленная тысячами на дне того или иного природного "морозильника"? Во всяком случае, примите это предположение в качестве вполне серьезной гипотезы. Если она подтвердится – какие широкие возможности откроются для изучения столь необычной формы жидкой воды и, не исключено, ее практического использования!

Наверное, подобные примеры можно приумножить. Они показывают, что связанные с водой тайны, чудеса и аномалии если не обретают явную материальную форму, то содержат её предпосылки в особенностях и разнообразии строения и физических свойств воды как вещества.

Так нужно ли изучать ФИЗИКУ ВОДЫ (в широких значениях обоих слов) планомерно, системно, серьезно и тщательно? Или продолжать уподобляться слепым из буддийской притчи либо тем "ученым", которых так едко высмеял Джонатан Свифт?

Незнание открывает пути к домыслам. Вооружившись же знанием, скорее всего именно через физическую химию воды удастся без всякой мистики проникнуть в самые сокровенные тайны мироздания. Конечно, в наш прагматический век все труднее ожидать проявления чисто научного любопытства и стремления углубиться в сложные фундаментальные проблемы. Но если преодолеть такое нежелание, какие новые возможности откроются в медицине, в метеорологии, в технологии, во всех сферах усовершенствования жизни человека!

## Приложение

### ***О молекуле и межмолекулярной структуре воды***

Удивительные свойства вещества  $H_2O$ , включая ярко выраженный полиморфизм, связаны с особенностями строения и свойств его молекулы, составленной из уникальных по своим свойствам атомов водорода и кислорода. Водород не только самый легкий из элементов периодической системы, но и единственный из них, который способен "внедряться" в электронную оболочку более тяжелого атома и присоединять к себе один из её электронов. Если при этом он соединен валентной 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 две пары электронов, способных участвовать в водородных связях.

В обособленной молекуле воды каждый из атомов водорода, или протонов, соединен с атомом кислорода валентной (химической) связью, образованной "обобществлением" электрона из атома водорода. Угол между линиями связи протонов с ядром О-атома равен  $104,6^\circ$ . Такая величина молекулярного угла резко выделяет воду из смежного гомологического ряда соединений – гидридов элементов 6-й группы периодической системы (этот угол составляет  $92^\circ$  в молекуле  $H_2S$  и  $90^\circ$  в молекулах  $H_2Se$  и  $H_2Te$ ), позволяя ей создавать различные формы с иным внутренним строением.

Линии водородных связей каждой молекулы  $H_2O$  разделены тем же углом, что и линии валентных связей. Биссектрисы обоих углов лежат на общей прямой и направлены в противоположные стороны, а их плоскости развёрнуты на  $90^\circ$  относительно друг друга (рис.А). При этом, если с одним О-атомом связаны все 4 потенциальных протона, то последние расположены в вершинах тетраэдра, несколько близкого к равностороннему. С протонами, "присоединенными" к данному О-атому, аналогично могут находиться в химической и водородной связи другие О-атомы, и так далее. Каждая цепочка  $O-H\cdots O$  (точками обозначена водородная связь) упруго стремится вытянуться в прямую линию, но может и несколько изогнуться под воздействием сторонних факторов. Так образуется пространственная *водородосвязанная межмолекулярная структура* той или иной полиморфной формы воды.

Самой простой и наглядной выглядит структура обыкновенного льда, именуемого кристаллическим льдом I. В ней задействованы все четыре водородных связи на каждую молекулу, слегка изогнутые таким образом, чтобы О-атомы, связанные с одной молекулой, составили вершины правильного тетраэдра (рис.Б). Такое же окружение имеет во льду любая молекула. Внутренняя структура льда складывается путём сплошного заполнения его пространства такими "строительными блоками". Таким образом, все молекулы любого "куска" кристаллического льда – от мельчайшего облачного кристаллика до ледяного щита Антарктиды – оказываются соединенными между собой, образуя как бы единую "макромолекулу"  $(H_2O)_n$  или гигантский монокристалл. Описанная форма льда часто называется гексагональной (лед  $I_h$ ) по конфигурации одной из проекций кристаллической решетки. Близок к нему по структуре и свойствам кубический лед  $I_c$ , кристаллическая решетка которого построена в соответствии с рис.В. Эта форма мало устойчива и склонна к спонтанному переходу в лёд  $I_h$ .

Отличием жидкой воды-1 от льда с его законченной жесткой структурой является пространственно-временная хаотическая незавершенность подобной же системы связей. В каждый момент времени в ней присутствуют молекулы, охваченные всеми возможными количествами водородных связей – от нуля до четырёх. Наиболее вероятны две – три связи. Такое строение воды-1 придаёт ей свойство текучести, которое как таковое и определяет жидкое состояние. Структурночувствительный анализ обнаруживает геометрическое сходство

усредненного "ближнего порядка" структуры воды-1 с конфигурацией элемента решетки льда  $I_h$  по рис.Б. Вместе с тем, вода-1 и лед I представляют собой не просто агрегатные состояния, а фазовые состояния одного и того же вещества. Для объяснения известных аномалий в свойствах воды-1 следует учесть, что водородные связи заметно отдаляют друг от друга охваченные ими молекулы по сравнению с другими типами связей, свойственных простым жидкостям. Именно поэтому плотность воды-1 с её частично реализованными водородными связями уникально выше плотности льда  $I_h$ , в структуре которого задействованы все четыре возможные связи на каждую молекулу.

А возможна ли форма воды с отсутствием водородных связей в её структуре, роднящим её с необозримым классом простых жидкостей? Данная статья содержит ответ на этот вопрос.

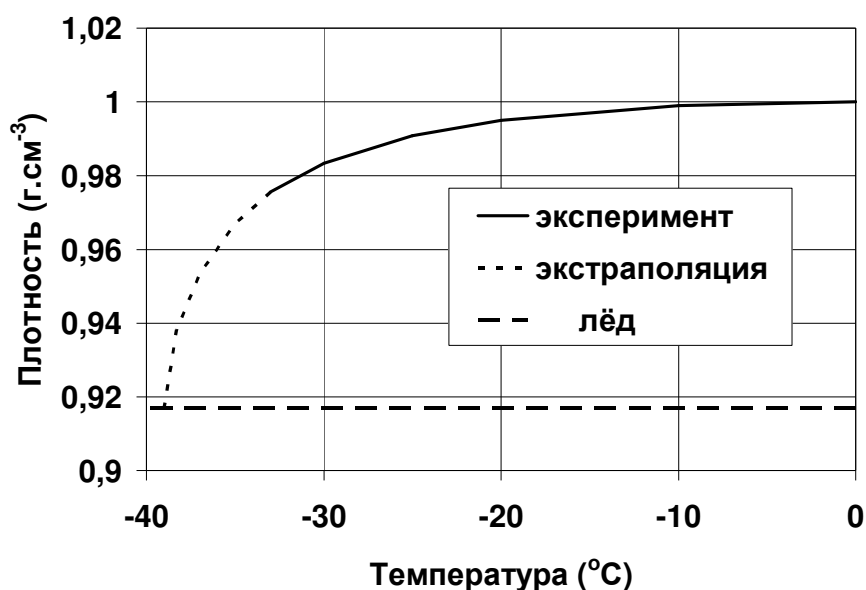


Рис.1. Зависимость плотности переохлажденной воды-1 от температуры по экспериментальным данным и её экстраполяция в соответствии с ходом концентрации водородных связей.

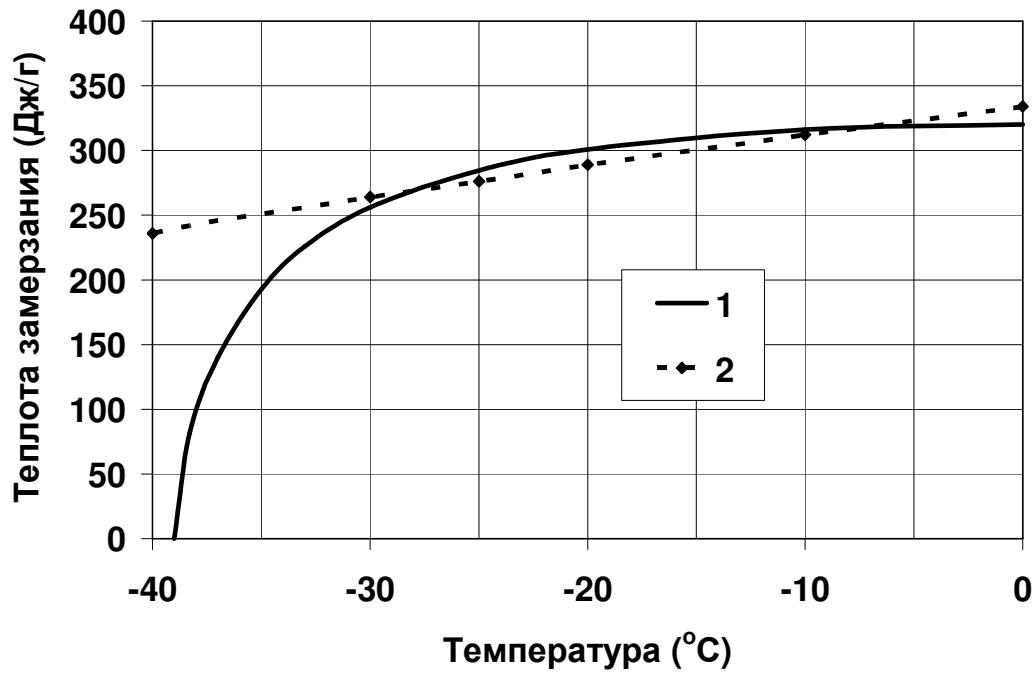


Рис.2. Температурная зависимость скрытой теплоты замерзания воды-1. Кривая 1: примерно так она выглядит по физико-химическим соображениям. Кривая 2: так представлена в справочниках.

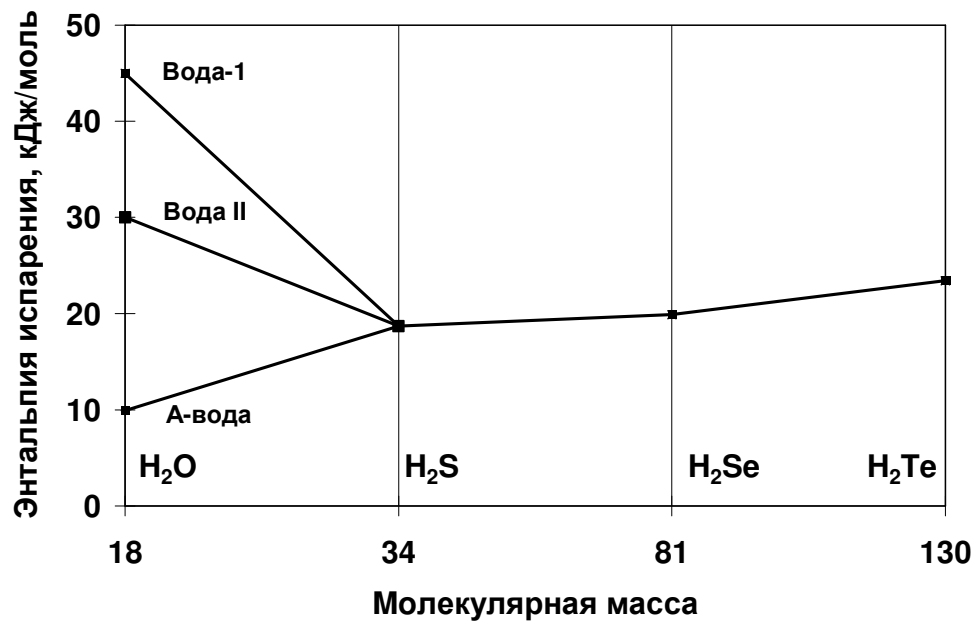


Рис.3. Сравнение энтальпии испарения известных жидких форм H<sub>2</sub>O между собой и с гидридами элементов гомологического ряда кислорода доказывает, что А-вода принадлежит к простым жидкостям.



Рис. 4. Такого рода взвесь, видимая при сильном боковом освещении, появляется в обычной воде после её заморзания и оттаивания. Её частицы имеют несферическую форму, а в остальном ведут себя как состоящие из жидкости тяжелее воды. Это и есть А-вода.

Рис. А. Геометрия линий химических и водородных (пунктир) связей индивидуальной молекулы воды. В центре ядро атома кислорода, на линиях – ядра водорода (протоны).

Рис. Б, В. Каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллическом льде одинаковым образом связана с четырьмя другими молекулами с помощью водородных связей, образующих регулярную пространственную решётку. На рисунке представлены элементы ближнего порядка структурной решётки обычного льда I: Б – гексагональной, В – кубической структуры.