

УДК 546.212; 541.57
ББК 24.5

Л.С. Ивлев, В.А. Резников

СТРУКТУРНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЫ, ИХ РОЛЬ В ЭКОЛОГИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Структурные и энергетические характеристики воды определяют её как систему, формирующую природную среду и ответственную за взаимодействия живой и неживой материи, обеспечивающую устойчивое существование жизни на Земле благодаря своим аномальным физико-химическим свойствам, плазмоподобной структуре; она является следствием надмолекулярной организации элементов самоподобия формульного состава, стабильность которых обеспечивается взаимосвязанной подсистемой протонно-электронной плотности. Рассмотрена взаимосвязь низкоэнергетических электронных состояний воды и её химических компонент, включая низкоэнергетические колебательные состояния. Разрушение протонно-электронной подсистемы или уменьшение её концентрации более чем на 25% приводит к разрушению элементов самоподобия до молекул воды, перекиси водорода и водорода. Эти особенности микроструктуры воды влияют на физические, в том числе на биофизические, процессы в окружающей среде.

Ключевые слова:

активность, ассоциаты, динамически равновесные молекулярные центры, дистилляция, плазмоподобная структура, резонанс, элементы самоподобия.

I. Структура и аномальные свойства воды

1. Аномальные свойства воды

Нет другого вещества, которое играло бы такое значение в формировании природной среды, как вода. Она является колыбелью жизни на Земле, составляя более 50% массы любого живого объекта, и в качестве мощного геологического фактора преобразует лик Земли. Уникальные физико-химические свойства воды определяют её роль в процессах изменчивости и эволюции окружающей среды: облако- и осадкообразовании, в гидрологическом кругообороте, тепло- массообмене в атмосфере и на подстилающей поверхности, в электрических явлениях [4; 7].

Аномальные свойства воды имеют важное экологическое значение [1]. Они ответственны за механизмы самоорганизации воды биосферы, которые невозможно представить без процессов преобразования тепловой энергии в электромагнитную и всеобъемлющего дистанционного взаимодействия воды [3]. Структура воды должна обеспечивать восприятие, транс-

формацию и накопление химической, магнитной и электрической энергии, передачу электромагнитного излучения [6], что возможно при существовании стабильных термодинамически возбуждённых состояний. Важнейшее значение имеет преобразование тепловой и других видов энергии в электромагнитную в атмосфере с участием связанных состояний воды (аэрозольной), в частности в процессах неравновесной фазовой трансформации метастабильных структур, формировании униполярных зарядов и их макроскопическом туннелировании в среде [2; 5].

Перечислим некоторые аномальные свойства воды.

1) Большая теплоёмкость воды (выше – у аммиака и водорода) способствует тепловому регулированию живого организма, предотвращает локальные флуктуации температуры.

2) Высокие значения скрытых теплот парообразования (539 кал) и плавления (80 кал) обеспечивают медленные изменения температуры среды и препятствуют дегидратации биологических систем и организмов [3; 5].

3) Свойства воды как почти универсального и инертного растворителя обеспечивают условия для нахождения в ней биологических макромолекул и их взаимодействия [3].

4) Максимальная плотность воды в жидком состоянии при температуре $+3,8^{\circ}\text{C}$ с уменьшением при переходе в лёд на 11% защищает её от глубокого промерзания, обеспечивает быстрое оттаивание поверхности водоёма, способствует отражению солнечного света [4].

5) При охлаждении вода уменьшается в объёме, становится менее сжимаемой, происходит увеличение показателя преломления, скорость звука в воде и её теплопроводность уменьшаются, а теплоёмкость увеличивается [8]. Температурная зависимость теплопроводности воды имеет немонотонный характер, а для льда при понижении температуры теплопроводность линейно возрастает. Слабая зависимость теплопроводности воды от давления обусловлена её малой сжимаемостью.

6) С увеличением внешнего давления молекулы холодной воды начинают двигаться быстрее, а молекулы горячей – медленнее.

7) Вода является диэлектриком с очень высокой диэлектрической постоянной ($\epsilon = 80$) и необычайно большим дипольным моментом [3, 4]. В переменном электрическом поле диэлектрическая постоянная становится комплексной функцией частоты с различной зависимостью для воды и льда. При этом для воды вплоть до частот 1010 Гц сохраняется высокое значение, а для льда уже с 10^9 Гц падает до 3.

8) Вода среди жидкостей, за исключением ртути, обладает самым высоким поверхностным натяжением, а также способностью сцепления и адгезии, (примерно 140 кг/см^2).

9) В жидкой воде могут сохраняться кристаллические структуры, характерные для льда.

10) Протоны в жидкой воде переходят от одного атома кислорода к другому за доли пикосекунд. Атомы кислорода меняются местами примерно миллион раз в секунду [3].

11) Особая роль у воды как химического растворителя. В ней всегда присутствуют примеси: в природных водах обнаружено более половины всех известных химических элементов [9]. Более того, вода – инертный растворитель, не изменяется под воздействием большинства веществ, которые растворяет: растворимые вещества могут попасть в биообъекты в малоизменённом виде, а вода будет работать, как растворитель, многократно [5].

12) В биологических системах наблюдаются сильные изотопные эффекты (изменения биоактивности).

13) Вода взаимодействует с магнитным полем и изменяет свои свойства. Например, при изменениях напряжённости достаточно сильного магнитного поля концентрация водородных ионов увеличивается в два раза, а поверхностное натяжение – в три. Магнитная обработка воды приводит к уменьшению накипи в котлах, понижает смачиваемость поверхности твёрдого тела, изменяет температуру кипения, степень вязкости, повышает скорости фильтрации и затвердевания цемента, коагуляции суспензий, изменяет магнитную восприимчивость, а также теплоту гидратации концентрированных растворов.

14) Экспериментально доказано существование орто- и параводы энергетически различающихся на $E = 1,4 \text{ кДж/моль}$. Суммарные спины (магнитные моменты) протонов для изомера молекул орто-воды направлены в одну сторону и равны 1, для изомера молекул пара-воды – в противоположные и равны 0. При нуле градусов Кельвина вся вода – изомер пара-воды, при комнатной температуре отношение между пара-водой и орто-водой равно 1:3. (Изомеры различаются вращательными спектрами). Ортоизомеры обладают большей подвижностью, пара-изомеры – большей способностью к образованию комплексов.

15) При сверхвысоких разбавлениях водой химических агентов наблюдается эффект «памяти воды» [3; 4]. Выявлено, что удаление из воды растворённого кислорода уменьшает восприимчивость воды к омагничиванию с временем жизни до 3 дней, т.к. последний является катализатором конверсии орто/пара спин изомеров H_2O .

16) В температурном диапазоне $0-99^{\circ}\text{C}$ обнаружены спектральные компоненты (расщепление полосы на 3220 и 3450 см^{-1}) льдоподобных комплексов в ОН полосе и показано существование долгоживущих динамических молекулярных комплексов вплоть до точки кипения.

Фактически вода всегда представляет раствор, в котором существуют четыре основных класса примесей. (1) Электролиты, в основном, соли, диссоциирующие на катионы и анионы. (2) Неэлектролиты – остальные химические соединения. (3) Очень мелкие неорганические частицы – наночастицы (золи). (4) Большие органические молекулы – биополимеры. Примеси в воде могут быть вредны и опасны для здоровья – очистка воды необходима, сложна, ответственна и требует постоянного контроля. У воды, прошедшей жёсткую очистку, чаще

всего разрушены многие из тех качеств, которые присущи естественным водам. Искусственная минерализация воды эквивалентная природной не придаёт ей свойств идентичных последней.

Природную воду классифицируют по следующим признакам: температуре, химическому составу растворённых компонентов, местонахождению, целевому использованию, динамике циркуляции, фазовому состоянию, нахождению в определённой геосфере, а также другим признакам и свойствам. По своему состоянию вода различается на свободную и связанную.

Питьевая вода – прозрачная бесцветная жидкость, легко льётся, не имеет собственного вкуса и запаха, легко растворяет различные вещества, при нагревании возрастает её способность растворять и экстрагировать различные вещества. Она смешивается с другими полярными жидкостями, схожими по свойствам, и не смешивается с неполярными (маслами и др.). Биохимики относятся к воде как к растворителю, т.е. инертной среде, и потому, моделируя в пробирке процессы взаимодействия между молекулами, соотносят результаты моделирования с реальными живыми системами. Однако существует много свидетельств того, что в живой системе биохимические реакции зачастую идут не так и не с той скоростью, как в модельной. В связи с этим вода рассматривается в качестве катализатора биохимических реакций [3].

«От воды всё в мире живо, жизнь – одушевлённая вода» (Леонардо да Винчи). Вода биосферы – целостная самоорганизующаяся открытая система, обеспечивает сверхтонкое взаимодействие живой и неживой материи, поддерживая устойчивое существование жизни на Земле. Без воды любая жизнь просто и очень быстро прекращается. Для человека – когда количество воды уменьшается с 70–80% до 50%. Наше самочувствие и здоровье зависит от того, какая вода нас окружает и как нами используется. Отметим, что если свойства воды как химического соединения и жидкости (конденсированного состояния) изучены достаточно хорошо, то описание функций воды в обеспечении процесса жизни и качества жизни сводятся к перечислению вредных качеств примесей воды [3].

«Вода не только mater (прародительница), но и matrix (матрица, метрика) жизни, и биология, возможно, не преуспела до сих пор в понимании наиболее очевидных функций из-за того, что она сосредоточила своё внимание на веществе в виде частиц, отделяя их от двух матриц – воды и электромагнитного поля» (А. Сент-Дьерди).

В водной среде, являющейся матрицей жизни, образование биомолекул проходит не в случайных, а в детерминированных процессах. «Живая система была, если можно так выразиться, сконструирована применительно к такому растворителю, как вода. Свойства молекул воды были частью программы, заложенной в эволюционную вычислительную машину. Поэтому неудивительно, что конечный результат так хорошо подогнан к этим свойствам» [2].

«В живых организмах вода выполняет роль структурно-энергетического каркаса белковых тел, осуществляющего главную роль в процессах энерго-информационного обмена с окружающей средой. Структурированная вода в комплексе с органическими соединениями создают матрицу – полимер, жидкий псевдокристалл, который входит в состав межклеточного субстрата живых организмов и мембран их клеток. К таким матрицам можно отнести рибонуклеиновые и дезоксирибонуклеиновые кислоты, в которых двойная спираль обусловлена структурными параметрами двумерных образований метастабильных льдов [2]». Механизм межмолекулярной энергетики живой системы определяется очень сложными отношениями биологических молекул, воды и физических полей.

Вода в биомолекулярной ячейке живой системы представляет собой различные, пространственно-ограниченные и переходящие друг в друга, субсреды. – это анизотропная структурированная вода, привязанная водородными связями к гидрофильным участкам поверхности биомолекул, как образующих каркас молекулярной ячейки, так и биомолекул меньших размеров. Неоднородная поверхность биомолекулы вызывает неоднородную структуру её водной оболочки. На гидрофильных участках сорбируется 1–3 монослоя воды, а вокруг гидрофобных участков образуются уплотнённые слои воды, как у клатратов. Фрактальные структуры образуются при поступлении к биомолекуле дополнительной химической либо резонансной энергии от внешнего источника излучения. Тогда на гидрофильной поверхности начинают расти протяжённые фрактальные структурные модули из молекул воды. Между молекулами каркаса имеется изотропная «жидкая» вода, в которой растворены молекулярные и ионные примеси, также частично структурирующие воду. Физические поля могут способствовать организации воды, меняя соотношения между «кристаллической» и «изотропной» водой.

Необычные водные структуры рождаются на границе вода – твёрдая поверхность, например, на поверхности кварца. В

области активных воздействий на фазовые переходы воды в атмосфере общезвестны явления гибкой перестройки структуры воды в ближних слоях к льдоподобным адсорбентам AgI, PbI₂. Структурирование воды в сольватной оболочке примеси приводит к уменьшению среднего числа водородных связей, появлению свободных молекул и росту флуктуаций плотности молекул H₂O в сольватной оболочке, что подтверждают расчёты молекулярной динамики и результаты рентгеноструктурного анализа. Появляется слой воды пониженной плотности с физическими свойствами водяного пара и возникновением вращательных резонансов КР.

Можно сказать, что в настоящее время открыты принципиально новые состояния воды, одно из которых не является ни льдом, ни газом, ни жидкостью, а второе и вовсе экзотическое – нанотрубчатое. По мнению Дж. Поллака, вся внутриклеточная вода находится в состоянии геля.

2. Структура воды и водородные связи

Как взаимодействуют между собой молекулы воды, а также с чужими молекулами? Известно, что все вещества по отношению к воде делятся на гидрофильные и гидрофобные. Молекула воды обладает резко электрополярными свойствами, имеет дипольную (несимметричную) структуру. За счёт не полностью скомпенсированных зарядов молекула воды может образовывать так называемые водородные связи. Вещества, образующие Н-связи, обнаруживают более сильное отклонение от законов идеального газа, чем неассоциирующие соединения. Ассоциаты молекул воды из двух, трёх и более молекул возникают при увеличении плотности пара. При образовании водородной связи расстояние между молекулами (2,76–2,93 Å⁰) меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов водорода и кислорода (3,6 Å⁰). Выделяют четыре типа структур водяного пара: структура 1 – мономеры; структура 2 объединяет несколько ассоциатов от открытого димера до крупных циклических ассоциатов; структура 3 характеризует либо сильноразрыхлённую структуру льда, либо крупные ассоциаты из нескольких колец, в которых преобладают молекулы с тремя водородными связями; структура 4, по-видимому, характеризует фрагменты жидкой воды с преобладанием молекул, образующих четыре водородных связи (такие фрагменты содержат не менее сотни молекул) [8].

Водородные связи в конденсированной воде возникают, когда положительно

заряженный (частично) донорный атом водорода находится между двумя частично отрицательными акцепторными атомами кислорода [3]. Формируя водородную связь, донорный атом водорода отдаляется от своего атома кислорода и приближается к отрицательно заряженному концу чужой молекулы, т.е. к акцепторному концу атома кислорода; при этом оба атома кислорода немного притягиваются друг к другу. Энергия водородных связей порядка 5 ккал/моль, что примерно в 20 раз меньше энергии связи О-Н в парообразной воде.

Естественно, что совокупность необычных свойств воды обусловлена в значительной степени водородными Н-связями между молекулами, при этом атомы водорода рассматриваются как энергетически равноценные, т.е. каждый из них может находиться между парой атомов кислорода (Н-связь) или в составе ОН-групп и молекул H₂O с постулируемым ковалентным типом взаимодействия. Среднее расстояние между атомами кислорода в структуре льда Ih (узкой части области I на границе с водой) на 3,2–3,3% меньше такового в воде. Для диссоциации О-Н-связи и смещения протона к ближайшему атому кислорода необходимо уменьшение расстояния между атомами кислорода не менее чем до 2,0–2,1Å (т.е. на ~30%), что исключается для льда и не наблюдается в воде. Различные модели воды содержат геометрический и энергетический критерии Н-связи, но причина смещения протона и изменения энергии О-Н-взаимодействия не рассматривается. Энергия Н-связи оценивается в пределах 0,1–0,5 эВ в зависимости от локальной плотности и структуры ассоциатов. Известные модели воды, например, варианты двуструктурных моделей как смеси ассоциатов с льдоподобной организацией по кислороду (Ih или/и Ic при низких температурах) и одиночных молекул (связанные молекулы в море несвязанных молекул) качественно описывают лишь отдельные макрофизические свойства, при этом динамический вариант двуструктурных моделей (мерцающие кластеры) не согласуется с постоянством температур фазовых переходов. Экстремумы термических зависимостей физических свойств (особые термические точки воды) указывают на возможность фазовых переходов II-рода. Стабильность особых термических точек воды и температур фазовых переходов I-рода предполагают определенный состав и структуру элементов самоподобия в температурном диапазоне, включающем эти точки при том, что время жизни ассоциатов n-H₂O с фрактальной или иной симметрией определяются временем динамического

равновесия $(H^+)^-$ между атомами кислорода и переходом H^+ в состав ОН-группы.

Водородная связь при охлаждении превращает ансамбль молекул воды в жидкость, а при дальнейшем охлаждении – в твёрдый лёд. Водородные связи в жидкой воде благодаря их кооперативному характеру, обусловленному взаимодействиями ближайших связей, ответственные за уширение линий поглощения её колебательного спектра и сдвиг их характерных частот относительно частот колебаний изолированных молекул H_2O . Динамический характер сетки водородных связей в жидкой воде делает её чувствительной к внешнему окружению, например, конформенту в ограниченной полости, что наблюдается в растительных и животных тканях.

Описание динамической сетки водородных связей в системе равномерно распределённых гидроксильных групп ОН моделью протонных волн, распространяющихся в сетке кислородных остатков, позволяет приближенно описать ИК-колебательные спектры.

Протон, реализующий водородную связь, совершает относительно атома кислорода в гидроксильной группе гармонические колебания с частотой ω . Эта модель отражает коллективный характер водородной связи – взаимодействие элементов сетки посредством обмена протонами.

Несмотря на кажущуюся простоту, до сих пор в точности не выяснено, что происходит с молекулами воды, когда вода находится в жидком состоянии. Однако отмечается кооперативное поведение воды при образовании метастабильных объёмных структур. Наблюдается изменение свойств воды за счёт структурной перестройки. Распространены две конкурирующие теории о взаимодействии молекул в жидкой воде. По одной: водородные связи между ближайшими молекулами, которые и дают водяному льду его структуру, разрушаются (в данных условиях), позволяя молекулам свободно перемещаться. Это модель с двумя состояниями. Вторая версия: непрерывное изменение состояний, континуума говорит о сохранении водородных связей между соседними молекулами в жидкой воде, постоянно меняющихся и искажающихся.

«Просвечивание» жидкой воды при помощи Раман-спектроскопии показало, что наблюдаемые особенности результатов этой спектроскопии говорят в пользу правоты модели континуума. То есть, при переходе из льда в жидкость вода не разрывает водородные связи между соседними молекулами. Но взамен они становятся изменчивыми и подвижными,

можно даже сказать «виртуальными». В том смысле, что каждая такая связь в любой момент времени может вдруг исчезнуть, восстановившись уже через какие-то 200 фемтосекунд (либо, с той же самой молекулой-соседкой, либо с другой). В результате эти эфемерно короткие разрывы позволяют молекулам перемещаться друг относительно друга. То есть, жидкая вода в некотором роде – не жидкость, а необычайно пластичный лёд.

При температурах ниже $-40^\circ C$ комплексы, состоящие из четырех молекул и обладающие тетраэдрическим строением, приобретают свойства льда с установлением соответствующих льду межмолекулярных расстояний. Они оказывают весьма существенное влияние на образование носителей электрических зарядов в нижней атмосфере за счет присоединения свободных электронов к комплексам. Таким образом, комплексобразование молекул водяного пара оказывается связанным с ионизацией тропосферы.

Основы теории структуры воды были заложены Берналом и Фаулером ещё в тридцатых годах XX-го в. [1]. Вода рассматривается как особого рода ассоциированная жидкость, в которой связи пронизывают её, образуя своеобразную трёхмерную сетку. Эта сетка в жидкой воде является идеально правильной, как в кристалле, но имеет нарушения дальнего порядка, которое можно рассматривать как одновременное существование в сетке разных структур: 1-я – льдоподобное (пирамидальное тетраэдрическое) расположение молекул воды существует при температуре ниже $4^\circ C$; 2-я – структура, близкая к структуре кристаллов кварца существует при положительных температурах ниже $100^\circ C$, 3-я – бесструктурная жидкость при высоких температурах. Однако эта модель не объясняет наблюдающиеся аномалии воды. Советский химик О.Я. Самойлов на основе экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа пришёл к выводу, что жидкая вода имеет элементы искажённой решётки льда с дополнительными молекулами внутри неё, которые появились при таянии льда [7].

В настоящее время выявлено не менее девяти разновидностей льда [8]. В области $T_0 = 273,13\text{ К}$ до $647,27\text{ К}$ и удельном объёме v от $4,41\text{ см}^3/\text{г}$ до примерно $0,54\text{ см}^3/\text{г}$ (малое давление) вода находится в двухфазной области: вода–пар; при $T_0 < 273,13\text{ К}$ и тех же удельных объёмах: лёд–пар. Охлаждаемая с малой скоростью вода может существовать при температуре до $-22^\circ C$ и невысоких давлениях. Образующийся обычный лёд (лёгкий) I_h , существует при давлении до

2200 атм. Каждый атом кислорода льда Ih расположен приблизительно в центре притяжения четырёх соседних атомов кислорода. Все молекулы H_2O сконцентрированы в тесно упакованных плоскостях. Структура льда относительно рыхлая и плотность меньше плотности жидкой фазы. Положение протона не фиксировано – молекула может вращаться. В низкотемпературной области льда Ih (при температурах ниже $-100^\circ C$ существует лёд Ic). При быстрой конденсации паров и низкой температуре $-160^\circ C$ образуется стеклообразное аморфное вещество с неупорядоченным расположением молекул воды.

При давлении, большем 2200 атм, удельный объём льда уменьшается на 18%. Лёд II – «холодный» – характеризуется фиксированным положением протонов и изгибом водородных связей. Он очень неустойчив и легко переходит в тип III, который в нормальном состоянии не имеет протонной упорядоченности. Дальнейшее повышение давления в области, близкой к $0^\circ C$, приводит к кристаллизации воды и её замерзанию (лёд IV). Точки перехода воды в лёд при 600 атм – $5^\circ C$, при 2200 атм – $22^\circ C$, а при 6380 атм – $17^\circ C$ (лёд V). При более высоких давлениях переход в лёд происходит уже при положительных температурах: 6380 атм температура плавления $+0,16^\circ C$, а при 20 670 атм – уже при $+76^\circ C$ (лёд VII). При повышении давления больше 6300 атм лёд V с треском превращается в лёд VI. Он получается также непосредственно из воды при температуре $+60^\circ C$ и давлении 16 500 атм.

Вода типов III, V, VI, VII – тяжёлый лёд. Область между границами воды и льда является двухфазной областью существования воды и льда. Лёд, существующий при температуре выше $0^\circ C$, называют «горячим льдом». Тип IV существует при небольших давлениях и температуре немного меньше $0^\circ C$, неустойчив и легко переходит в лёд I [8].

Модификация VII наблюдается при температуре $-173^\circ C$ и давлении около 0,007 мм. рт. ст. Этот лёд имеет плотность $2,32 \text{ г/см}^3$ (по Н. Маэно – $1,5 \text{ г/см}^3$) и аморфную структуру. Модификация VIII наблюдается при отрицательных температурах и высоких давлениях (плохо изучена). Последняя модификация IX, существующая при температурах $-80^\circ C$ и давлениях до ≈ 8 кбар, по своим свойствам близка к модификации II. Существование модификаций VI и VII обеспечивают особые условия состояний среды: VI – в глубине земной коры, а VII – в ближнем космосе, на дальних планетах и их спутниках [4; 8].

Таким образом, при температурах от 0 до 273 K H_2O существует в двух фазах: па-

ровой и ледяной, причём имеется только одна граница, определяющая существование твёрдой фазы. Границы, выше которой только паровая фаза, нет. Вода переходит из одной фазы в другую при изменении параметров p , T , но фаза льда всегда имеет чётко обозначенную поверхность, ограничивающую её размеры.

В диапазоне температур $273\text{--}647 \text{ K}$ ($0\text{--}374^\circ C$) лёд в двухфазной области в начале при повышении температуры теряет свою кристаллическую структуру и при $0^\circ C$ переходит в жидкую фазу, а двухфазная область пар–лёд трансформируется в двухфазную область пар–вода. При этом появляются две границы: верхняя разделяет жидкую и твёрдую фазы. Переход из одной фазы в другую сопровождается изменением плотности. Поэтому граница вода–лёд раздваивается: верхняя ограничивает область жидкой фазы, нижняя – твёрдой фазы (при $T > 0^\circ C$). Зона между – это вода–лёд.

В диапазоне $-22\text{--}0^\circ C$ двухфазная область вода–лёд имеется не только под границей воды, но и над ней. При увеличении давления суммарный удельный объём пар–лёд уменьшается до значения твёрдой фазы. Твёрдая фаза (лёд I) образуется при сухой конденсации, имеет рыхлую структуру и неустойчива, переходит в другие формы льда. При более высокой температуре разрушение льда I происходит не только за счёт повышения давления, но и за счёт температурного размывания.

По мнению авторов, физико-химические свойства жидкой воды предполагают существование глобулярных надмолекулярных агрегатов, включающих делокализованные электрон-протонные состояния. Излучательная релаксация коллективизированных электронных состояний (или состояний, связанных с захваченными в электронные ловушки протонов) в области мм-диапазона электромагнитных колебаний – одно из свойств модельных и природных водных растворов, содержащих фуллерены или имеющих фуллереноподобную организацию воды. Волновые излучательные процессы в воде, вероятно, возможны при делокализации протонов по межглобулярным границам.

Главным критерием состояния молекулы воды является энергетический критерий: разность величин наблюдаемых и основных (модельных) энергетических состояний, а также энергий связей. Идентичные значения этих величин для разных микроструктур свидетельствуют об их возможной взаимозаменяемости.

3. Дискретное изменение водородных связей

При нормальном давлении существуют температурные области немонотонного изменения физико-химических свойств воды, что связывается с изменением геометрии и структурной организации H_2O -кластеров. В полиморфных соединениях переходы II-рода обычно сопровождаются изменением реакционной способности и электропроводности (ионной или ионно-электронной). Существенное изменение электронно-ионной проводимости воды происходит в области I-рода перехода лед \leftrightarrow вода вследствие изменения плотности H-связей между элементами самоподобия (ЭЛС). Такая модель следует и из наименьшего рассеяния упругих волн ($v \sim 1550$ м/с) вблизи перехода жидкость \rightarrow газ (78–80°C) [2], когда распространение упругих волн в основном определяется коллективизированной подсистемой H-связей [5]. Так, большая скорость распространения звука в воде относительно газообразного водорода при 50–70°C в ($v \sim 1320$ м/с) может быть связана с организацией подсистемы H-связей при относительной прозрачности «тяжелых» ЭЛС для упругих волн.

Скачок плотности при переходе лед-Ih \leftrightarrow вода и её рост до 3,8–3,9°C \rightarrow перераспределение ЭЛС, уменьшающее среднее расстояние между ними. Из совпадения энергии либрационных колебаний H° с энергией перехода лед-Ih \leftrightarrow вода замерзание D_2O при 3,81°C означает, что переход I-рода связан с перераспределением электронной плотности (ЭП), при котором существенно изменяется подвижность и распределение H-атомов. В рамках взаимосвязи термических изменений с колебательными состояниями ЭЛС или их компонентами $\omega \sim 3$ см $^{-1}$, независимую от массы «легкой» компоненты (H-D), можно сопоставить лишь с (O-O)-взаимодействием. Смещение полосы льда $\omega \sim 840$ см $^{-1}$ до $\omega \sim 680$ см $^{-1}$ воды соответствует её трансляционным колебаниям $\omega = 160$ см $^{-1}$. В этой модели полосы льда предствимы как: а) $\omega = 160 + 64$ см $^{-1}$ (28 мЭВ) и б) $\omega \sim 840$ см $^{-1}$ ($544 + 3 + 21 + 64$) см $^{-1} + kT$ (26 мЭВ), где 21 см $^{-1}$ – \bar{e} -спин H° , а 64 см $^{-1}$ – вращательное колебание ЭЛС.

Область предельной прочности и снижения проводимости воды до уровня диэлектрика 10–11°C означает, что совокупность $(H+)^{\bar{e}}$ между ЭЛС можно рассматривать как композит с переменной статистической плотностью, что отвечает перераспределению ЭП по модели $(H+\leftrightarrow H^{\circ})$. В терминах колебательных состояний (КС) этой модели отвечает резонанс

нанс $\omega = \sum(160; 3; 21; 32)$ см $^{-1}$, где $\omega = 32$ см $^{-1}$ ($(VcH_2+\sim 30$ см $^{-1})$ взаимосвязан с $\Delta E = E_aH+ \leftrightarrow E_aH^{\circ}$.

В области 42–46°C – наименьшая изотермическая сжимаемость воды. Пренебрегая сжимаемостью ЭЛС, правомерно допустить равномерную плотность в попарно связанной H-подсистеме, что эквивалентно равновесию ЭЛС в H-подсистеме: $\omega = \sum(160; 2\cdot 32; 2\cdot 8)$ см $^{-1} = \sum(160; 64; 2\cdot 8)$ см $^{-1}$. Это равенство означает, что во взаимосвязанной подсистеме $(H+H+)^{\bar{e}}$ кулоновское смещение ЭП $E_aH+ \leftrightarrow E_aH^{\circ}$ сопровождаются прецессией пары H+ около положения энергетического равновесия.

В рамках резонансной природы физико-химических свойств воды необходимо допустить надмолекулярные размеры ЭЛС. Так, при $V_cO_2 \sim 1,4$ см $^{-1}$ и $V_cO_2+ \sim 1,7$ см $^{-1}$ [8] величине $\omega \sim 3,1$ см $^{-1}$ отвечает резонанс подсистемы $(O_2+\bar{e} O_2)^{\bar{e}}$ в составе высокодобротного осциллятора, в качестве которого следует рассматривать оболочку из ЭЛС $(O-H+O)^{\bar{e}}$ с тетраэдрической координацией в расположении O-атомов. По этой модели при отсутствии резонанса КС между связующей H-подсистемой и H-подсистемой оболочек переход вода \rightarrow лед определяется перераспределением ЭП s-p-гибридизированных ЭС контактирующих оболочек $\{-39$ °C – как у ртути – $\omega = \sum(160; 2\cdot 8; 3)\}$ см $^{-1}$. Нетрудно заметить смещение температурных аномалий на частоту прецессии H+ см $^{-1}$, которая сохраняется и у льда-Ih до 10 К. В этой связи правомерно допустить, что $\omega = 32$ см $^{-1}$ – резонанс $\omega = (21 + 11)$ см $^{-1}$ в попарно связанных $(H+\leftrightarrow H^{\circ})$.

Резонанс КС – характерное свойство плазмы. Протонный обмен между связующей H-подсистемой и ЭЛС возможен в случае ионного или/и донорно-акцепторного типов взаимодействия компонент в их составе. Равновесие ЭЛС в H-конденсате предполагает их энергетическое и геометрическое водородоподобие. Энергетическое водородоподобие ЭЛС следует из равенств: $E_aH+ - 536$ см $^{-1} = E_b(O-O)$; $E_bH_2 - \sum(536; 160; 3; 21) = E_bOH$ и $\bar{E}\{E_bH_2+, E_a(2H+)^{\bar{e}}\} = E_a(H+, O^{\circ}) + kT$ (E_a – энергия сродства к электрону). Следовательно, воду можно рассматривать как динамически равновесную систему: $(O-H+O)^{\bar{e}} \leftrightarrow (H+\leftrightarrow H^{\circ})$, что соответствует организованной плазме.

4. Существование регулярных молекулярных центров воды

Понятие модели конденсированной фазы как совокупности взаимодействующих динамически равновесных однотипных молекулярных центров позволяет

обратиться к рассмотрению взаимосвязи низкоэнергетических электронных состояний воды и её химических компонент, рассматривая элементы самоподобия конденсированной фазы как динамически равновесные молекулярные центры (РМЦ) [6]. Динамическое равновесие регулярных равновесных молекулярных центров в конденсированной фазе предполагает периодическое изменение их заряда. Следовательно, помимо величин энергии связи (E_b) нейтральных молекул в энергетических оценках необходимо использовать величины E_b молекулярных ионов и их энергетические характеристики в статистически диссоциированном состоянии. При этом, динамически равновесное состояние молекулярных центров в составе конденсированной фазы предполагает смещение коллективизированных электронных состояний матрицы из ближайшего координационного окружения равновесного молекулярного центра на низкоэнергетический уровень молекулярного центра (нейтрального или заряженного). Подобный переход может быть сопоставлен с энергией сродства соответствующего центра к электрону (E_a), а ширина запрещенной зоны (E_g) в полупроводниках такого типа зависит от степени экранирования заряда ядер металлоионов. Конденсация паров воды на частицах с отрицательным потенциалом поверхности допускает адсорбционный тип взаимодействия (H_2O)-кластеров с H -молекулами, связанными с электроотрицательными молекулами, где устойчивость таких состояний возможна за счет делокализованных электронных состояний (ЭС). Практически все электрические явления в атмосфере: проводимость, тихие разряды, линейные и шаровые молнии (ШМ), болиды возникают с участием воды.

Модель конденсированной фазы воды можно рассматривать как совокупность динамически равновесных молекулярных центров во взаимосвязи низкоэнергетических электронных состояний воды и её химических компонент при изменениях макрофизических свойств конденсата. Существуют три основных типа регулярных молекулярных центров (РМЦ) воды: 1) центры формульного состава ($OH - H^+$), 2) парные кислородные центры с центральным (H^+) $\rightarrow \{O - (H^+) - O\}$ – структура льда, 3) подсистема делокализованных (H^+) $_n$ организованная сетка H – связи. Они допускают существование 4-х состояний водорода и не менее 3-х состояний кислорода в воде. Центры формульного состава энергетичес-

ки идентичны парным кислородным центрам с центральным протоном. В модели делокализации (H^+) $_n$ энергия делокализации водорода рассматривается как резонанс колебательных состояний (КС). Взаимосвязи энергетических соотношений для регулярных молекулярных центров (РМЦ) кислородно-водородного и формульного состава, отвечают энергетической идентичности структур элементов самоподобия воды в конденсированной фазе. Стабильность элементов самоподобия формульного состава обеспечивается подсистемой протонов в окружении электронной плотности. H -связь в воде моделируется как волновой резонанс однопипных делокализованных элементарных носителей заряда. Вода при этом представляет раствор электронных состояний (ЭС) в H -конденсате, в котором возможен резонанс тяжёлых (кислородсодержащих) и лёгких (бескислородных) компонент. Как организованная плазма, вода включает скрытую теплоту парообразования и энергию делокализации. Её ЭС вне зависимости от фазового состояния имеет одинаковую структуру. Наличие подсистемы делокализованных (H^+) $_n$ в составе ЭС обуславливает их геометрическое водородоподобие, а равновесие организованных кислородно-водородных центров в подсистеме H -связей допускает их энергетическое водородоподобие. При этом все обсуждаемые энергетические соотношения полностью согласуются с результатами оптической измерений. Развал подсистемы (H^+) $_n$ или уменьшение её средней плотности более, чем на 25%, приводит к разрушению элементов энергетического самоподобия до молекул воды, перекиси водорода и водорода.

Модель конденсированной фазы как энергетическая суперпозиция регулярных динамически равновесных молекулярных центров (РМЦ) использована для выявления взаимосвязи между известными энергетическими величинами воды и электронными состояниями (ЭС) моделей динамически равновесных водородных и кислородно-водородных центров [6]. Сравнение эквивалентных моделей РМЦ и привязка их ЭС к достоверным оптическим и колебательным переходам в воде потребовали коррекции более трети базовых энергий связи (E_b) и энергий сродства атомов к электрону (E_a) в пределах 0,5–5,0 мэВ. Нижняя граница поправок обусловлена вариациями значений E_aO^0 , E_aO_2 и E_aH_2 в зависимости от используемой модели РМЦ и разбросом экспериментальных значений колебательных состояний (КС) воды (льда-1h). Таким образом, модель

конденсированной фазы как энергетическая суперпозиция регулярных динамически равновесных молекулярных центров позволяет установить взаимосвязи между известными энергетическими величинами воды и электронными состояниями (ЭС) моделей динамически равновесных водородных и кислородно-водородных центров [6], что даёт основание предполагать существование в кластерах воды коллективизированных электронных состояний, связанных с делокализованными атомами водорода. Тогда элементы самоподобия конденсированной фазы можно рассматривать как динамически равновесные молекулярные центры, а суперпозиция регулярных РМЦ может использоваться для установления их соответствия оптическим спектрам. Вне зависимости от моделей РМЦ при их взаимодействии происходит кратное перераспределение электронной плотности (ЭП) при определённом наборе частот колебательных состояний (КС), включающем известные КС молекул водорода и кислорода.

В рамках перераспределения низкоэнергетических ЭС в соответствии с некомпенсированными зарядами ядер (принцип Борна-Оппенгеймера) могут быть получены оценочные значения E_a в линейной и в нелинейной геометрии. Отличие величин E_a в зависимости от используемой модели может быть следствием кулоновского взаимодействия ($E_c \sim 0,06$ эВ).

Точность оценок ЭС моделей РМЦ определяется исходными значениями энергий связи (E_b) и энергий сродства атомов к электрону (E_a) элементарных компонент воды (льда-Ih), включая их одно-ионизованные состояния. Повышение точности более трети базовых величин E_a и E_b в пределах 0,5–5,0 мэВ достигнуто сравнительным анализом ЭС моделей РМЦ с привязкой к достоверным энергетическим характеристикам воды (льда-Ih), включая известные оптические и колебательные переходы. Ограничение точности (нижняя граница поправок) энергетических оценок в пределах 0,5 эВ обусловлены вариациями значений $E_a O^0$, $E_a O_2$ и $E_a H_2$ в зависимости от используемой модели РМЦ, а также разбросом экспериментальных значений колебательных состояний воды (льда-Ih) в пределах ± 2 см⁻¹.

Величины E_a и E_b молекулярного водорода и кислорода могут быть использованы в энергетических оценках РМЦ в воде без коррекции на межатомные расстояния [6]. Это следует, например, из корреляции между показателем преломления воды $n(H_2O) = 1,33299$ и показателями преломления совместного конденсата кислорода $n(O_2) = 1,221$ и параводорода

$n(H_2) = 1,114$ при нормальном давлении. Плотность аморфного льда, полученного в условиях всестороннего сжатия ($\rho \approx 1,25$ г/см³) или льда -V ($\rho \approx 1,231$ г/см³) коррелирует с плотностью конденсата кислорода и параводорода ($\rho \approx 1,213$ – $1,225$ г/см³). В рамках модели (H₂-O₂)-конденсата плотность воды $\rho \approx 0,998$ г/см³ предполагает наличие полостей, например, при организации РМЦ в оболочки. Кроме того, в спектрах поглощения «чистой» воды границы полосы 4,1–4, эВ соответствуют $E_b H_2 = 4,48$ эВ и $E_b O_2^- = 4,103$ эВ, а энергетическое положение максимумов смещено на ~ 1600 – 1640 см⁻¹ (полоса в ИК-спектрах воды) относительно высокоэнергетического края полосы и на $\omega = 1418$ – 1432 см⁻¹ (колебательный переход $\omega(O_2) \approx 1420$ см⁻¹) относительно низкоэнергетического края [6].

Возможность представления подсистемы (H⁺)⁻ совокупностью статистически диссоциированных молекул $H_2 \leftrightarrow (H_2^+) \leftrightarrow (H^+ - H^+)^-$ следует также из смещения модели ЭС квазимолекулы $H_2 \leftrightarrow (H^+ - H^+)^- \rightarrow \{E_b H_2, E_a(H^+ - H^+)\} = 2,8055$ эВ относительно $E_b H_2 + = 2,65$ эВ на $E_n = 153$ мэВ [1] и $\omega(H^+) = 21$ см⁻¹ при $\Delta\omega \approx 1$ см⁻¹, что указывает на частотную эквивалентность спинов $\omega(H^+) \equiv \omega_c(H^+)^-$. Правомерно предположить, что в спектрах воды полоса 4,1–4,48 эВ отражает энергетическое равновесие КЭС организованной H-подсистемы с ЭС попарно организованных кислородных центров в составе симметричных кластеров, которые в твердой фазе могут быть организованы в различные по симметрии непрерывные сетки атомов кислорода. Динамическое равновесие компонент в составе кластера или конденсированной фазы осуществляется через частотное перераспределение КС и предполагает взаимосвязь электронно-колебательных состояний в моделях РМЦ.

Диссоциация однокомпонентного молекулярного иона предполагает существование центров электронных состояний, которые можно рассматривать как суперпозицию энергии связи низкоэнергетических (гибридизированных d-s) электронных состояний и электронных состояний матрицы, смещенных на один из низкоэнергетических уровней иона ($E_a - \omega$). Величины энергии сродства ионов к электрону в 3 раза превышают общепринятые значения E_a нейтральных атомов.

В соответствии с принципом перераспределения низкоэнергетических электронных состояний при некомпенсированных зарядах ядер (Борна-Оппенгеймера) можно получить оценочные значения E_a для ионов в линейной и нелинейной геометрии. В зависимости от используемой модели иона от-

274 личие величин E_a может быть следствием кулоновского взаимодействия ($E_c \sim 0,06$ эВ). Для организованных кластеров воды существуют коллективизированные состояния, связанные с делокализованными ($H^+ - \bar{e}$)-парами и организованными в составе кластеров квазимолекулами кислорода.

Отсутствие ковалентного взаимодействия между парами H^+ предопределяет смещение ЭП к совокупности H^+ и высокую подвижность ($H^+ - \bar{e}$). Возможна модель гидроксония как статистически диссоциированного водородного облака вокруг кислорода ($H_3^+ - O - \bar{e}$). Подвижная сетка H -связей позволяет моделировать кластеры воды в области структурных фазовых переходов как суперионный проводник с псевдожидкостной подрешеткой металлоионов, что согласуется с аномально низким потенциалом диссоциации ($< 1,28$ V по Горячеву), фактом выщелачивания оксидных стекол и насыщением водородом некоторых металлов в воде при повышенных давлениях. Возможны коллективизированные низкоэнергетические ЭС (КЭС), связанные с делокализованными H^+ . В спектрах поглощения организованных H_2O -кластеров наблюдается пропорциональная зависимость интенсивности полосы КЭС от концентрации делокализованных H -атомов – следствие отсутствия ковалентного типа взаимодействия между катионами.

Можно рассматривать воду как организованный раствор кислорода $\{O_2^- \leftrightarrow (O-O) \leftrightarrow O\}$ в конденсате статистически диссоциированного водорода $\{H_2 \leftrightarrow H_2^+ \leftrightarrow$

$(H^+ \leftrightarrow H^-) \leftrightarrow (2H)^+\}$, моделируемый РМЦ типа: $(OH - H^+)$, $(H^+ - O - H^-)$, $\{H_2^+ - (O-O) - H^-\}$. К регулярным РМЦ в воде помимо OH могут относиться статистически диссоциированные молекулы H_2 и H_2^+ . Конденсация паров воды на частицах с отрицательным потенциалом поверхности допускает адсорбционный тип взаимодействия (H_2O)-кластеров с H -молекулами, связанными с электроотрицательными молекулами, где устойчивость таких состояний возможна за счет делокализованных электронных состояний (ЭС). Модель конденсированной воды как очень плотного газа – плазмы – позволяет пересмотреть физические процессы в атмосфере с присутствием воды, в первую очередь, электрические: проводимость, тихие заряды, линейные и шаровые молнии (ШМ), болиды. Предлагаемая модель структуры воды, возможно, позволит объяснить быструю релаксацию объёмного заряда облака (порядка 1–2 минут) после молниевых разряда величиной в несколько десятков кулон реструктуризацией надмолекулярных агрегатов воды в облаке, а также нитевидных структур и «струн» в атмосфере при низких температурах и отсутствии адвекции.

Следствие дискретного изменения плотности связующего H -конденсата – существенная зависимость при внешних воздействиях (например электроимпульсом) равновесия пар–жидкость вблизи особых температурных точек, например, 21 и 31,5°C для биогенных систем.

(окончание следует)

Список литературы:

- [1] Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов // Успехи физ. наук. Т. XIV. – 1934, № 5. – С. 586–643.
- [2] Бульенков Н.А. О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем на различных уровнях иерархии // Биофизика. Т. 36. – 1991, № 2. – С. 181–243.
- [3] Бурлакова Е.Б., Терехова С.Ф., Греченко Т.Н., Соколов Е.Н. Эффект подавления реакции окисления радикала липида при электрической активности изолированного нейрона // Биофизика. Т. 31. – 1986, № 5. – С. 921–923.
- [4] Вигасин А.А. Структура и свойства ассоциатов воды // Журнал структурной химии. Т. 24. – 1983, № 1. – С. 35–137.
- [5] Новиков Ю.В., Сайфутдинов М.М. Вода и жизнь на Земле. – М.: Наука, 1981. – 182 с.
- [6] Резников В.А., Ивлев Л.С. Взаимосвязь оптических и колебательных состояний в конденсированной воде // Сб. трудов. Межд. конференции «Естественные и антропогенные аэрозоли VI. 7–10 октября 2008г.». – СПб., 2009. – С. 208–215.
- [7] Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 179 с.
- [8] Третьяков Ю.М. Структура воды и теплофизические параметры. – Ижевск: Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», 2006. – 114 с.
- [9] Шукарев С.А. Неорганическая химия. Т. 2. – М.: Высш. шк., 1974. – 382 с.