

Напечатано в : Г.Г.Маленков, Т.Н. Лакомкина. Вода: свойства и структура. Особенности составления и экспертизы заявок на изобретения. Москва ИНИЦ Роспатента 2005, стр. 13-44.

Вода. Свойства и структура.

Г.Г.Маленков

И вправду чуден был язык воды,
Рассказ какой-то про одно и то же,
На свет звезды, на беглый блеск слюды,
На предсказание беды похожий.

Арсений Тарковский

Вода является исключительно важным и интересным веществом. Её роль во Вселенной, в том числе на Земле и в жизни человека огромна. Без воды невозможна жизнь, по крайней мере, в той форме, как она существует на Земле. Благодаря большой теплоёмкости и высоким значениям теплот плавления и кипения воды климат на Земле достаточно мягкий, без резких колебаний температуры. Вода является средой и основным компонентом большинства процессов, происходящих в живой и неживой природе и многих технологических процессов. Поэтому неудивительно, что вода всегда привлекала людей – учёных, художников, поэтов, философов, людей разных профессий и образа мысли. Воде, как объекту научных исследований, посвящено много тысяч работ. Даже просто перечислить их невозможно. Сведения о воде и системах, содержащих воду, накопившиеся к началу последней четверти XX века, обобщены в многотомном компендиуме, опубликованном под редакцией Ф.Фрэнкса [1]. На русский язык переведен только один (седьмой), но очень интересный том, посвященный воде при низких температурах. В 1985 году Фрэнкс начал издавать новый многотомник о воде [3]. Но постараемся, всё-таки, подвести основные итоги этих исследований.

Краткая история научного изучения воды.

Во второй половине XVIII века было установлено, что вода – не простое вещество, а состоит из двух элементов – водорода и кислорода. Окончательно это было доказано в 1783 году А.Лавуазье. Но то, что эти элементы входят в воду в отношении 2:1, стало известно значительно позднее, уже в 19 веке. В течение 19 века были открыты и многие необычные свойства воды. Оказалось, например, что ее плотность растет при нагревании и достигает максимума при температуре около 4°C. О том, что плотность воды больше плотности льда человеку было известно испокон веков. В 1892 году Рентгеном была

предложена первая научная модель строения воды, объясняющая известные к тому времени необычные свойства воды. К концу XIX века уже знали, что не только объём, но и сжимаемость воды уменьшается с ростом температуры (и достигает минимума при температуре около 40°C). Знали также, что вязкость воды уменьшается, а коэффициент теплового расширения растёт с повышением давления. Для объяснения этих необычных свойств Рентген предложил свою модель двух состояний ([4], см. также [5]). Он предположил, что вода представляет смесь частиц двух видов, различающихся зависимостью своих свойств от температуры и давления. Следующей важной вехой в развитии идей о том, как устроена жидкая вода, было работа Бернала и Фаулера [6]. К 1933 году уже была известна структура льда и было введено в науку представление о водородных связях (интересно, что термин «водородная связь» в статье Бернала и Фаулера не употребляется). Согласно [6] жидкая вода представляет собою трехмерную сетку связанных друг с другом молекул, подобную существующей в кристаллическом льде (рис.1). Для объяснения того, что плотность воды выше плотности льда, Бернал и Фаулер приводили следующую аналогию. Атомы кислорода расположены во льду так же, как атомы кремния в модификации кремнезема тридимите. Но существует и более плотная модификация кремнезема – кварц. В обеих модификациях у каждого атома кремния имеется четыре ближайших атома кремния, расположенных по вершинам почти правильного тетраэдра. Почему бы не предположить, что при плавлении воды происходит изменение структуры, подобное тому, которое сопровождает превращение тридимита в кварц? Причем при низких температурах сохраняется небольшая доля тридимитоподобной структуры, резко уменьшающаяся при нагревании. Это объясняет наличие максимума плотности при 4°C. Представление о воде, как трехмерной сетке искривленных водородных связей оказалось исключительно плодотворной и разделяется в настоящее время всеми здравомыслящими исследователями, занимающимися водой. В 1946 году О.Я.Самойлов предположил, что увеличение плотности при плавлении связано не с искривлением водородных связей, а с «проваливанием» молекул в полости, существующие в структуре льда (см. [7]). Идея Самойлова положила начало серии клатратных моделей – изящного, но тупикового направления в изучении структуры воды.

Несмотря на то, что в 50-60-е годы XX века уже имелось много доказательств существования в воде непрерывной сетки, преобладающей картиной строения воды в то время была такая: льдоподобные «айсберги», плавающие в «море» не связанных друг с другом молекул. Окончательно похоронили эти представления работы Стэнли и соавторов [8]. В них было показано, что такая картина топологически невозможна. Согласно теории перколяции непрерывная сетка существует, если среднее число связей на узел превышает

критическую величину, называемую порогом перколяции. Этот порог слабо зависит от конкретной топологии сетки и для трехмерного пространства составляет 1,6 – 1,7. Так как согласно самым низким оценкам число связей на молекулу воды по крайней мере вдвое превышает порог перколяции, никаких изолированных айсбергов или кластеров не может существовать. Подробный анализ развития представлений о строении жидкой воды, классификацию и критику предложенных моделей см. в обзорной статье автора [9]. Кратко точка зрения автора изложена в сравнительно недавних публикациях [10,11]. Статья [10] посвящена юбилею Стэнли, статья [11] – памяти О.Я.Самойлова.

Итак, согласно современным представлениям, жидкая вода – непрерывная трехмерная сетка из молекул, соединенных водородными связями. Вода – не единственная жидкость, в которой молекулы образуют такую сетку. Согласно М.Н.Родниковой существует особый класс таких жидкостей [12], к которым относятся, в частности, глицерин, этиленгликоль, этилендиамин. Но свойства воды уникальны. Одной из интереснейших особенностей воды является исключительный полиморфизм конденсированных фаз воды.

Полиморфизм воды.

Известно 13 кристаллических модификаций льда. Их принято обозначать римскими цифрами. Причем две формы, существующие при атмосферном давлении, обозначают одной цифрой I, добавляя буквы *h* и *c* для гексагонального и кубического льдов соответственно. Остальные модификации льда образуются при повышенном давлении. Кристаллы всех модификаций, кроме льда X, содержат молекулы H₂O, соединенные водородными связями в трехмерную сетку. Во льдах Ih, Ic, II, III, IX, XI и XII эта сетка эта сетка простая. Структура льдов VI, VII и VIII содержит две идентичные сетки, вставленные одна в другую. Между молекулами, относящимися к разным сеткам, водородных связей нет. Во льдах IV и V молекулы образуют единую сетку, но эта сетка самопересекающаяся, система водородных связей образует трехмерный узел. Во всех модификациях льда, кроме льда X, каждая молекула участвует в четырех водородных связях: в двух в качестве донора и в двух в качестве акцептора протонов. Сетки водородных связей (называемые также каркасами) во льдах Ih, Ic, II, III, IV, V, VI и XII протоннеупорядочены, т.е. в среднем атомы водорода занимают одно из четырех положений вблизи атома кислорода с вероятностью 1/2. (лед V частично протонупорядочен). Льды IX, VIII и XI являются протонупорядоченными вариантами льдов Ih, III и VII. Льды Ic, IV, IX и XII, по-видимому, метастабильны, т.е. не являются термодинамически стабильными фазами ни при каких значениях температуры и давления.

Структура некоторых модификация льда иллюстрируется на рисунках 1-6. Каркасы льдов Ih, Ic и II содержат пустоты, способные вмещать маленькие молекулы, такие как молекулы водорода и атомы гелия и неона. Самые мелкие пустоты во льду Ic, самые крупные – во льду II. Способность водных сеток вмещать небольшие молекулы была использована при разработке так называемых клатратных моделей воды (см. следующий раздел), имеющих в настоящее время только исторический интерес.

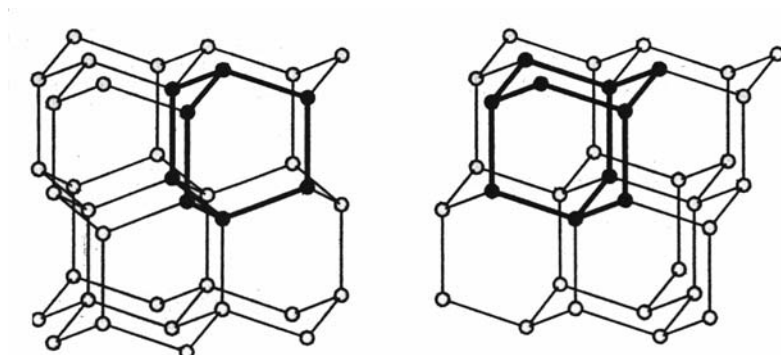


Рис 1. Сетки водородных связей во льду Ih (слева) и льда Ic (справа). Показаны центры атомов кислорода и водородные связи. Черным выделены обрамления одной из пустот в каждом каркасе.

Подробные сведения о структурах, свойствах и условиях образования различных модификаций льда можно найти в нашей обзорной статье [13]. Температура плавления льда VII прослежена до давления 18 ГПа(180 кб), когда она достигает 720°C, что намного выше критической температуры (374°C). Таким образом, при таких высоких давлениях лед плавится непосредственно в закритический флюид.

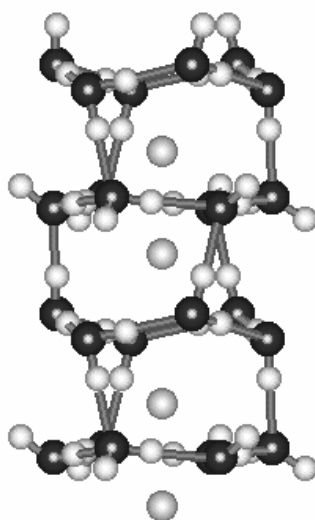


Рис. 2. Фрагмент структуры льда II. Серые шары – атомы гелия или неона, которые могут внедряться в пустоты водного каркаса.

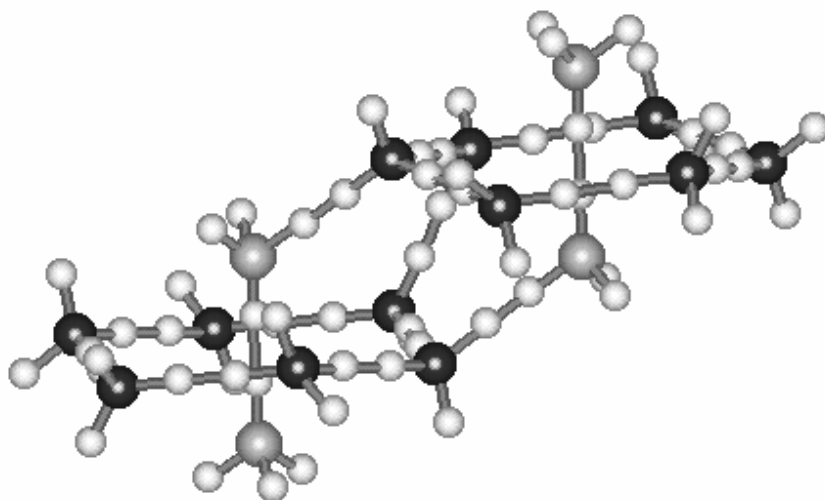
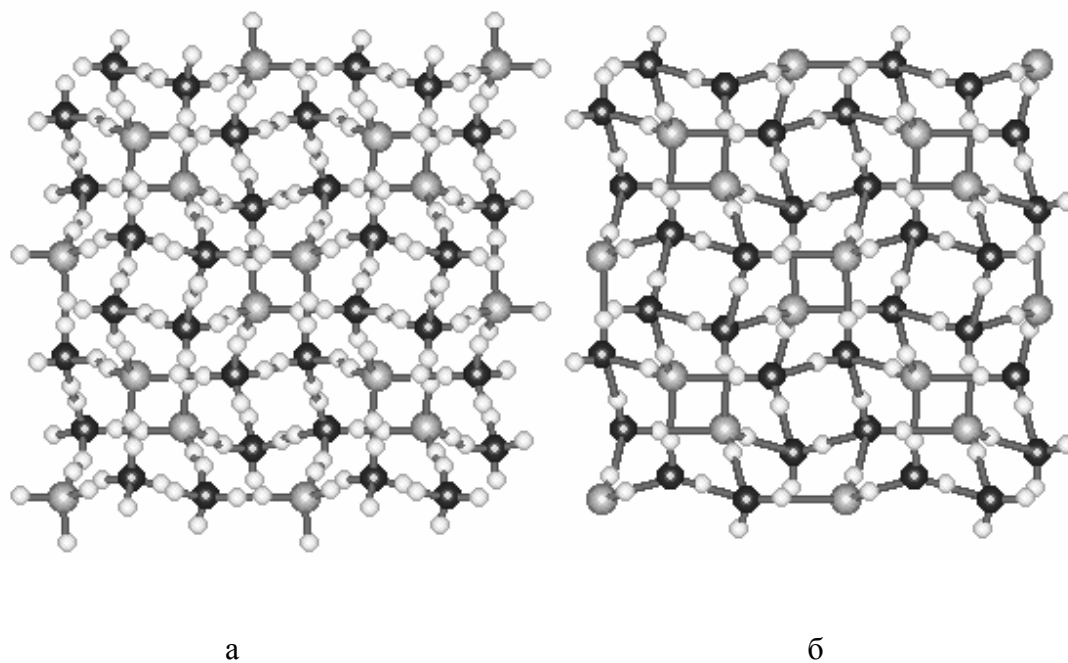


Рис 3. Фрагмент структуры льда IV. Черными и серыми шарами показаны атомы кислорода, занимающие разные кристаллографические положения. «Серые» молекулы соединены водородными связями, «протыкающими» шестичленные кольца, образованные «черными» молекулами. Вся система водородных связей представляет собою трехмерную самозацепленную (заузленную) сетку.



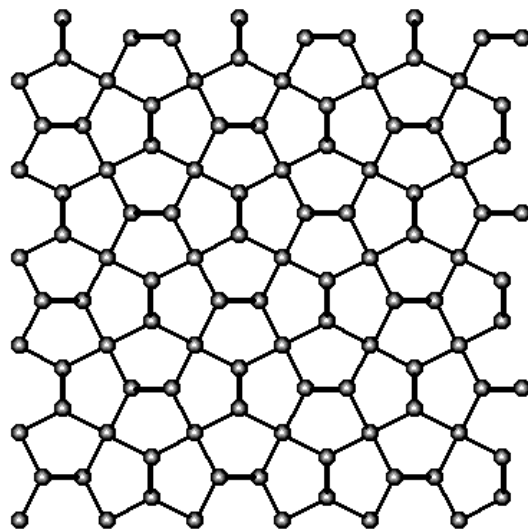


Рис.4. Структура льда III (а) и его протоноупорядоченной формы льда IX (б). Атомы кислорода, занимающие кристаллографически неэквивалентные положения, показаны разными оттенками серого.

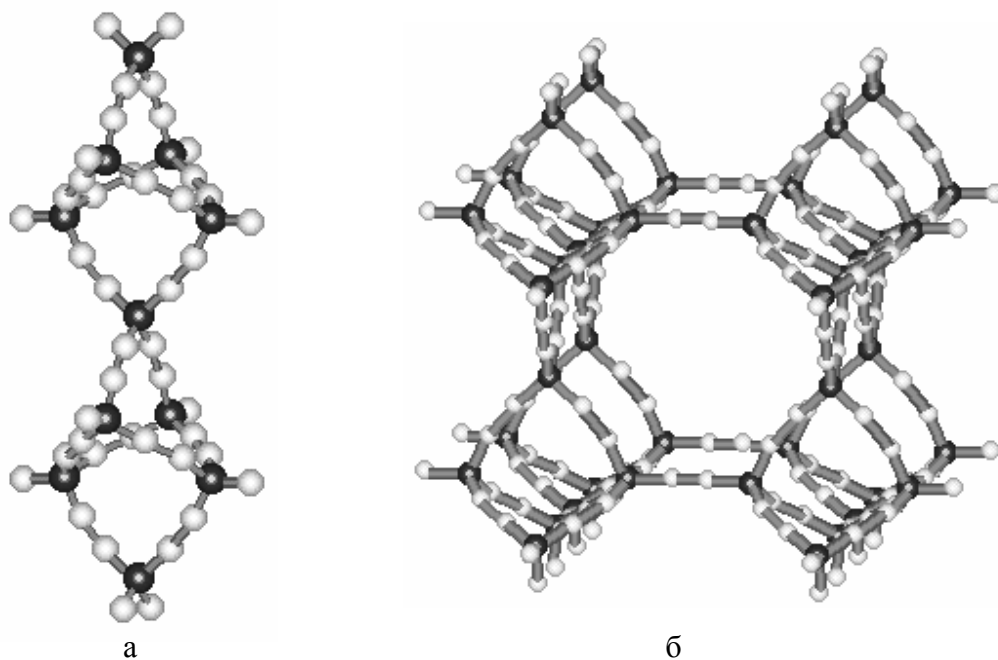


Рис.5. Фрагменты структуры льда VI. а – характерный элемент структуры – цепочка из молекул воды. б – объединение таких цепочек в трехмерный каркас. Во льду VI два таких каркаса вставлены один в другой. Рис.6. Сетка водородных связей во льду XII. Вид вдоль оси четвертого порядка. Показаны атомы кислорода и водородные связи.

Известно также несколько аморфных модификаций льда, что также является необычным свойством воды, отличающих ее от большинства других веществ. О них речь пойдет в разделе о переохлажденной и аморфной воде.

Структура жидкой воды.

Дифракционные методы, рентгенография и нейтронография, позволившие очень подробно изучить структуру кристаллов, в том числе и модификаций льда, дают весьма скудную информацию о структуре жидкостей. Основным результатом применения этих методов – маловыразительные функции радиального распределения. Рентгенография позволяет получить функции распределения $g_{OO}(r)$, т.е. вероятность встретить то или иное расстояние между атомами кислорода. Используя дифракцию нейтронов и изучая растворы легкой и тяжелой воды, можно получить функции $g_{OH}(r)$ и $g_{HH}(r)$. Начиная с 30-х годов XX века, было выполнено огромное число дифракционных исследований жидкой воды. Для ознакомления с современным состоянием проблемы можно рекомендовать сравнительно недавние обзорные статьи [14,15]. На функции $g_{OO}(r)$, имеются максимумы при $\sim 2,8$ и $\sim 4,5$ Å. Положение первого максимума близко к средней длине водородной связи, а площадь под ним говорит о том, каждая молекула окружена приблизительно четырьмя молекулами воды. Положение второго максимума соответствует расстоянию между молекулами, образующими ребра тетраэдра вокруг центральной молекулы.

Неоднократно высказывались предположения, что в жидкой воде структура сетки водородных связей похожа на структуру той или иной модификации льда. Это мало вероятно, так как жидкости, в отличие от кристаллов, не обладают периодичностью. Можно сконструировать бесчисленное множество различных непериодических фрагментов, молекулы в которых имеют по четыре ближайших соседа, расположенных приблизительно по вершинам тетраэдра, но чья структура не будет соответствовать структурам известных модификаций льда. Энергии взаимодействия молекул в таких фрагментах, как показали многочисленные расчеты, будут близки друг к другу. Согласно законам статистической физики, вероятность той или иной конфигурации пропорциональна больцмановскому фактору $e^{(-E/kT)}$, где E – энергия этой конфигурации, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Распределенные таким образом конфигурации образуют канонический ансамбль Гиббса. Существует реализуемая на компьютере процедура, позволяющая получать такой ансамбль, называемая процедурой Метрополиса. Метод, использующий эту процедуру, относится к так называемым методам Монте-Карло. Краткое описание этих методов и результатов их применения к изучению жидкой воды можно найти в работе [5]. Желаящим получить более подробную

информацию о Методах Монте-Карло и их применении для компьютерного моделирования молекулярных систем, можно рекомендовать книгу [16]. Уже в одной из первых работ [17], в которых метод Монте-Карло был применен для исследования структуры воды, квазикристаллические модели (слегка искаженный кубический лед Ic, гексагональный лед Ih с частично заполненными пустотами – модель Самойлова) были использованы в качестве начальных конфигураций. Энергии этих конфигураций были достаточно низкими, т.е. они относились к вполне вероятным. Применение процедуры Метрополиса позволило получить большие (несколько десятков тысяч) наборы структур, топология сеток водородных связей в которых сильно отличалась от исходных, но чьи энергии также были довольно низкими. Как показал анализ структур [18,19], генерируемых в процессе моделирования воды методом Монте-Карло, в воде существует сетка водородных связей. Молекулы могут образовывать замкнутые циклы, состоящие из четырех, пяти, шести, семи и восьми звеньев. Циклы, содержащие три молекулы и более восьми молекул, встречаются редко. Были построены функции радиального распределения расстояний между циклами водородных связей. Авторы делают вывод: «в сетке водородных связей жидкой воды присутствуют все теоретически возможные типы ассоциатов циклов, отсутствует явное доминирование одних над другими, и нельзя выделить протяженные фрагменты, характерные для кристаллических модификаций льда и кристаллогидратов» ([19], стр. 848).

Метод Монте-Карло не позволяет получать информацию о движении молекул, а только об их взаимном расположении и энергии взаимодействия. Существует и другой способ компьютерного моделирования молекулярных систем – метод молекулярной динамики (см., например, [20]). Используя этот метод можно получить такую же информацию о структуре, как и в случае метода Монте-Карло (т.е. списки координат всех атомов многих сотен тысяч конфигураций исследуемой системы), но и сведения о динамике системы (т.е. о зависимости координат от времени). Разговор о динамике пойдет в следующих разделах. Здесь же упомянем об одном свойстве сетки водородных связей, выявленных, в частности, при моделировании ее динамики – о ее структурной неоднородности. Уже сравнительно давно при молекулярно-динамическом моделировании воды было обнаружено, что вода неоднородна по своей плотности (см., например, [21]). В работе [19] говорится о том, что молекулы, участвующие в сильных водородных связях и обладающие более низкой, чем в среднем, потенциальной энергией объединяются в кластеры, имеющие, в основном, цепочечную структуру. При этом подчеркивается, что структура этих кластеров существенно отличается от льдоподобной. Неоднородность сетки водородных связей в воде была подробно исследована нами

методом молекулярной динамики [10,11,22]. Изучалось распределение в пространстве молекул, обладающих близкими значениями параметров, характеризующих их локальное окружение. В качестве таких параметров использовались: индекс тетраэдричности T , объем многогранника Вороного, построенного вокруг атома кислорода (ОМВ) и энергия взаимодействия молекулы воды со всеми остальными (потенциальная энергия $E_{\text{пот}}$).

Индекс тетраэдричности рассчитывался по формуле $T = \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} (l_i - l_j)^2 / 15 \langle l^2 \rangle$, где l_i и l_j – длина ребер тетраэдра, в вершинах которого находятся атомы кислорода четырех молекул, ближайших к данной молекуле воды; $\langle l^2 \rangle$ – средняя длина этих ребер. Величина T характеризует степень отклонения окружения молекулы от регулярного тетраэдрического. Если $T=0$, то тетраэдр правильный, как в идеальной структуре льдов Ih и Ic. Чем больше T , тем менее регулярно окружение молекулы. ОМВ (определение многогранника Вороного и об использовании этого понятия для описания структуры некристаллических объектов см. [23]) характеризует локальную плотность. Чем больше ОМВ, тем менее плотно расположены молекулы вокруг данной молекулы. Образно говоря, величина, обратная ОМВ, характеризует «плотность» одной молекулы. Средняя величина ОМВ равна объему, приходящемуся на одну молекулу ($\sim 30 \text{ \AA}^3$ для воды при нормальных условиях). Структурная неоднородность исследовалась разными способами. Например, можно выбрать некоторое количество молекул с самыми маленькими и с самыми большими значениями параметров, характеризующих локальное окружение и посмотреть на их размещение в пространстве. На рис.7 показано такое размещение для молекул воды с низкими (плотные участки, слева) и с высокими значениями ОМВ («рыхлые» участки, справа) в сильно переохлажденной воде. Видно, что молекулы с низкими и высокими значениями параметров группируются в разветвленные кластеры («ветви» толщиной порядка нанометра), пронизывающие весь объем моделируемой системы. Можно разбить все молекулы на два равные класса с низкими и высокими значениями параметров, окрасить их в разные цвета и изобразить на одном рисунке (рис.8). В этом случае тоже заметна группировка молекул с низкими (или высокими) значениями параметров. Необходимо отметить, что корреляция между значениями T , ОМВ и $E_{\text{пот}}$ очень слабая [11]. Поэтому узоры, образуемые молекулами, окрашенными с использованием разных параметров, сильно отличаются друг от друга. На рис.8 показано также пространственное распределение молекул, различающихся типом координации. Мы обозначаем молекулы, в зависимости от числа и характера водородных связей, в которых они участвуют, символами $A_n D_m$. Здесь n означает, в скольких связях молекула участвует в качестве акцептора, а m – в качестве донора. Во всех модификациях



Рис.7. Неоднородность распределения в пространстве молекул с малыми (слева) и большими (справа) значениями объёмов многогранников Вороного. Сильно переохлаждённая сжатая вода (модель аморфного льда высокой плотности). $T=102\text{ K}$, $d=1,17\text{ г/см}^3$. 576 молекул в независимой ячейке. Слева: $OMB < 24,5\text{ \AA}^3$ (212 молекул, 37%); справа: $OMB > 26\text{ \AA}^3$ (217 молекул, 38%).

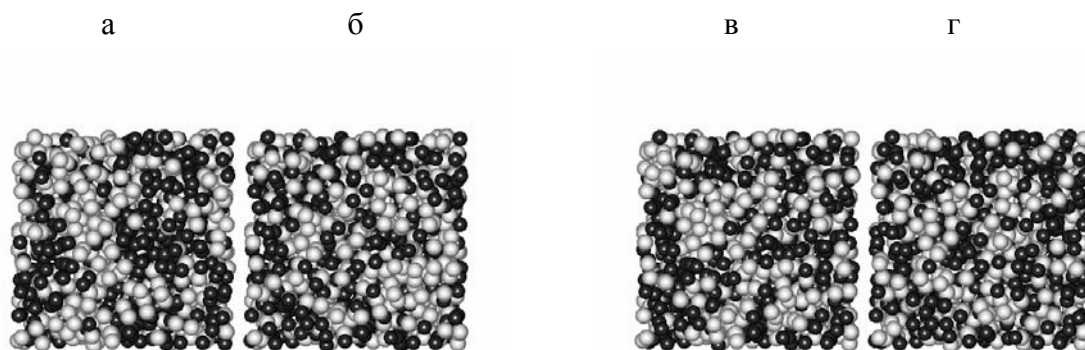


Рис.8. Размещение в пространстве молекул с малыми (черные шарики) и большими (серые шарики) значениями OMB (а), T (б) и $E_{пот}$ (в); 50% молекул с малыми и 50% молекул с большими значениями параметров показаны разными цветами. г – чёрным цветом показаны молекулы с координацией A_2D_2 , серым – остальные молекулы. Все рисунки относятся к одной и той же конфигурации – 768 молекул в независимой ячейке, $d=0,999\text{ г/см}^3$, $T=297\text{ K}$.

льда (кроме льда X) молекулы участвуют в двух связях как доноры и в двух – как акцепторы, т.е. их тип координации A_2D_2 . Согласно нашим расчетам, при комнатной температуре и плотности около единицы, таких молекул примерно половина. Как видно на рис.8г, такие молекулы тоже имеют склонность группироваться друг с другом.

Итак, вода представляет собою непрерывную трехмерную сетку из молекул, соединенных водородными связями. Причем по своей топологии эта сетка не похожа на сетки, существующие в известных модификациях льда. Хотя, конечно, отдельные **маленькие** фрагменты водной сетки могут походить на фрагменты структур этих

модификаций. В скольких связях в среднем участвует молекула? Как уже говорилось, что, согласно теории перколяции, для того, чтобы такая сетка существовала, достаточно, чтобы в молекула в среднем участвует не менее, чем в 1,7 связях. В 80-годы возобладала точка зрения, что практически все протоны в воде при сравнительно невысоких температурах (ниже температуры кипения при атмосферном давлении, т.е. 100°C) участвуют в водородных связях. Наиболее убедительную информацию об этом дает анализ колебательных спектров (инфракрасных и комбинационного рассеяния) в области валентных колебаний связи О-Н (частоты около 3500 см⁻¹) [24,25]. Большая ширина этой полосы свидетельствует о широком распределении водородных связей по энергии, так как частота колебания зависит от этой энергии. Согласно нашим расчетам, менее 10 % протонов не участвует ни в одной связи, но зато примерно столько же участвует в более, чем в одной связи, т.е. в так называемых би- и трифуркатных связях. Преимущественно, конечно в бифуркатных. Так называют конфигурации, в которых протон находится примерно на равном и достаточно близком (чтобы говорить о водородной связи) расстоянии от атомов кислорода двух молекул воды. Такие конфигурации иногда встречаются в структурах кристаллов. О методах поисков водородных связей в получаемых при компьютерном моделировании конфигурациях и о бифуркатных связях см. [26]. В среднем согласно нашим расчетам при комнатной температуре и нормальном давлении молекула воды образует 4,2 связи. Молекул, не участвующих ни в одной связи менее 0,1 %. Необходимо подчеркнуть, что вопрос о том, во скольких связях участвуют в среднем молекулы воды, нельзя считать окончательно решенным. Самая, пожалуй, низкая оценка приводится в [27]. В этой работе используются новый метод – поглощение рентгеновых лучей, испускаемых атомами кислорода на границе К-полосы. Авторы считают, что их эксперименты говорят о том, что молекулы воды участвуют в 2,5-2,8 связях. При этом они оговариваются, что это грубая оценка, и сам метод нуждается в усовершенствовании. Но даже такая низкая оценка заметно превышает порог перколяции.

Переохлажденная вода и аморфные льды

Одним из наиболее замечательных и удивительных свойств воды является ее способность сильно переохлаждаться и полиморфизм в аморфном состоянии. История вопроса и состояние проблемы на начало 80-х годов обсуждается в первой главе книги [2], написанной Энджеллом. Предварительные итоги в период, пожалуй, наиболее бурных дискуссий по этим вопросам, были подведены в широко известной статье Мишимы и Стэнли [27]. Проблемам необычных фазовых превращений воды при низких температурах была посвящена значительная часть конференции, одним из организаторов которой был

Стэнли. Конференция проходила в России на теплоходе в верхнем течении Волги в мае 2001 года. Ее материалы опубликованы в [28]. Современное состояние вопроса прекрасно изложено в обзорной статье Дебенедетти [29].

Вода является жидкостью, способной подвергаться очень глубокому переохлаждению. Об этом стало известно уже в начале XIX века. В 1819 году было измерено давление пара воды до температуры -19°C . В 40-е годы эти измерения были доведены до -34°C . Согласно современным данным, воду при атмосферном давлении можно переохлаждать до -42°C (231 K, плотность ее при этом $0,96 \text{ г/см}^3$). Это так называемая температура гомогенной кристаллизации T_H . Эта температура резко снижается с ростом давления и достигает минимума при 2 кб ($T_H = -92^{\circ}\text{C}$, или 180 K). Дальнейшее увеличение давления приводит к росту T_H . Интересно, что при этом же давлении достигается минимума и температура плавления льда. Тройная точка лед Ih – лед III – жидкая вода наблюдается при температуре -22°C и давлении 2,2 кб. Лед III, в отличие от льда I, плавится, как нормальная жидкость, не с сокращением, а с увеличением объема. Дальнейший рост давления приводит к росту температур плавления льда III и других модификаций льда. Можно продолжить, однако, кривую плавления льда Ih в за пределы упомянутой тройной точки в область более низких температур и давлений. Тогда окажется, что при давлении 10 кб такой гипотетический, не испытывающий превращений в другие льды лед Ih, должен плавиться при температуре около 80 K. В 1984 году Мишима и соавторы провели именно такой эксперимент, т.е сжимали обычный лед при 77 K. [31]. Когда давление достигло 10 кб, произошло резкое сокращение объема и образовалась твердая аморфная фаза с плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$. При снятии давления скачка объема не наблюдалось, объем постепенно возрастал и плотность аморфного льда достигла $1,17 \text{ г/см}^3$ при атмосферном давлении. К этому времени уже были известны и другие формы аморфного льда. Ссылки на оригинальные работы можно найти [2,27,29]. Мы приводим ссылки только на некоторые, наиболее важные из них. В 1935 году Бёртон и соавторы, быстро осаждая водяной пар на достаточно охлажденную (в оригинальной статье говорилось о температуре ниже -110°C) подложку, получили рентгеноаморфную фазу, при нагревании превращающуюся в кубический лед Ic. С тех пор этот опыт многократно повторялся в разных вариантах. Сейчас известно, что полученный таким образом материал имеет плотность $0,94 \text{ г/см}^3$, теплоемкость (при 124 K) $19,8 \text{ Дж/моль}$ и при температурах 130-140 K превращается в лед Ic (энтальпия превращения $\sim 1,7 \text{ кДж/моль}$) [29]. В 1976 году Нартен и соавторы, осаждая водяной пар на очень сильно (ниже 10 K) охлажденную подложку, получили аморфный лед с плотностью около $1,1 \text{ г/см}^3$, нейтронограмма которого заметно отличалась от полученной при более высоких

температурах (см. [2]). Так что Мишима и соавторы [31] получили в 1984 году уже третью форму аморфного льда. В 1985 году эта же группа авторов при температуре 77 К подвергли давлению классический аморфный лед, полученный методом Бёртона и др. [32]. В интервале давлений 5-6 кб происходит довольно резкое падение объема и образуется материал, очень похожий на возникающий при сдавливании льда Ih до давления 10 кб. Плотность этого материала при 6 кб $1,26 \text{ г/см}^3$. Снятие давления в этом случае также не сопровождается скачками объема и становится равной $1,19 \text{ г/см}^3$ при атмосферном давлении. Открытие превращения одной аморфной фазы в другую, выглядящего как фазовый переход первого рода (правда, монотропный, т.е. происходящий в одном направлении), вызвало огромный энтузиазм в научном сообществе. Более плотную форму аморфного льда назвали аморфным льдом высокой плотности (АЛВП), соответственно, менее плотную – аморфным льдом низкой плотности (АЛНП). Кстати, переход АЛВП все же переходит в АЛНП, но при изменении не давления, а температуры – при нагревании. При атмосферном давлении превращение происходит в интервале температур 130 – 140 К. Дальнейшее нагревание образцов приводит к появлению кубического льда Ic, а затем и гексагонального льда Ih. Кинетика этих превращений и температуры, при которых появляется та или иная фаза зависят от скорости нагревания, размера образца и т.д. Упомянутый энтузиазм проявлялся не только в бурных дискуссиях, но и в появлении большого количества экспериментальных работ. Изучались взаимные превращения различных кристаллических и аморфных льдов друг в друга при разных температурах и давлениях. В ходе этих экспериментов была получена еще одна, сверхплотная форма аморфного льда [33]. Ее плотность при атмосферном давлении $1,25 \text{ г/см}^3$. Образуется она при нагревании АЛВП при постоянном высоком давлении 1,1 ГПа от температуры 77 К до 165 К. Стало ясно, что форм аморфного льда может быть еще больше [34]. Удалось получить и аморфную твердую воду быстрым замораживанием очень маленьких капелек.

Наиболее важным результатом всей этой деятельности было появление гипотезы о существовании низкотемпературной критической точки и возможности расслоения сверхпереохлажденной воды на две фазы. Логика рассуждений была такой. Если существуют, по-крайней мере, две формы аморфного льда, различающиеся по плотности и структуре, то каждая из них при плавлении должна давать свою форму жидкой воды, между которыми, как и между соответствующими аморфными льдами должен происходить фазовый переход первого рода. Поскольку при высоких температурах никакого расслоения в воде не происходит, то при низких температурах в области сильно переохлажденной воды должна существовать верхняя критическая точка выше которой по

температуре две жидкие фазы не могут сосуществовать. Мне известны две оценки координат этой точки: Понятовского и др.[35] – $T_c=225$ К, $P_c=0.33$ кб и Мишимы [36] - $T_c=230$ К, $P_c=0.174$ кб. Наблюдать эти явления крайне затруднительно. Значения критической температуры лежат вблизи T_H , ниже которой жидкая фаза существовать не может, а происходит спонтанная кристаллизация. Подойти к области гипотетического расслаивания снизу также очень трудно, так как аморфные фазы кристаллизуются при температурах около 130-140 К. Так что в той области, в которой можно ожидать сосуществование двух метастабильных жидкостей, в эксперименте получаются кристаллические фазы. Было выполнено огромное количество остроумных экспериментов. Некоторые из них можно рассматривать, как свидетельства о том что в этой «ничейной земле» (“no man’s land” [27]) между 130 и 230 К (те же 100 градусов, что и область существования стабильной жидкой фазы при атмосферном давлении) может существовать очень вязкая жидкость. Но вопрос окончательно не решен, хотя на схеме, приведенной в [27] ей отведен температурный интервал 130-150 К. О возможности существования жидкой фазы в этом температурном интервале говорится во многих работах. Приведу ссылку только на работы [37,38], вышедшие после статьи Мишимы и Стэнли [27]. Тем, кого интересуют детали обсуждения этой проблемы и мнение авторитетного специалиста, советую ознакомиться с обзором Дебенедетти [28]. Во всяком случае, коэффициент самодиффузии этой «очень вязкой жидкости» составляет 10^{-15} - 10^{-12} см²/с (у воды при комнатной температуре - $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с) так что это вещество трудно назвать жидкостью. В публикации [37] авторы говорят о жидкости, в [38] речь идет об аморфном льде. Зависимость коэффициента самодиффузии от температуры на всем интервале температур от 150 К до температуры кипения 373 К может быть описана единой формулой Фогель-Фольхера-Таммана [37,38].

$$D=D_0 \exp[-(E/(T-T_0))] \quad (1)$$

Параметры уравнения приводятся в подписи под рис. 9.

Отметим, что впервые идея о том, что поведение переохлажденной воды напоминает поведение вещества вблизи критической точки, была высказана Анисимовым, Воронелем и др. в 1972 году [39]. Они обратили внимание на то, зависимость многих динамических свойств переохлажденной воды от температуры описывается уравнением

$$y=y_0[(T-T_s)/T_s]^{-\gamma}. \quad (2)$$

Эта идея была развита Энджеллом (см. его статью в [2]), использовавшего более полные и более новые экспериментальные данные, чем авторы работы [37]. Энджелл показал, величина T_s для описания температурной зависимости таких свойств воды, как коэффициент самодиффузии, вязкость, время диэлектрической релаксации, время

протонной магнитной релаксации (подробнее об этих свойствах см. в следующем разделе), равна 228 К. Т.е. эта температура очень близка как к температуре гомогенной кристаллизации T_H , так и к гипотетической второй критической температуре воды T_c . В то время как величина T_0 в формуле (1) близка температуре стеклования воды T_g . Это гипотетическая температура перехода воды в стеклообразное состояние. Многие вязкие жидкости, такие как глицерин и его водные растворы, некоторые спирты при охлаждении не кристаллизуются, а переходят в стеклообразное состояние. Стекла при нагревании не плавятся при определенной температуре, как кристаллы, а постепенно размягчаются. Энджелл [2] определил T_g для воды, экстраполируя температуры стеклования водных растворов к нулевой концентрации. Эта величина оказалась близкой к температуре, при которой начинается кристаллизация аморфных льдов. Таким образом, вода, хотя и очень сильно переохлаждается, но не стеклится, так как ее вязкость при температуре спонтанной гомогенной кристаллизации остается еще очень низкой. Полученные путем различных ухищрений аморфные формы твердой воды при нагревании не размягчаются, а превращаются в кристаллические модификации. Известно несколько форм аморфного льда, различающихся плотностью и способных превращаться друг в друга.

Динамика жидкой воды.

Рассматривая весь комплекс данных о жидкой воде, нельзя не прийти к выводу, что в ней существует непрерывная трехмерная сетка водородных связей. Сразу возникает вопрос: почему вода такая текучая жидкость, если все ее молекулы участвуют в образовании такой сетки? Ответ ясен: потому, что водородные связи существуют не долго, молекулы очень часто меняют своих соседей. Подвижность молекул характеризуется многими параметрами. Начнем с коэффициента самодиффузии. Молекулы в жидкости движутся таким образом, что если следить за квадратом смещения молекул в течение достаточно длительного времени, средний квадрат их смещения окажется пропорциональным времени:

$$\langle r^2 \rangle = Kt$$

Коэффициент пропорциональности K , деленный на шесть, называется коэффициентом самодиффузии:

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt$$

Величину D можно определять разными способами. Можно, например, изучать диффузию изотопно меченых молекул воды ($^2\text{H}_2\text{O}$, $^3\text{H}_2\text{O}$, H_2O^{18}). Самым надежным методом считается метод ЯМР (спиновое эхо, см., например [40]). Менее точный, более косвенный, требующий использовать те или иные модели и допущения, метод

квазиупругого рассеяния нейтронов [41]. Все эти методы дают одинаковые результаты, независимо от того, диффузия какого

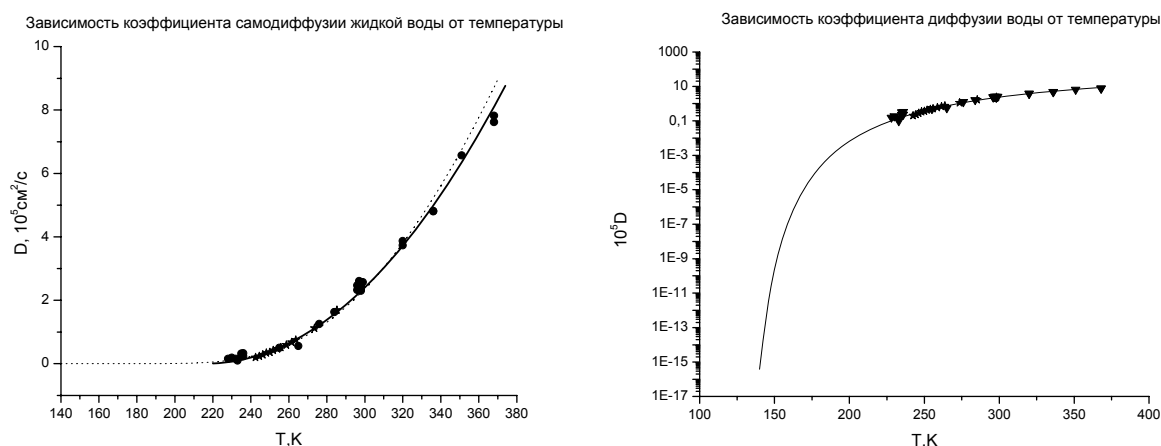


Рис.9. Зависимость коэффициента самодиффузии воды от температура. Слева – по оси ординат линейная шкала. Сплошная линия – расчет по формуле (2) с параметрами $T_s=215$ K, $y_0=1,635 \cdot 10^{-4}$ см²/с, $\gamma=2,063$ [42]. Экспериментальные данные на неё ложатся с точностью менее 1%. Звездочки – экспериментальные данные для низких температур [2]. Черные кружки – наши расчеты методом молекулярной динамики. Пунктирная линия – расчет по уравнению (1) с параметрами $D_0=2,8 \cdot 10^{-3}$, $E=863$, $T_0=119$ K [38]. Справа – по оси ординат логарифмическая шкала. Сплошная линия – расчет по уравнению (1). Экспериментальные данные для сверхнизких (150-160 K) температур ложатся на нее с высокой точностью [38].

атома, кислорода или водорода, изучается. В работе [42] приведены наиболее надежные данные для коэффициентов самодиффузии молекул воды при атмосферном давлении для интервала температур 0-100°C, определенные методом ЯМР на ядрах ¹H. Авторы сравнивают их с результатами измерений при помощи меченых атомов и предлагают в качестве эталонных. Хотя эти данные относятся к нормальной, не переохлажденной воде, они хорошо аппроксимируются формулой (2) с параметрами, приведенными в подписи под рисунком. Расхождение измеренных и рассчитанных по формуле величин менее одного процента. На кривую, рассчитанную по этой формуле, хорошо ложатся и величины коэффициентов самодиффузии для переохлажденной воды, приведенные в [2]. Формула (1) тоже неплохо описывает температурную зависимость величин D. На рисунке 9 показана зависимость логарифмов D от температуры в более широком температурном интервале. Пунктиром (рис. 9 слева) показана зависимость D(t), рассчитанная по формуле (1) с параметрами, приведенными в статье Смита и др [38]. Экспериментальные данные для температур 150-160 K не показаны (рис.9, справа), так как их численные значения в [38] не приведены. На рисунке 9 из статьи [38] видно, что эти данные хорошо ложатся на кривую, рассчитанную по формуле (1).

На рис. 9 поставлены также точки, соответствующими значениям D , полученным нами в ходе моделирования динамики воды. Эти значения относятся к воде при данной температуре и обладающей плотностью, соответствующей экспериментальной. При

Зависимость среднего квадрата смещения центра тяжести молекул воды от времени

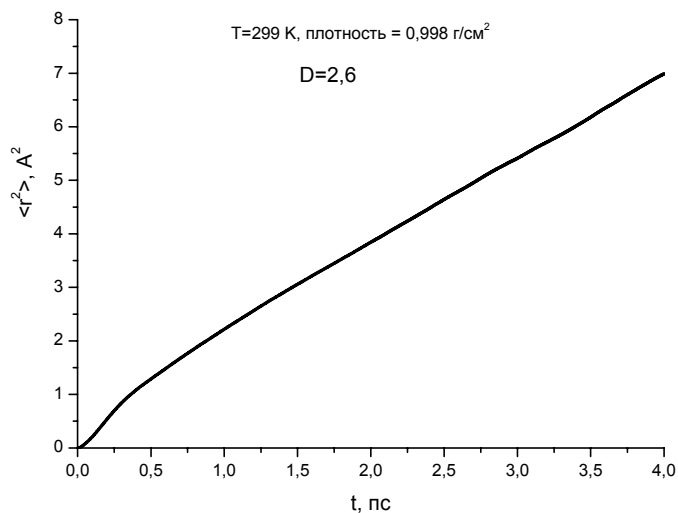


Рис. 10. Зависимость среднего квадрата смещения центров тяжести молекул воды от времени, полученная методом молекулярной динамики. Величина D приведена в 10^{-5} $\text{см}^2/\text{с}$. Условия проведения численного эксперимента приведены в тексте.

компьютерном моделировании коэффициент самодиффузии определяется следующим образом (рис.10). Рассчитывается зависимость среднего квадрата смещения интересующей нас точки (атомов кислорода или водорода, центра тяжести молекулы) от времени. Время в наших расчетах измеряется в пс (пикосекунда, 10^{-12} секунды). Все виртуальное время численного эксперимента (в случае расчета, отраженного на рис., 240 пс) разбивается на фрагменты (в нашем случае длина каждого фрагмента 4 пс). Для каждого фрагмента рассчитывается зависимость квадрата смещения (в нашем случае, центра масс молекулы), усредненного по всем молекулам моделируемой системы (768 молекул в независимой ячейке с периодическими граничными условиями). Видно, что на кривой $\langle r^2 \rangle(t)$ имеется изгиб в районе 0,5 пс. Вскоре после одной пс зависимость становится линейной. Мы определяли коэффициент самодиффузии по наклону кривой на участке 2 – 4 пс. Рекомендованное в [42] значение D при 298 К составляет $2,3 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$, т.е. рассчитанная нами величина превышает экспериментальное примерно на 10%. Но, как видно из рис. 9, наши расчеты, в целом, хорошо воспроизводят экспериментальные данные во всем интервале существования воды в жидком состоянии (стабильном и метастабильном). Более того, наши расчеты воспроизводят и известную аномалию воды: рост величин D с увеличением давления и прохождение их через максимум при давлении

около 2 кб. Эта аномалия наблюдается при температурах ниже 30 °С; при более высоких температурах в этом отношении вода ведет себя как обычная жидкость.

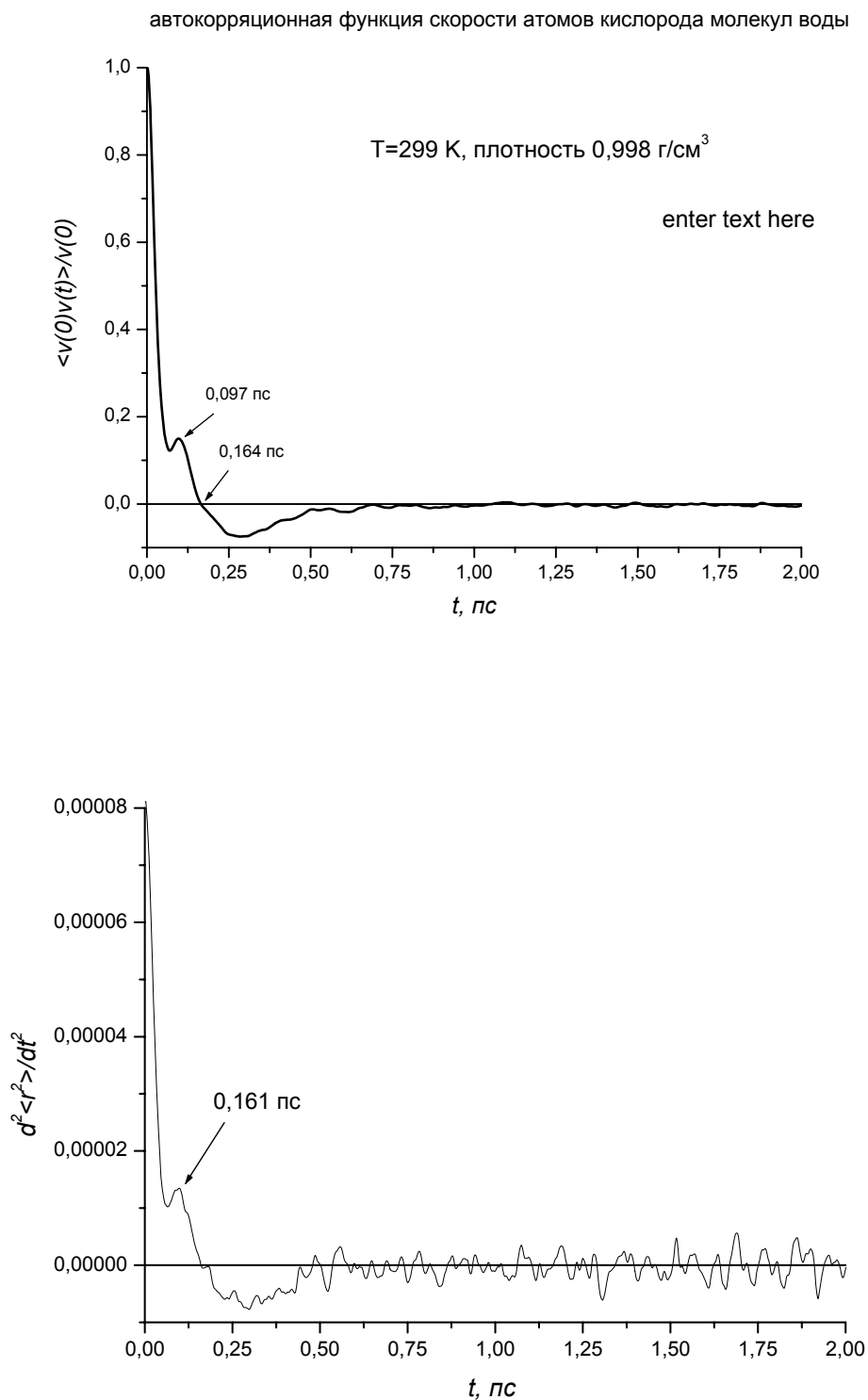


Рис. 11. Автокорреляционная функция скорости. Вверху: рассчитанная непосредственно из скоростей движения атомов кислорода в ходе компьютерного моделирования. Внизу: вторая производная кривой, показанной на рис. 10. Верхняя кривая нормирована на среднюю начальную скорость, нижняя – не нормирована.

Метод молекулярной динамики позволяет определить коэффициент самодиффузии и другим способом. Можно рассчитать автокорреляционную функцию скорости, определяемую как $\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle$, т.е. как скалярное произведение скорости в начальный момент времени на скорость в момент времени t . Об этой функции и об ее использовании для расчета коэффициента самодиффузии см., например [43]. Коэффициент самодиффузии пропорционален определенному интегралу автокорреляционной функции:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle dt.$$

Сама же автокорреляционная функция является второй производной функции $\langle r^2 \rangle(t)$ (рис.11). Экспериментально определить функции $\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle(t)$ и $\langle r^2 \rangle(t)$ невозможно, хотя приблизительный их вид был, конечно, давно известен. Поскольку наши расчеты хорошо воспроизводят температурную и барическую зависимости коэффициента самодиффузии воды, было бы естественно предположить, что определенные нами функции $\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle(t)$ и $\langle r^2 \rangle(t)$ похожи на то, как они выглядят на самом деле. Как уже говорилось, $\langle r^2 \rangle(t)$

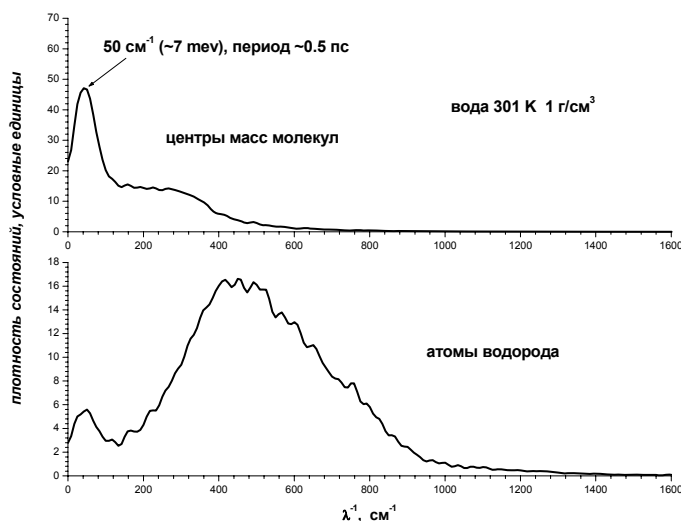


Рис. 12. Плотности колебательных состояний воды, рассчитанная путем преобразования Фурье автокорреляторов скоростей. Вверху – центров тяжести молекул. Внизу – атомов водорода.

становится линейной на временах бóльших одной пикосекунды. При этом на этих же временах молекулы окончательно **забывают**, как они двигались в начальный момент. Автокоррелятор скорости становится равным нулю. Вначале автокоррелятор положителен, т.е. молекулы в среднем движутся в том же направлении, что и в исходном состоянии. Примерно через 0,16 пс функция становится отрицательной, т.е. молекулы начинают двигаться в противоположную сторону. Пройдя минимум при $t \sim 0,3$ пс, функция неудержимо стремится к нулю.

Знание автокорреляционной функции скорости позволяет определить еще одну очень важную динамическую характеристику – плотность колебательных состояний (рис.12). Эта характеристика получается из автокорреляционной функции скорости путем ее Фурье-преобразования. В отличие от $\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle(t)$ и $\langle r^2 \rangle(t)$, плотность состояний можно определить экспериментально, например, для атомов водорода – путем изучения неупругого рассеяния нейтронов (см., например, [44]). Рассчитанные плотности состояний очень близки к полученным экспериментально. Это, наряду с тем, что рассчитанные коэффициенты самодиффузии близки к экспериментальным, говорит о том что картина движения молекул воды, возникающая при компьютерном моделировании ее динамики, вполне реалистична.

Анализ результатов такого моделирования позволил определить еще одну важную динамическую характеристику жидкой воды: времена жизни водородных связей [26]. Эту характеристику невозможно убедительным образом измерить экспериментально. Оказалось, что времена жизни имеют очень широкое распределение: встречаются связи, существующие до 30 пс. Но средняя величина времени жизни связи составляет около 2 пс. Наличие сравнительно долгоживущих связей говорит о наличии в воде еще одного вида неоднородности. В ней имеются группы молекул, существующие в течение двух-трех десятков пикосекунд и двигающиеся как единое целое. За это время большинство других молекул успело по несколько раз поменять своих соседей.

Были исследованы также времена жизни состояний молекул с низкими и высокими значениями индексов тетраэдричности, объемов многогранников Вороного и потенциальной энергии (см. раздел «Структура жидкой воды»). Эти времена тоже близки одной пикосекунде и границы областей, в которых группируются молекулы с низкими и высокими значениями параметров, быстро перемещаются.

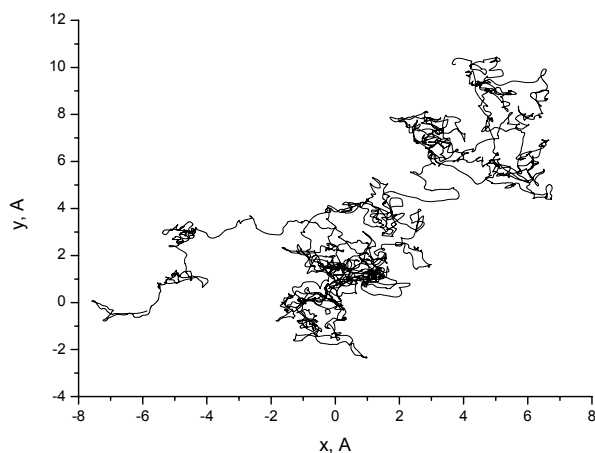


Рис. 13. Проекция траектории атома кислорода случайно выбранной молекулы воды на плоскость xy . Компьютерный эксперимент длился 72 пс виртуального времени.

Как же движутся молекулы в жидкой воде? На рисунке 13 показана проекция траектории движения атома кислорода некоторой случайно выбранной молекулы в течение 72 пс. Движение похоже на случайное блуждание. Молекула то «топталась» на одном месте, то ее движение немного ускорилось. На рисунке 14 показана судьба двух других молекул из другого компьютерного эксперимента. На этот раз изображены

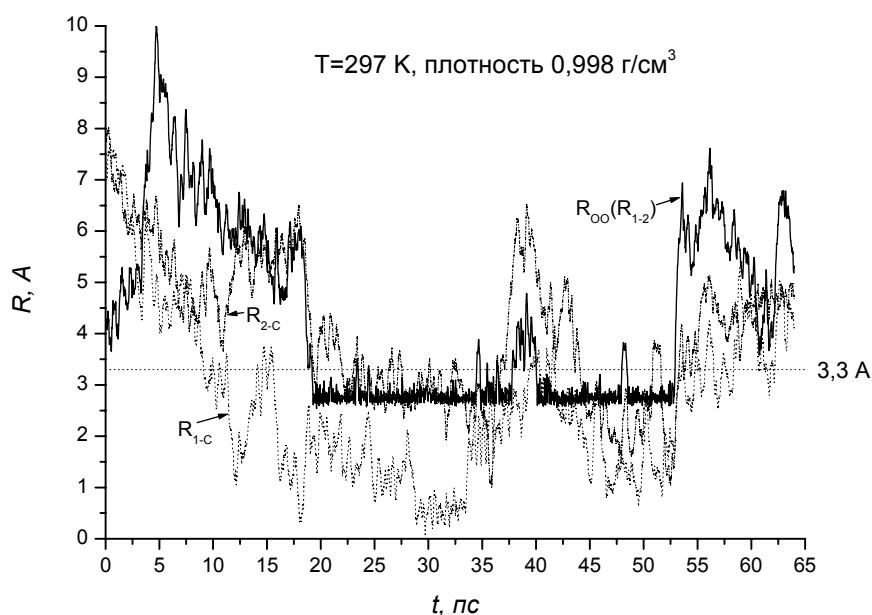


Рис. 14. История двух молекул воды. Штриховой и точечной линией показаны расстояния их атомов кислорода от начала координат (центра кубической ячейки) в Å. Сплошная линия — расстояние между атомами кислорода. Горизонтальная пунктирная линия — условная граница водородной связи. Связь между молекулами возникла примерно на 20-пикосекунде, порвалась на 38-ой пикосекунде, через 2 пс восстановилась и снова порвалась на 53-ей пикосекунде. Весь компьютерный эксперимент длился 64 пс виртуального времени.

временные зависимости расстояния атомов кислорода этих двух молекул от центра ячейки и расстояния между этими атомами кислорода. В начале атомы кислорода двух молекул разделяло 4 Å , потом они удалились друг от друга на 10 Å , затем стали сближаться, примерно на 20-ой пикосекунде между ними возникла водородная связь, которая ненадолго (примерно на 2 пс) порвалась. Молекулы окончательно разошлись 53-ей пс. Весь компьютерный эксперимент длился 64 пс. И все это на фоне очень нерегулярных колебаний с периодом примерно $0,5 \text{ пс}$ (максимум 50 см^{-1} на рисунке 12) и более регулярных колебаний друг относительно друга с частотой около $0,1 \text{ пс}$ (размытый максимум около $250 - 300 \text{ см}^{-1}$ на рисунке вверху).

Что говорит эксперимент о временах жизни различных состояний в воде? Пожалуй, наиболее изученная динамическая характеристика воды — время ее

диэлектрической релаксации τ_D [45-50]. Эта величина означает, в течение какого времени после выключения внешнего электрического поля, поляризация, вызванная приложением этого поля, уменьшается в e (т.е., в $\sim 2,72$) раз. При 25°C и атмосферном давлении τ_D равно, согласно наиболее надежным данным Бартела [46], 8,38 пс. На рисунке 15 показана температурная зависимость τ_D как стабильной, так и переохлажденной воды.

Зависимость времени диэлектрической релаксации жидкой воды от температуры

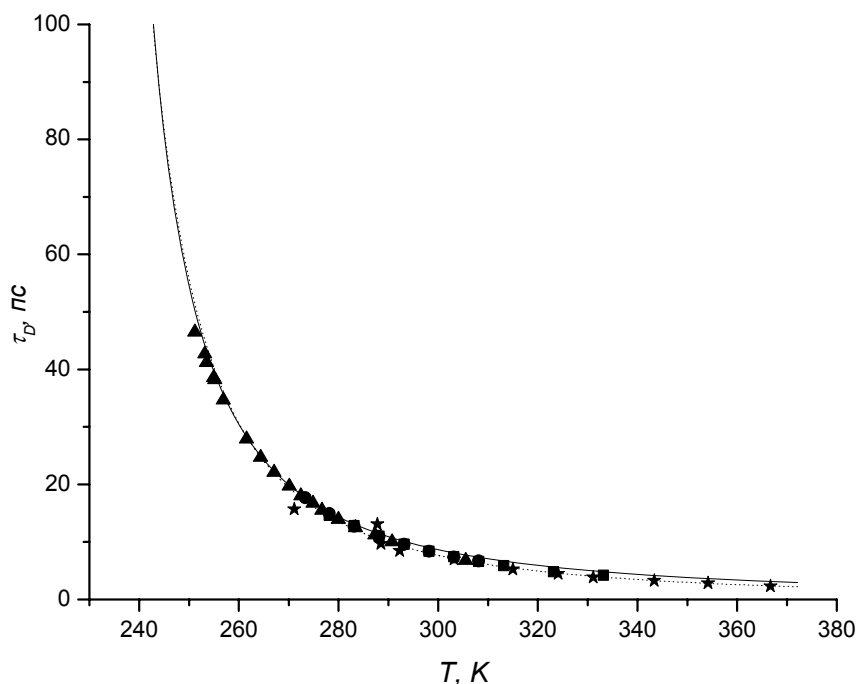


Рис. 15. Зависимость времени диэлектрической релаксации от температуры при атмосферном давлении. Данные: квадраты – [45], круги – [46], треугольники – [48], звездочки – [49]. Сплошная линия – экстраполяция τ_D по формуле (2): $T_s=228\text{ K}$, $y_0=1,45$, $\gamma=1,55$. Точечная линия – экстраполяция значений ориентационной корреляции τ_θ [55] по формуле (2), $T_s=223\text{ K}$, $y_0=0,342$, $\gamma=1,89$. Рассчитанные по этой формуле значения τ_θ умножены на три.

В последнее время предлагались все более изощренные методы анализа экспериментальных данных и использовались новые методы измерения диэлектрической релаксации. По-видимому, уменьшение поляризации – довольно сложный процесс и не может быть описан одним временем релаксации. Были определены более короткие, чем τ_D , времена [47,50]. Но никогда – более длинные! Хотя время диэлектрической релаксации – макроскопическая величина, она тесно связана с временами переориентации дипольных моментов индивидуальных молекул воды [50]. Для льда, в котором также существует сетка водородных связей, но молекулы не диффундируют и не обмениваются соседями, τ_D на много порядков больше. При температуре плавления, например это время близко к 10^{-5}

секунды и резко уменьшается с падением температуры (10^{-2} секунды при 210 K) [51]. Величина, τ_D для сверхпереохлажденной воды (170 K) составляет 10^{-4} секунды [52], что значительно меньше, чем для кристаллического льда.

Другой хорошо изученный процесс – магнитная релаксация. Изучается этот процесс методом ЯМР [40]. Различают время спин-решеточной релаксации T_1 и время спин-спиновой релаксации T_2 . Время T_1 связано взаимодействием ядерного спина со всем окружением, а T_2 – с взаимодействием соседних спинов друг с другом. Для жидкостей эти времена имеют близкие значения. В отличие от диэлектрической релаксации, релаксация магнитная связана с переориентацией не дипольного момента молекулы, а спинов ядер. Как гироскоп сохраняет свою ориентацию при поворотах самолета или корабля, так и ядерные спины не переориентируются при «кувырканиях» молекул. Поэтому времена ядерной релаксации намного длиннее времен переориентации молекул. Они, конечно, сильно зависят от природы ядер. Так, например время спин-решеточной релаксации T_1 в слабо переохлажденной воде (283 K) при атмосферном давлении составляет: для протонов (^1H) – 1,2 с [53], для дейтонов (^2H) – 0,27 с [54], для ^{17}O – $4,6 \cdot 10^{-3}$ с [55]. Молекулярное движение, естественно, является одним из факторов, определяющих величины T_1 и T_2 . Из теории ЯМР следует, что эти времена **обратно пропорциональны** времени вращательной корреляции τ_θ . В частности, в случае протонов и дейтонов молекул воды, время T_1 (точнее, величину, ему обратную) можно разделить на два вклада внутримолекулярный и межмолекулярный:

$$(1/T_1) = (1/T_1)_{\text{intra}} + (1/T_1)_{\text{inter}}.$$

Внутри молекулярный вклад связан с временем вращательной корреляции:

$$(1/T_1)_{\text{intra}} = \frac{3}{2} (\gamma^4 \hbar^2 / r^6) \tau_\theta,$$

где γ – так называемое гиромагнитное отношение – константа, характеризующее данное ядро; $\hbar$ – постоянная Планка ($\hbar/2\pi$); r – расстояние между ядрами в молекуле. Величины τ_θ , рассчитанные из данных ЯМР на различных ядрах, практически совпадают друг с другом [55]. Значение τ_θ в идеальном случае должно быть ровно в три раза меньше τ_D . Это действительно так. На рисунке 15 пунктиром показана температурная зависимость $3\tau_\theta$, рассчитанная по экспериментальным данным из [55] по формуле (2). Интересно – при атмосферном давлении температурная зависимость τ_θ лучше описывается формулой (2), а при давлении 200 МПа – формулой (1).

Итак, исходя из всей совокупности экспериментальных данных и результатов компьютерного моделирования, время жизни локальных структур в жидкой воде при комнатных температурах составляет пикосекунды. Даже в сильно переохлажденной

метастабильной воде эти времена не превышают микросекунды. Взаимодействие воды с другими веществами влияет, конечно, на ее свойства. Рассмотрим, как влияют на воду такие важные объекты, как биополимеры.

Вода, контактирующая с биополимерами

Вода является важнейшим компонентом живых организмов. Протекание процессов, в которых участвуют компоненты живых систем и сама жизнь без воды не возможны. Состоянию воды в живых организмах, клетках, в системах биополимер-вода посвящено бесчисленное число научных работ. Для ознакомления с проблемой можно рекомендовать соответствующие главы в многотомных изданиях [1,3], монографию [56], обзорные статьи [57,58]. Как уже говорилось, водная сетка водородных связей очень лабильна и ее локальные структуры могут быть очень разнообразны. Поэтому она, конечно, может подстроиться под узор гидрофильных и гидрофобных групп биополимеров (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов). Сейчас методами дифракционного анализа установлены структуры большого числа белков, олигонуклеотидов и их комплексов. При этом локализовано положения многих молекул воды. Они образуют водородные связи с гидрофильными группами биополимеров и друг с другом. Небольшое число молекул воды (в случае белков одна-две молекулы воды на молекулу белка) прочно связана с биополимером. Остальные при комнатной температуре весьма подвижны. Но их подвижность замедлена по сравнению с объемной водой [58-63]. Особенно надежные результаты получаются при изучении сравнительно слабо увлажненных образцов, не содержащих объемной воды. Например, эффективный коэффициент самодиффузии в образце С-фикоцианина, содержащего 0,5 г воды на грамм белка, при температуре 293 К составляет $0,15 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{см}$ [61], что более чем на порядок меньше, чем в чистой объемной воде. В ДНК, содержащей 0,31 г воды на грамм биополимера, время оседлой жизни молекулы воды при 37 °С было найдено равным 18 пс, а в ДНК, содержащей 2,5 г воды это время снизилось до 10 пс [62]. В чистой воде это время при этой температуре равно 1,25 пс. Время оседлой жизни – эффективный параметр, используемый при интерпретации результатов экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов [41]. По физическому смыслу оно должно быть близко к времени корреляции τ_0 . Другие экспериментальные методы и молекулярно-динамическое моделирование [64] также свидетельствуют о замедлении подвижности молекул воды вблизи биополимеров. Коэффициенты самодиффузии уменьшаются, а характерные времена увеличиваются примерно на порядок. Таким образом, вода вблизи

биополимеров по своим динамическим свойствам напоминает сильно переохлажденную воду.

Заключительные замечания.

Рассмотрение всех данных о свойствах воды во всем интервале существования жидкой, стабильной и метастабильной фазы (230-373 К при атмосферном давлении), приводит к выводу, что никаких оснований считать, что вода обладает способностью надолго «запоминать» [65] оказанное на нее действие. Молекулы воды находятся в постоянном движении и непрерывно меняют свое окружение. Водородные связи рвутся и возникают вновь. Локальные структуры все время меняются. Все эти события происходят в пикосекундной шкале времени. Если бы этого не было, вода не текла бы или была бы очень вязкой жидкостью. Поэтому вода через несколько пикосекунд «забывает» о том, что была помещена в электрическое поле и ее молекулы были ориентированы. Речь идет, конечно, о воздействиях, не приводящих к изменению химического состава образца. Вода будет «помнить» неопределенно долгое время, что в нее, например, была добавлена соль. Обычная вода находится в равновесии с атмосферой и содержит растворенные газы. Они влияют, хотя не сильно, на свойства воды. Например, от концентрации парамагнитных молекул кислорода зависят результаты определения времен магнитной релаксации. При этом, конечно, время вращательной корреляции τ_θ практически от этой концентрации не зависит. Но все свойства воды в какой-то мере зависят от содержания примесей. Обезгаженная (например, при помощи кипячения) вода будет долго «помнить», что газы из нее были удалены: процесс растворения атмосферных газов до насыщения ими воды может занять несколько суток. Помимо атмосферных газов вода содержит продукты, образующиеся при действии естественного радиоактивного излучения земли, космических лучей и т.д. Под действием излучения образуются свободные радикалы, перекись водорода и другие компоненты. Сложные химические процессы происходят и при электролизе воды. Поэтому, рассматривая результаты того или иного воздействия на воду, нужно, прежде всего, выяснить какое изменение химического состава может это воздействие вызывать, какое влияние возникающие продукты могут оказывать, и какова может быть судьба этих продуктов после прекращения воздействия. Сама же чистая вода – очень необычная, обладающая замечательными свойствами, но не злопамятная жидкость.

Литература

1. Water. A Comprehensive Treatise. Volumes 1-7. Ed. by F.Franks. Plenum Press, 1971- 1980.
2. Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C. Под редакцией Ф. Франка. Наукова думка, Киев. 1985.
3. Water Science Reviews. Volumes 1-4. Ed. by F.Franks. Cambridge University Press., Cambridge, 1985.
4. Röntgen W.C. Ueber die Constitution der flüssigen Wassers. Ann. d. Phys. u. Chem. N.F. Band XLV. S. 91-97, 1892.
5. Наберухин Ю.И. К столетию опубликования статьи Рентгена о строении воды. Журнал структурной химии, т.32, №5, стр. 5-7 (1992).
6. Bernal J.D. and Fowler R.H., A theory of water and ionic solutions, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. J. Chem. Phys., vol.1, pp.515-548 (1933).
7. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
8. Stanley H.E., Teixeira J., J.Chem. Phys. Vol. 73, pp.3404-3422. (1980).
9. Маленков Г.Г. Структура воды. Физическая химия. Современные проблемы. Под редакцией Я.М.Колотыркина. Москва, Химия, 1984.
10. Malenkov G.G. Structural and dynamical heterogeneity of stable and metastable water. Physica A, , v.314, No 1-4, pp.477-484, 2002.
11. Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A.. Structural and dynamic heterogeneity of computer simulated water: ordinary, supercooled, stretched and compressed. J.Molec.Liquids, v.106, N2-3, pp.179-198, 2003.
12. Родникова М.Н. Особенности растворителей с пространственной сеткой водородных связей. Журнал физической химии т.67, СС. 275-280 (1993).
13. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. Кристаллические водные льды. Успехи химии, в печати.
14. Soper A.K. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa. Chemical Physics vol. 258, 121-137. 2000.
15. Chialvo A.A., Yesdimer E., Driesner T. et al. The structure of water from 25° C to 457°: comparison between neutron scattering and molecular simulation. Chemical Physics vol.258, 109-120, 2000.
16. Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С., Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М., Наука, 1977.
17. Sarkisov G.N., Malenkov G.G., Dashevsky V.G., The thermodynamics and structure of liquid water. The Monte Carlo method. Molec.Phys.v.2 , No4, pp. 1249-1269 (1974).
18. Бушуев Ю.Г. Свойства сетки водородных связей воды. Известия Академии наук. Серия химическая, № 5, СС. 928-931 (1997).
19. Бушуев Ю.Г., Давлетбаева С.В., Королев В.П. Структурные свойства жидкой воды. Известия Академии наук. Серия химическая, № 5, СС. 841-850 (1999).
20. Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука. Под редакцией Ю.К.Товбина 1996, 334 стр.
21. Geiger A., Stanley H.E. Low-density "patches" in hydrogen-bond networks of liquid water: evidence from molecular dynamics computer simulation. Phys.Rev.Lett.-vol.49, P.1744-1752 (1982).
22. В.П.Волошин, Е.А.Желиговская, Г.Г.Маленков, Ю.И.Наберухин, Д.Л.Тытик. Структуры сеток водородных связей и динамика молекул воды в конденсированных водных системах. Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д.И.Менделеева), 2001, том XLV, № 3, стр.31-37.
23. Медведев Н.Н. // Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. 2000. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 209 стр.
24. Наберухин Ю.И.. Проблемы построения количественной модели жидкой воды Журнал структурной химии 1984.-Т.25, №2, С. 60-67 (1984).
25. Klose M., Naberuchin J.I. Wasser - Struktur und Dynamik.1986, Berlin, Akademie-Verlag, 176 S.
26. Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A. Hydrogen bonds in computer simulated water. J.Molec.Liquids, 1999, v.82, N1, pp.27-38.

27. Myeni S., Luo Y., Cavalieri M., et al. Spectroscopic probing of hydrogen-bonding structures in liquid water. *J. Phys.: Condens. Matter*. Vol.14, L213-L219, (2002).
28. A Mishima O., Stanley E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature*, vol. 396, 1998, 329-336.
29. New kinds of phase transitions: Transformations in disordered substances. Brazhkin V.V. et al. Eds., Kluwer Academic Publishers, 2002.
30. S. Debenedetti P.G., Supercooled and glassy water. *J.Phys.:Condens.Matter* v15, 2003, R1669-R1726.
31. Mishima O., Calvert L.D., Whalley E., 'Melting' ice I at 77 K and 10 kb: a new method of making amorphous solids. *Nature* vol.310, 393-395 (1984).
32. Mishima O., Calvert L.D., Whalley E., An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure. *Ibid*, vol314, 76-78 (1985).
33. Loerting Th., Salzmann Ch., Kohl I. Et al. A second distinct structural "state" of high-density amorphous ice at 77 K and 1 bar. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.3, pp.5355-5357 (2001).
34. Tulk C.A., Benmore C.J., Urquidi J, et al. Structural studies of several distinct metastable forms of amorphous ice. *Science* vol 297, pp 1320-1323 (2002).
35. Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Позднякова Т.А. Вторая критическая точка и низкотемпературные аномалии в физических свойствах воды. *Письма в ЖЭТФ*, том 60, стр. 352-358 (1994).
36. Mishima O. Reversible first-order transition between H₂O two amorphs at 0.2 Gpa and ~135 K. *J. Chem. Phys.*, vol. 100, pp.5910-5912 (1994).
37. Smith R.S., Kay B.D. The existence of supercolled liquid water at 150 K. *Nature* vol.398, pp.788-791, (1999).
38. Smith R.S., Dohnálek, Kimmel G.A., et al. The self-difusivity of amorphous solid water near 150 K. *Chemical Physics*, vol.258, pp.291-305 (2000).
39. Анисимов М.А., Воронель А.В., Заугольников, Оводов Т.И. *Письма в ЖЭТФ*, том 15, стр. 449-452 (1972).
40. Абрагам А., Ядерный магнетизм. М., 1963.
41. Bée M. Quasielastic Neutron Scattering. Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Material Science. Adam Higler, Bristol and Philadelphia, 1988, 437 p.
42. Holz M., Heil S.R., Sacco A. Temperature-depentent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration oin accurate ¹H NMR PFG measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.2, pp.4740-4742 (2000).
43. Сырников Ю.П. Вычисление коэффициента самодиффузии воды. *Ж.структурной химии*, т.11, №4, стр. 759-761 (1970).
44. Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A., Averkiev A.A., Natkaniec I., Smirnov L.S., Bobrowicz-Sarga L, Bragin S.I.. Dynamics of hydrogen-bonded water networks under high pressure: neutron scattering and computer simulation. *High Pressure Research*, , v.17, pp.273-280 (2000).
45. Ястремский П.С. К вопросу о диэлектрических и структурных свойствах жидких H₂O и D₂O. *Ж. структурной химии*, т. 12, сс. 532-534 (1971).
46. Buchner R., Barthel J., Stauber J., The dielectric relaxation of water between 0°C and 35°C. *Chemical Physics Letters*, vol.306, pp.57-63, (1999).
47. Arkhipov V.I., Hierarchy of dielectric realxation times in water. *J. of Non-Crystalline Solids*, v.305, pp.127-135 (2002).
48. Bertolini D., Cassettari M., Salvetti G. The dielectric relaxation time of supercooled water. *J.Chem.Phys.*, vol.76, pp.3285-3289, (1982).
49. Rønne C., Åstrand P.-O., Keiding S.R., THz spectroscopy of liquid H₂O and D₂O. *Phys. Rev. Lett.*, vol 82, pp. 2888-2891 (1999).
50. Bakker H.J., Woustersen S., Nienhuys H.-K., Reorientational motion and hydrogen-bond strething dynamics in liquid water. *Chemical Physics*, v.258, pp.233-245 (2000).
51. Wörz O., Cole R.H. Dielectric properies of ice I. *J. Chem. Phys.*, vol 51, pp.1546-1551 (1969).
52. Johari G.P., Water's character from dielectric relaxation abov its T_g. *J. Chem. Phys.*, vol. 105, pp.7079-7082 (1996).

53. DeFries T., Jonas J. Pressure dependence of NMR proton spin-lattice relaxation times and shear viscosity in liquid water in the temperature range -15 - 10°C. *J. Chem. Phys.*, vol.66, pp.896-901 (1977).
54. Lang E., Lüdemann H.-D. Pressure and Temperature dependence of the longitudinal deuterium relaxation times in supercooled heavy water to 300 Mpa and 188 K. *Ber. Bunsenges.Phys.Chem.* vol.84, pp.462-470 (1980).
55. Lang E., Lüdemann H.-D. High pressure O-17 longitudinal deuterium relaxation times studied in supercooled H₂O and D₂O. *Ber. Bunsenges.Phys.Chem.* vol.85, pp.603-611 (1980).
56. Robinson G.W., Zhu S.-B.,Sings S.,Evans M.W, Water in biology, chemistry and physics. Experimental overviews and computational methodology. World Scientific, Singapore, 1996.
57. Rupley J.A., Careri G., Protein hydration and function, *Adv.Prot.Chem.* vol. 41, pp37-50 (1991).
58. Chen S.H.,Hydration processes in biology: theoretical and experimental approaches, in: NATO ASI: Life Sciences Series, vol. 305, IOS Press Publ., Amsterdam, 1999.
59. Deinisov V.P., Halle B. Protein dynamics in aqueous solutions, *Faraday Discuss.*, vol.103, pp.227-235 (1996).
60. Bellissent-Funel M.-C., Zanotti J.-M., Chen S.H., Slow dynamics of water molecules on the surface of a globular protein. *Faraday Discuss.*, vol.103, pp.281-190 (1996).
61. Dellerue S., Bellissent-Funel M.-C. Relaxational dynamics of water molecules at protein surface. *Chemical Physics* vol. 258, pp.315-325 (2000).
62. Beta I.A., Michalarias I., Ford R.C., Li J.C., Bellissent-Funel M.-C. Quasi-elastic neutron scattering study of hydrated DNA. *Chemical Physics* vol. 292, pp.451-454 (2003).
63. Sokolov A.P., Grimm H., Kisliuk A.,Dianoux A.L., Slow relaxation processes in DNA at different levels of hydration. *J. Biol.Phys.*, vol.26, pp. SN1-SN5 (2000).
64. Abseher R., Schreiber H., Steinhauser O. The influence of a protein on water dynamics in its vicinity investigated by molecular dynamics simulation. *Proteins*, vol.25, pp. 366-375 (1996).
65. Lerner M. The memory of water, the promise of homeopathy. *The Journal of Mind-body Health. Advances.* vol.12, N1, pp.69-75 (1996).