

## О СТРУКТУРЕ И ДИНАМИКЕ МОЛЕКУЛ В ЧИСТОЙ ВОДЕ

Н. Т. Малафаев

Харьковский государственный университет питания и торговли

e-mail: [ntmal@ukr.net](mailto:ntmal@ukr.net)

*Для объяснения природы аномалий свойств воды предложена новая модель взаимодействий и динамики молекул в воде в рамках теории эффекта Яна - Теллера. Показано, что главный вклад в свойства воды вносят коллективизированные либрационные колебания молекул. Обзор обобщает литературные данные и предыдущие работы автора.*

*Ключевые слова: энергия активации, изгиб водородной связи, динамика молекул, либрационные колебания, эффект Яна – Теллера.*

Свойства воды и ее аномалии, вследствие их особой важности для людей, привлекают по-прежнему к себе пристальное внимание исследователей [1 - 5]. В последнее время появилось множество видеофильмов и публикаций по структуре и свойствам воды, об энергетическом воздействии на воду [6 - 7]. В них авторы часто спекулируют вниманием читателей к этой теме и не слишком утруждают себя доказательствами. Известны случаи, когда "эффект" был ошибкой эксперимента или шуткой сослуживцев. Да и отбрасывание автором [7] всех "прошлых теорий" [1 - 3] и ссылки только на самого себя не выдерживает никакой критики. Сейчас модно говорить о кризисе науки, поскольку она до сих пор не смогла объяснить аномалии свойств воды. Однако авторы, чаще всего журналисты и гуманитарии [6], часто сами не ведают этих законов, теоретические методы которых достаточно сложны [3, 8 - 9] и в настоящее время в значительной мере компьютеризированы [3]. И потому эти методы и теории не всегда доступны для понимания даже специалистов - практиков, а тем более неспециалистов.

Задача объяснения природы аномалий свойств воды важна для многих ее практических применений в различных биологических и производственных процессах. В данном обзоре автор предлагает рассмотреть новую версию структуры воды исходя из эксперимента и основных законов физики. Безусловно, что для объяснения имеющихся аномалий и особенностей структуры воды необходимо привлекать новые теории, модели и методики [9, 10], но они не должны противоречить опыту и науке.

**Введение**

Вода – это очень сложный объект и всегда представляет собой сложный раствор или коллоид из многих элементов таблицы Менделеева, органики и поэтому говорят, что нет одинаковой воды. Свойства воды сильно зависят от растворенных в ней веществ, их концентрации, состояния погоды и т.п. Для оптимизации свойств воды для различных технологических применений имеются различные методы водоподготовки по улучшению ее конкретных свойств (жесткость, органолептика и т.д.). И только для практически чистой и обезгаженной воды, применяемой в теплоэнергетике, очень хорошо изучены ее термодинамические свойства [11], которые можно рассматривать как "идеальные", сравнивая их с реальными. Однако физико-химические свойства чистой воды, ее микро- и макроструктура до сих пор еще недостаточно изучены. Это указывает на необходимость сравнения свойств чистой и реальной воды и дальнейшего изучения свойств чистой воды.

Напомним о главных особенностях молекулы воды [1 - 5]. Около атома кислорода электроны молекулы образуют 4 максимума электронной плотности (орбитали) под тетраэдрическими углами  $\Theta_m = 109,5^\circ$ , на двух из которых находятся протоны (ядра водорода) на расстоянии 0,098 мкм от кислорода (Рис. 1).

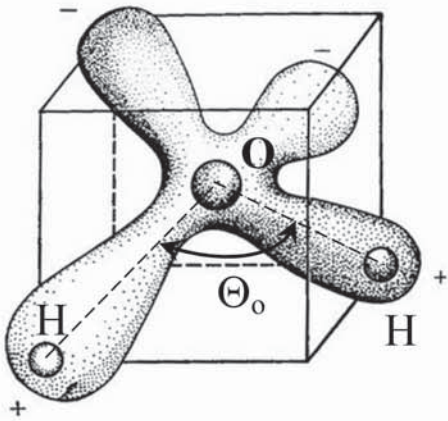


Рис.1. Пространственное строение молекулы воды и ее электронные орбитали.

Вследствие перераспределения зарядов в молекуле воды появляются локальные заряды орбиталей и протонов, примерно равные около 0,3 от элементарного, а угол между протонами в молекуле изменяется до  $\theta_0 = 104,5^\circ$ .

Эти значительные заряды обуславливают основной вклад электростатической энергии взаимодействия в общем межмолекулярном взаимодействии между ближайшими молекулами воды и их атомами кислорода  $O_1$  и  $O_2$  через протон в этой связи. Это взаимодействие и называется водородной связью ( $H$  – связью), и изображается как:  $(O_1 - H \dots O_2)$ , где (...) – водородная связь между молекулами (рис.2), а не связь  $H \dots H$  между протонами, как в [7]. Каждая молекула может образовывать по 4  $H$  – связи с другими молекулами. Это и позволяет ей построить объемную сетку связей, в отличие от других молекул с  $H$  – связями, которые могут образовывать лишь линейные или замкнутые цепочки. Расстояние  $H \dots O$  в  $H$  – связи между молекулами равно 0,175 мкм, при межионном расстоянии  $0,132 + 0,053 = 0,185$  мкм, что говорит о перекрытии электронных орбиталей соседних молекул и наличии ковалентности в энергии связи. Молекулы воды имеют очень большую поляризуемость, то есть, при образовании  $H$  – связи локальные заряды орбиталей и протонов заметно возрастают, усиливая тем самым эту связь [1-3].

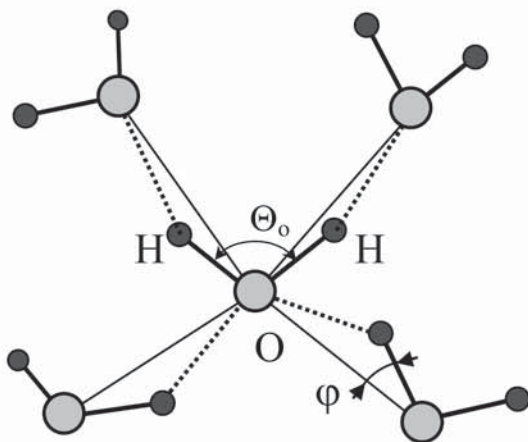


Рис. 2 Модель Поппла изгибов водородных связей около одной из молекул воды.

Малое количество ближайших соседей (4) ведет к тому, что структуры воды и льда является сравнительно рыхлыми, с большими пустотами, и допускают большие перестройки в них, на пример, кристаллогидраты и клатратная структура. Структура льда, в силу высокой направленности и силы  $H$  – связей, не позволяет, за малым исключением ( $HF$ ,  $NH_3$ ), включать в нее чужие молекулы [5]. Поэтому замораживание воды зимой является одним из наиболее эффективных природных способов ее самоочищения.

Вследствие большой энергии межмолекулярного взаимодействия вода обладает рядом уникальных особенностей среди остальных жидкостей. Она характеризуется наибольшими теплотой парообразования, энергиею поверхностного натяжения, теплопроводностью, теплоемкостью и др. Сильные связи в ней ведут одновременно и к самому малому коэффициенту теплового расширения и сжимаемости сравнительно с другими жидкостями.

Особенно множество вопросов вызывает рост ее плотности сравнительно со льдом, максимум плотности при  $4^\circ C$ . Для объяснения этих аномалий долгое время применялась кластерная модель воды. Согласно ей в воде и выше  $0^\circ C$  существуют кластеры – микрокристаллы льда из 10...100 молекул воды и между ними свободные молекулы воды. Однако эксперимент не подтверждал наличия в воде микрокристаллов льда с прямыми, не изогнутыми  $H$  – связями. В настоящее время более общепринята континуальная модель воды – однородного ее состояния со всеми изогнутыми  $H$  – связями (рис. 2), хотя и она не объясняет всех ее особенностей.

В одной из первых континуальных моделей Попла [12] постулируется, что водородные связи при плавлении льда не разрываются, а лишь изгибаются. В случае полного разрыва связей в воде число ее соседей и ее плотность выросли бы вдвое. Мерилом искривления  $H$  – связи является угол  $\varphi$ , образуемый связью  $O - H$  и линией соединяющей кислороды соседних молекул воды (рис.2). В модели сохраняется в среднем тетраэдрическая координация молекул воды, но структура воды теряет геометрическое сходство со льдом из-за значительных изгибов  $H$  – связей. В то же время сетка водородных связей между молекулами сохраняется, и модель Попла трактуют как модель **случайной сетки  $H$  – связей**. Таким образом, главная особенность отличия структуры воды от льда – в углах изгиба  $H$  – связи, которые в точке плавления скачком возрастают от 0 до  $14,5^\circ$  и далее с нагревом растут [2].

При обычных давлениях лед имеет гексагональную структуру  $I_h$ . Связи в гексагональных слоях сильные, а между ними слабые, и потому слои достаточно легко перемещаются параллельно друг другу. Ниже  $-110^\circ\text{C}$  во льду может существовать метастабильная кубическая структура типа алмаза (лед  $I_c$ ). Она является такой же рыхлой и с аналогичной плотностью, что и лед  $I_h$ . Интересно обратить внимание и на кубические лед  $-II$  и лед  $-III$ . У них вследствие высокого давления сильно изогнуты  $H$  – связи, при аналогичных межмолекулярных расстояниях с лед- $I$ , и их плотность возрастает на 20% [1 - 3, 5] – даже больше, чем при плавлении льда в воде.

### Основные результаты

В воде все молекулы связаны между собой межмолекулярными силами связи. Будем рассматривать эти энергии связи с точки зрения термодинамики: полную – как теплоту парообразования молекул, а среднюю энергию связи между ближайшими молекулами в процессе их перемещения – как энергию активации течения жидкости, для чего не нужно разрывать всех связей молекулы, чтобы ей перемещаться внутри жидкости.

Молекулы в воде, в зависимости от их размеров, зарядов, числа и направленности связей, могут укреплять или ослаблять структуру воды, усиливая или ослабляя средние энергии связи между молекулами. Эти энергии связывают с величиной энергии активации  $E_a$  в жидкости. Величину средней для данной жидкости или раствора энергии активации  $E_a$  (энергии разрыва связей для создания свободной позиции и перемещения в нее молекулы) можно определить из температурной зависимости динамической вязкости жидкости  $\eta$ , которую обычно описывают формулой Аррениуса [8]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Можно показать, что коэффициент  $A$  пропорционален плотности  $\rho$  [8, 10] и формула (1) реально пропорциональна кинематической вязкости  $\nu = \eta / \rho$ . Это согласуется как со смыслом кинематической вязкости, описывающей вытекание *постоянного числа* частиц данного раствора (1 кг) так и со смыслом энергии активации  $E_a$  (мольной), что не выполняется для динамической вязкости  $\eta$ . Поэтому рассчитываем среднюю энергию связи (активации) для двух близких температур через кинематическую вязкость  $\nu$  по формуле:

$$E_a(\nu) = R \frac{d \ln \nu}{d(1/T)} \approx R \frac{\ln \nu_2 - \ln \nu_1}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (2)$$

Результаты расчета величины энергии активации  $E_a(\nu)$  по наиболее точным данным вязкости воды на линии насыщения от точки плавления до критической [11] представлены на рис. 3, кривая 1. На данном графике видно линейное убывание энергии  $E_a$  в средней области ( $70^\circ\text{C} \dots 250^\circ\text{C}$ ), а ниже  $70^\circ\text{C}$  – наличие существенной экспоненциальной добавки. Проведена аппроксимация энергии активации в предположении, что кривая 1 рис. 3 линейно стремится к нулю в критической точке воды  $t_{\text{кр}} = 374^\circ\text{C}$  (кривая 2), аналогично

поверхностному натяжению в жидкостях, изученной еще Д.И. Менделеевым, и получено выражение [13]:

$$E_a(v) = 15,25(1 - t/374) + 6,37 \exp(-t/26,4) \text{ [кДж/моль]}. \quad (3)$$

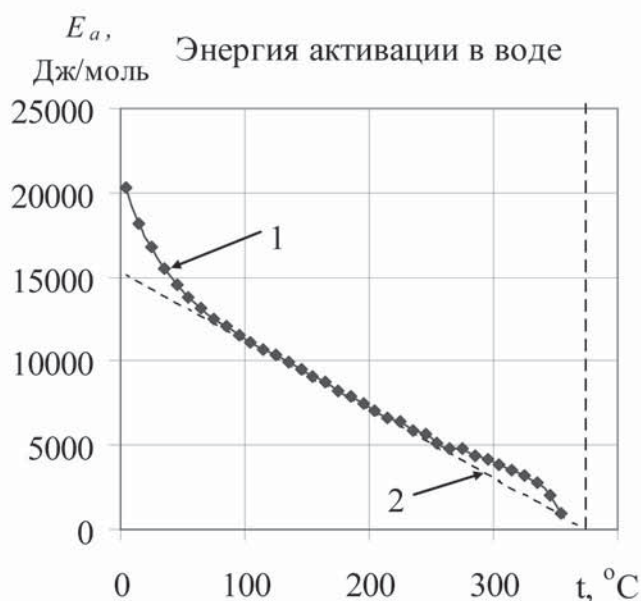


Рис. 3. Температурная зависимость энергии активации воды на линии насыщения: кривая 1 –  $E_a(v)$ , 2 – линия аппроксимации линейным вкладом.

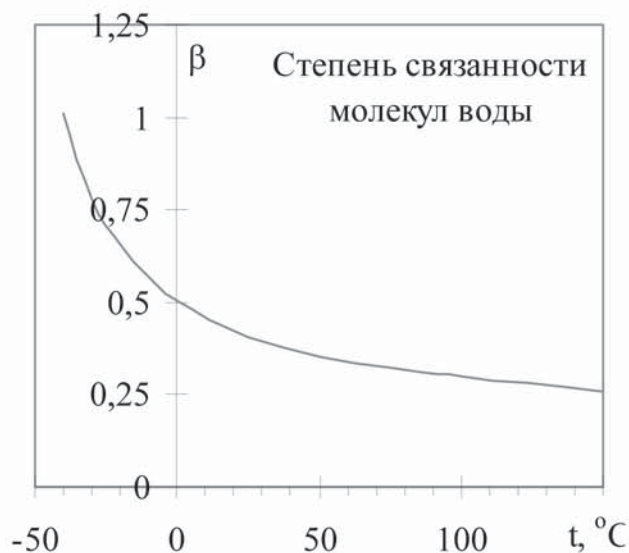


Рис. 4. Температурная зависимость степени связанности молекул воды  $\beta$  в области обычных температур и в области переохлаждения воды.

Среднеквадратичное отклонение кривой (3) с расчетами по данным [11] составляет менее 0,3 % от среднего значения энергии активации для температур до 250 °С. Такой ход зависимости энергии  $E_a(t)$  и наличие двух физически различных вкладов для него не объясняет ни одна из общепринятых теорий [1 - 4], хотя быстрое уменьшение сил связи около точки плавления связывали с разрывом  $H$  – связей, разрушением кластеров [1, 2]. Линейное убывание энергии  $E_a$  с температурой можно объяснить понижением энергии связи  $E_a$  при росте кинетической энергии молекул с нагревом. Отклонение кривой от линейности выше 250 °С обусловлено приближенностью формулы (2) и ошибками при измерениях параметров воды вследствие быстрого роста в ней давления насыщения.

Поскольку все аномалии свойств у воды наблюдаются для температур меньших 60 °С, когда вклад экспоненциального члена велик, можно сделать вывод о важности этого члена в (3) для объяснения аномалий свойств воды. Вклады экспоненциальных членов наблюдаются и для других свойств воды: плотности, теплоемкости, теплопроводности и др. Именно наличие такого члена обуславливает максимум плотности воды при 4 °С [13], минимум теплоемкости при 37 °С, быстрый рост ее при переохлаждении [14] и т. д. Расчет энергии активации  $E_a(v)$  в области переохлаждения воды по экспериментальным данным вязкости [14], показывает ее хорошее согласие с кривой  $E_a(v)$  (3).

Полученную величину энергии активации  $E_a(v)$  (3) интересно сопоставить с внутренней теплотой парообразования  $r'$  (без работы расширения пара) во всем диапазоне ее значений. Величина отношения  $\beta = E_a / r'$  (рис. 4) показывает какую долю от полной энергии межмолекулярного взаимодействия необходимо разорвать молекуле, чтобы двигаться внутри жидкости и назовем ее степенью связанности молекул.

Видим, что выше 50 °С коэффициент  $\beta$  мал и слабо меняется, но вблизи точки плавления и в области переохлаждения воды (< 0 °С) быстро возрастает. Наиболее

интересным (рис. 3) является то, что в точке плавления величина коэффициента  $\beta$  достигает значения  $\beta_{пл} = 0,5$ , которое можно считать критическим для фазового превращения лед – вода. Данную критическую величину можно трактовать как возможность быстрого роста подвижности молекул в воде, сравнительно со льдом, когда в ней в среднем разрывается половина и более полных связей между молекулами, чем создаются благоприятные условия для переключения связей между соседними молекулами при их движении.

При понижении температуры ниже точки плавления вода может находиться в переохлажденном состоянии с  $\beta > 0,5$  и достигает  $\beta = 1$  при  $-39\text{ }^\circ\text{C}$ , что равно минимально полученной температуре переохлаждения воды [14]. Ниже этой температуры можно ожидать полное торможение колебаний молекул, замораживание изгибов  $H$  – связей и превращение воды в неупорядоченный аморфный (стеклообразный) лед.

### Обсуждение результатов

Жидкости характеризуются более слабыми связями, чем твердые вещества и кажутся неупорядоченными и слабосвязанными. Однако локально около конкретной молекулы направления связей с ближайшими соседями и их число изменяются незначительно – сохраняется ближний порядок. Хотя время жизни такого локального состояния невелико в силу большой подвижности молекул, однако молекула успевает совершить очень большое число колебаний вблизи своего положения равновесия [1 - 3]. Одновременно большие амплитуды колебаний при высокой подвижности молекул ведут и к быстрому восстановлению связей в жидкости и сохранению ее сплошности – непрерывности структуры, что невозможно при разрушении в твердых телах.

Термодинамические особенности свойств веществ являются следствием микроскопических особенностей движения молекул. Поэтому данный фазовый переход из твердого состояния в жидкое, как и все другие фазовые превращения, должен рассматриваться в рамках теории **эффекта Яна – Теллера** (ЭЯТ) [9]. Современная теория ЭЯТ анализирует особенности колебаний атомов и молекул и их влияние на возможность структурных фазовых превращений в этих телах.

Согласно теореме Яна – Теллера, в многоатомных системах линейные связи, как правило, неустойчивы и изгибаются. Изгибы связей могут быть статическими при низких температурах и динамическими колебательными или вращательными – при высоких. При низких температурах связи сильны и конфигурация расположения атомов (как внутри молекулы, так снаружи) определяется минимумами энергий связи, и согласуются с конфигурациями электронных оболочек атомов и молекул и направлениями этих связей [9].

С ростом температуры растет кинетическая энергия атомов и молекул, а энергетические барьеры понижаются, но особенно быстро (экспоненциально – рис. 3) – при возникновении в системе синхронных колебаний атомов и молекул [9]. Вследствие этого атомы перестают находиться в одном минимуме потенциала, а могут переходить в соседние минимумы или попадают в новый для фазы минимум адиабатического потенциала, зависящий как от энергий взаимодействия атомов в системе, так и их кинетической энергии [9, 15]. Переход от статического случая ЭЯТ к динамическому при нагреве может происходить как фазовый переход и сопровождается повышением симметрии системы. При этом новые типы колебаний атомов становятся не только значительными по амплитуде, но и общими (кооперативными) для всей системы атомов и молекул.

Автор видит современную проблему воды в том, что нам необходимо пересмотреть свои взгляды на жидкость, как на что-то такое слабосвязанное и хаотическое. На самом деле все атомы и молекулы в жидкостях по-прежнему достаточно сильно связаны, хотя и двигаются со значительными амплитудами колебаний – до 15...30% от межатомных расстояний. Легкие протоны при этом двигаются с большими скоростями, амплитудами и значительными изгибами  $H$  – связей, и не только хаотически. В их движениях есть определенный порядок, проявляемый не только как сохранение прежней направленности связей с ближайшими соседними молекулами, но и как определенные **коллективные колебания** групп молекул или атомов. Собственно на возбуждение этих новых

коллективных колебаний и требуется дополнительная энергия, как теплота плавления. За счет коллективной поддержки соседей энергия молекулы может значительно возрастать и ей легче перемещаться, преодолевать энергетические препятствия при движении, растет подвижность (диффузия) и растворимость всех веществ.

В отличие от модели Попла, вследствие **коллективных колебаний молекул изгибы  $H$  – связей в воде является не случайными и хаотическими** (рис. 2), а **динамически связанными колебательно-вращательными** (рис. 5) [15]. Поэтому изучение коллективных колебаний молекул и их вклада в движение молекул и свойства воды (либо другой заданной жидкости) должно представлять в настоящее время наибольший научный и практический интерес. Для понимания особенностей жидкого состояния в воде нам надо определить, какие колебания молекул в ней становятся коллективизированными. Поскольку главной особенностью структуры воды является изогнутость водородных связей, то данные колебания молекул должны быть связаны с этими изгибами.

Рассмотрим возможные типы колебаний молекул в жидкости: это трансляционные, либрационные и внутримолекулярные колебания. При трансляционных колебаниях молекула колеблется, как целое относительно центра ее тяжести, при либрационных – молекула совершает вращательные колебания ("заторможенные вращения" [2]) как целое относительно собственных осей молекулы при неизменности положения ее центра тяжести и при внутримолекулярных – колеблются внутримолекулярные расстояния и углы.

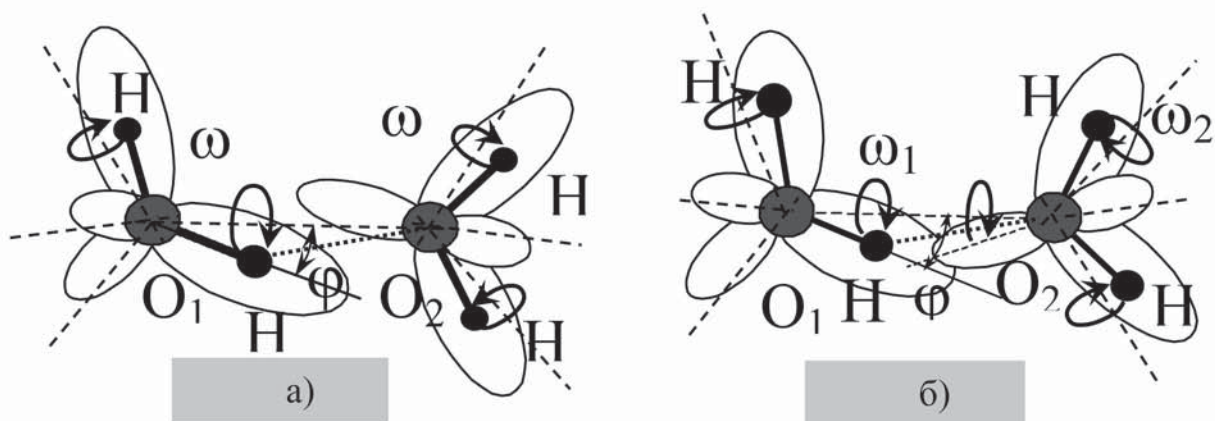


Рис. 5. Ориентация электронных орбиталей двух соседних молекул воды: а) синхронные вращения соседних молекул без перекрытия орбиталей, б) несинхронные вращения молекул с перекрытиями орбиталей.

В качестве главной особенности колебаний протонов в воде надо отметить, что им гораздо легче двигаться в направлениях перпендикулярным  $H$  – связи. В этих направлениях отсутствуют соседние молекулы, а как мера инертности имеются только их собственная малая масса либо их малый момент инерции. В продольном же направлении к линии  $H$  - связи – присутствует масса всей молекулы, а также отталкивание соседних молекул, что как бы увеличивает эффективную массу молекулы и заметно понижает трансляционные частоты ее колебаний [1 - 3]. Следовательно, поперечные амплитуды колебаний протонов будут много большими по величине, чем продольные. Считая молекулы воды жесткими, аналогичные поперечные колебания будет совершать и второй протон молекулы и такие их колебания являются либрационными [15].

Колебания атомов молекулы воды при либрациях, пренебрегая всеми другими колебаниями (идеализированные колебания), надо рассматривать как ее вращательные колебания относительно собственных осей молекулы  $x, y, z$  (рис. 6 [15]). Вследствие большой кинетической энергии протоны в воде не могут затормозить вращение относительно одной из собственных осей молекулы и будут продолжать вращаться вокруг осей  $H$  – связи (рис. 6), и тем быстрее, чем сильнее силы связи и чем ближе протоны к оси (опыт: пуговица на резинке). При этом они будут постепенно переходить с одной оси вращения молекулы на

другую. Такие колебания относительно двух осей вращения молекулы являются связанными законом сохранения момента импульса.

Устойчивости изгибов  $H -$  связей при вращении протонов вокруг осей этих связей (рис. 6) способствуют их большая кинетическая энергия и действующая на них центробежная сила, либрации соседних молекул, приводящие к появлению поперечно отклоняющих сил на протонах, электростатическое отталкивание электронных орбиталей соседних молекул в  $H -$  связи (рис. 5,а). Интересно отметить, что угол между протонами в молекуле относительно центра тяжести равен тетраэдрическому, что благоприятствует при наличии либраций тетраэдрической симметрии для связей соседних молекул.

Либрационные колебания молекул описываются уравнением физического маятника. Поэтому их частоты  $\omega_{Li}$  зависят от главных моментов инерции молекулы  $I_{ii}$  относительно собственных осей молекулы воды  $i = y, z, x$  (рис. 6) согласно формулы  $\omega_{Li}^2 = C / I_{ii}$  [16]. Вследствие значительного отличия главных моментов инерции молекулы у воды по осям, в либрационных спектрах при  $0^\circ\text{C}$  наблюдаются три линии поглощения с частотами  $\omega_{Li} = 440, 540$  и  $720 \text{ см}^{-1}$  [1, 2]. Поскольку такие колебания относительно двух осей вращения молекулы и их частот являются связанными законом сохранения момента импульса, то вращения протонов будут не круговыми, а эллиптическими относительно осей  $H -$  связи.

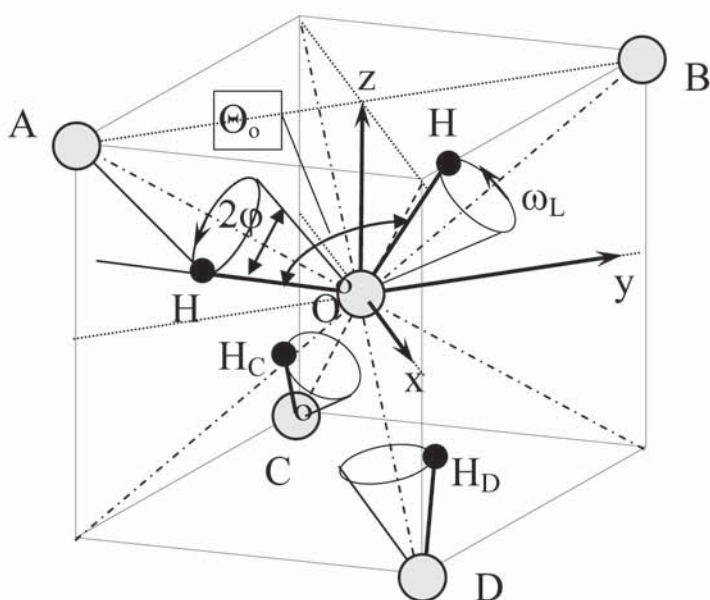


Рис. 6. Идеализированная картина либраций молекулы воды (в центре куба) при тетраэдрическом расположении атомов кислорода А, В, С и D соседних молекул.

при  $4^\circ\text{C}$  обусловлен быстрым ростом углов изгиба  $H -$  связей вблизи точки плавления  $0^\circ\text{C}$ , компенсирующим тепловое расширение воды.

Отметим также, что наличие экспоненциального вклада в энергию активации  $E_a$  наблюдается и для других жидкостей и жидких металлов в области  $0...60^\circ\text{C}$  выше точки плавления [17]. Можно предположить, что этот вклад, в соответствии с теорией ЭЯТ, является следствием разрушения остатков в ней кристалличности, и характерен для многих, если не всех жидкостей.

Много разговоров ведется о клатратной структуре воды. Однако вода является частично клатратной вследствие растворения в ней различных газов и других низкомолекулярных веществ ( $M$ ) и строго говоря – это уже раствор веществ  $M$  в воде. При замерзании клатраты превращаются в кристаллогидраты – соединения типа  $M \cdot n H_2O$  ( $n = 5...8$ ) с ячейками из 20..28 молекул воды для молекул включения  $M$ , в зависимости от их

Важнейшим термодинамическим следствием наличия таких кооперативных колебаний в воде является самая большая удельная теплоемкость для нее сравнительно с другими жидкостями ( $C \approx 9R$ , где  $R = 462 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$  – удельная газовая постоянная воды). Число 9 в формуле соответствует числу колебательных степеней свободы для молекулы воды и обусловлено появлением в воде новых типов колебаний – либрационных. Теплоемкость воды примерно вдвое больше чем у льда и пара [1 - 3], так как у тех отсутствуют кооперативные либрационные колебания.

Из сказанного выше следует, что при плавлении льда вследствие большого скачкообразного роста углов изгиба  $H -$  связей и при значительных силах притяжения между молекулами плотность воды возрастает сравнительно со льдом. Максимум плотности воды

размера. Молекулы воды в кристаллогидрате образуют 5 и 6-членные кольца и связаны с молекулами  $M$  только слабыми Ван-дер-ваальсовыми силами. Молекулы воды и ионы не могут находиться внутри такой ячейки, поскольку из-за своих больших зарядов быстро ее разрушат. С ростом температуры клатратная структура быстро разрушается.

При низких температурах кристаллогидраты создают наибольшие проблемы нефтегазовикам, забивая им трубы. Газовые месторождения в вечной мерзлоте и на дне океанов (составляют основные мировые запасы углерода!) представляют собой те же кристаллогидраты (где  $M$  – метан и др.). Лед в Антарктиде, образовавшийся из снега и воздуха, также является кристаллогидратами [5]. Изучаются вопросы перспектив длительного хранения горючих газов в виде кристаллогидратов или клатратов.

Для уничтожения остатков клатратной структуры в воде, связанной с растворением в ней воздуха, применяется обезгаживание ее путем замораживания, кипячения или вакуумирования. Потому и "талая" и "быстроохлажденная после кипячения" вода являются обезгаженными, практически безклатратными, а биоактивность их свободных слабосвязанных молекул и всасывание их в органические ткани наибольшими. Эти свойства сохраняются 1..2 часа, пока вода снова не насыщается растворенным воздухом.

Появилось сообщение [18], что проведены исследования структуры воды в рентгеновском диапазоне сверхмощного синхротронного излучения. В результате обнаружено 2 типа молекул воды с разными средними энергиями: группы упорядоченных молекул и между ними, в границах этих групп, более разупорядоченные молекулы воды при общем тетраэдрическом упорядочении для всех молекул. Однако данные молекулы это не льдоподобные кластеры, а группы из молекул воды с более и менее упорядоченными водородными связями и которые все время переходят из одной группы в другую.

Теперь для понимания природы микроструктуры воды необходимо установить природу порядка в этих группах. Автор предполагает, что в первую кластероподобную группу входят молекулы с упорядоченными и синхронизированными по частотам и по направлениям вращения либрациями (Рис. 5,а) и они имеют сильные связи внутри группы. В другую группу входят молекулы в границах, для которых колебания не синхронизированы по частотам  $\omega_i$  и направлениям (Рис. 5,б), что и ведет к ослаблению и даже разрывам связей между соседними молекулами. В случае разрыва части связей молекула может перемещаться, может синхронизировать свое движение с одной из ближайших кластероподобных групп, переходя при этом в другую группу упорядочения. Поэтому при обсуждении свойств воды надо знать и помнить о двухструктурности поведения ее молекул.

### **Выводы**

1. Рассматривать структуру и свойства воды необходимо с учетом динамики ее молекул. Изгибы водородных связей в воде является не случайными, а коллективизированными, связанными, колебательно-вращательными.

2. Коллективизированные колебания молекул воды являются ее либрационными частотами. Либрационные колебания молекул воды велики по амплитуде, являются связанными и упорядоченными. Они ведут к высоким значениям теплоемкости, теплопроводности, аномалиям теплового расширения.

3. Для энергии межмолекулярной связи (энергии активации течения) в воде наблюдается 2 вклада: линейное уменьшение с нагревом к критической точке и экспоненциальный вклад вблизи точки плавления. Экспоненциальный вклад в энергию активации является следствием окончательного разрушения остатков кристаллического порядка при плавлении вследствие эффекта Яна – Теллера и, видимо, характерен для многих жидкостей.

4. Необходимо установить природу упорядочения в кластероподобных группах, что может помочь лучше понять природу микроструктуры воды.



## ПРО СТРУКТУРУ ТА ДИНАМІКУ МОЛЕКУЛ В ЧИСТІЙ ВОДІ

**Н. Т. Малафаєв**

Харківський державний університет харчування і торгівлі  
e-mail: [ntmal@ukr.net](mailto:ntmal@ukr.net)

*Для пояснення природи аномалій властивостей води запропонована нова модель взаємодій і динаміки молекул у воді в рамках теорії ефекту Яна - Телера. Показано, що головний внесок у властивості води вносять колективізовані лібраційні коливання молекул. Робота узагальнює літературні данні та попередні роботи автора.*

*Ключові слова: енергія активації, вигин водневого зв'язку, динаміка молекул, лібраційні коливання, ефект Яна – Телера.*

## ABOUT THE STRUCTURE AND MOLECULES DYNAMIC IN PURE WATER

**N. T. Malafayev**

Kharkov State University of Food Technology and Trade  
e-mail: [ntmal@ukr.net](mailto:ntmal@ukr.net)

*The model of interaction and dynamics of molecules in water within the theory of Jahn-Teller effect is offered in this review. It's shown that the main contribution to properties of water bring collectivized librational vibrations of molecules. This review generalizes the literary sources and previous works of the author.*

*Key words: energy of activation, hydrogen bond bending, dynamic of molecules, librational vibrations, Jahn-Teller effect.*

### Список литературы:

1. *Зацепина Г. Н.* Физические свойства и структура воды. – 2-е изд. – М. : Изд-во МГУ, 1987. - 171 с.
2. *Эйзенберг Д.* Структура и свойства воды / Д. Эйзенберг, В. Кауцман; пер. с англ.– Л. : Гидрометеиздат, 1975. - 280 с.
3. *Антонченко В. Я.* Основы физики воды / В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин. – Киев: Наук. Думка, 1991. - 672 с.
4. *Кульский Л. А.* Вода знакомая и загадочная / Л. А. Кульский, В. В. Даль, Л. Г. Ленчина // Вода і водоочисні технології. – 2003. – №3. – С. 106-111.
5. *Маэно Н.* Наука о льде – М. : Мир, 1988. – 231 с.
6. Вода. Вода-2. Великая тайна воды и др. видеофильмы.
7. *Ситкорев Г. Т.* О структуре воды / Г. Т. Ситкорев // Вода і водоочисні технології. – 2008. – №6. – С. 24-32.
8. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Изд-во АН СССР, М.-Л.: 1959.- 253 с.
9. *Берсукер И. Б.* Эффект Яна – Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии / И. Б. Берсукер. - М. : Наука, 1987. - 344 с.
10. *Малафаєв Н. Т.* Связь между кинетическими и энергетическими параметрами воды // Прогресивні ресурсозберігаючі технології та ... Зб. наук. праць – Ч. 2. / Хар. держ. акад. технол. та орг. харчування. - Харків, 1998. - С. 81 – 84.
11. *Ривкин С. А.* Теплофизические свойства воды и водяного пара / С. А. Ривкин, А. А. Александров ; 2-е изд. – М.: Энергия, 1980. - 422 с.
12. *Popl J. A.* Proc. Roy. Soc. London, 1951, V. A 205, 163.
13. *Малафаєв Н. Т.* Аппроксимация динамических свойств воды и эффект Яна – Теллера / Н. Т. Малафаєв // Весник НТУ ХПИ, вып. «Химия, химич. технология и экология». – 2003. – №3. – С. 58-63.

14. Анджел К. А. Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С / К. А. Анджел и др.; пер. с англ. - Киев: Наук. Думка, 1985.- 388 с.
15. Малафаев Н. Т. О природе возникновения изогнутых связей в воде / Н. Т. Малафаев // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, в.1. – С. 42 - 46.
16. Малафаев М. Т. Лібраційні моди коливань молекул води / М. Т. Малафаєв // “Прогресивні ресурсозберігаючі технології...” Зб. наук. праць. – Харків, ХДУХТ. – 2003. – Ч. 1. – с. 471– 478.
17. Малафаєв М. Т. Аномалії в'язкості рідин біля точки плавлення / М. Т. Малафаєв // “Прогресивні техніка та технології харчових виробництв...” Зб. наук. праць ХДУХТ. – 2005. – Вип. 1. – С. 348 – 354.
18. Tokushima T. High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs / T. Tokushima et al. // Chem. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 460. – P. 387 – 400.