

Электронное строение воды

© Потапов Алексей Алексеевич

г. Иркутск, Россия. Тел: (3952) 46-30-09. E-mail: aleksey.potapov.icc@gmail.com

Ключевые слова: вода, водородные связи, подвижность протонов, физические свойства.

Аннотация

Дан анализ электронного строения воды в цепи причинно-следственных связей: атомы водорода и кислорода → молекула воды → лед, вода. Предложен новый подход к описанию электронного строения воды, основанный на новом понимании природы ковалентной связи между атомами водорода и кислорода. Рассмотрена модель «кислород-водородной» связи как основа построения надмолекулярной структуры воды. Дано обоснование активационного механизма внутри- и межмолекулярного переноса электронов. Рассмотрены основные физические свойства воды в свете новых представлений об электронном строении воды.

Введение

Планетарная и всеобъемлющая роль воды в природных явлениях и жизнедеятельности человека, с одной стороны, и противоречивость ряда наблюдаемых свойств воды, – с другой, делают воду одним из наиболее значимых для научных исследований объектов. Исследованиям строения воды посвящено огромное число научных публикаций. Информацию о наиболее разработанных теориях и моделях воды можно найти в работах [1-8]. Поскольку свойства веществ целиком и полностью определяются их структурой, то причину парадоксальных свойств и проявлений воды следует искать в правомерности применяемых моделей воды. Общим недостатком существующих моделей надмолекулярной структуры воды является то, что они опираются на ошибочное понимание электронного строения собственно молекул воды, которое основывается на гипотезе о перекрывании электронных оболочек исходных атомов [9, 10].

1. Электронное строение молекул воды

Параметры воды достаточно хорошо изучены и могут служить основой для построения модели электронного строения молекулы воды. Генетически строение молекулы воды обусловлено электронным строением составляющих ее атомов, – атомов водорода и кислорода.

Атом водорода образован из элементарных структурных единиц – электрона и протона. Единственным способом их устойчивого сосуществования является динамическая система в виде протона, выступающего в качестве центра притяжения, и обращающегося вокруг него электрона. Задача описания атома весьма близка к задаче о движении планет вокруг солнца, известной как кеплерова задача [11]. В основе ее решения лежат законы сохранения энергии ε и момента количества движения L . В полярных координатах r и φ уравнение движения электрона по эллиптической орбите имеет вид [11]

$$\varepsilon = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) - Ze^2/r \quad \text{и} \quad L = mr^2 \dot{\varphi} \quad (1)$$

где Z и m – заряд ядра и масса электрона.

В предельном случае кругового движения $\dot{r} = 0$ уравнение (1) можно представить в виде:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_K + \varepsilon_{\Pi} = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (2)$$

где r – действительное расстояние между ядром и электроном; L – момент количества движения, равный $L = mvr$; v – орбитальная скорость движения электрона.

Первое слагаемое в (2) представляет собой кинетическую энергию движения электрона, а второе слагаемое – потенциальную энергию кулоновского взаимодействия заряда ядра с электроном. Устойчивое состояние атома соответствует минимуму его потенциальной энергии, равной энергии связи ε и соответствующей равновесному расстоянию, равному боровскому радиусу a_B . При $Z = 1$, получаем формулу для энергии связи атома водорода $\varepsilon_H = -\frac{\varepsilon^2}{2\alpha_B^2}$, рассчитываемая величина по которой находится в полном согласии с экспериментом, $\varepsilon_H = 13.6$ эВ. Характерной особенностью строения атома водорода является то, что его ядро и электрон образуют жестко связанную между собой дипольную структуру, которая количественно определяется его дипольным моментом $p = ea_B$. Наличие дипольного момента проявляется в высокой химической активности атома водорода, стремящегося к образованию более устойчивых структур.

Атом кислорода согласно диполь-оболочечной модели [11] имеет 6 валентных электронов, которые вращаются по 6 относительно независимым эллиптическим орбитам. Валентные электроны находятся в центральном поле заряда $+6q$ ядра (остова), благодаря действию которого образуется октаэдрическая конфигурация внешней оболочки (рис. 1). Она выстраивается следующим образом.

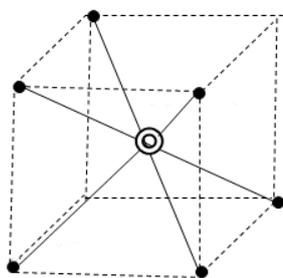


Рис. 1. Схематическое изображение электронной конфигурации атома кислорода

Из 6 валентных электрона четыре электрона 1-4 заполняют вершины тетраэдра (как наиболее устойчивой пространственной структуры), вписанного в воображаемый куб (рис. 1).

Незанятые вершины куба также представляют собой тетраэдр, и два (из 6) оставшихся электрона заполняют две вершины этого «второго» тетраэдра; в совокупности оба тетраэдра составляют куб с восемью вершинами (рис. 1). В такой кубической модели атома две пары электронов 1-5 и 3-6 образуют связанные эллиптические орбиты вдоль двух диагоналей воображаемого куба, которые имеют нулевые дипольные моменты (определяемые как сумма одинаковых и разнонаправленных локальных

дипольных моментов).

Два оставшихся диагонально не связанных электрона занимают две свободные вершины данного куба. Они образуют с ядром атома два нескомпенсированных локальных дипольных момента $p_{\text{л}}$, которые дают результирующий отличный от нуля дипольный момент атома кислорода. Угол между этими локальными дипольными моментами достаточно близок к тетраэдрическому углу (по данным эксперимента он равен 104.5°), подтверждая этим принятую тетраэдрическую модель атома. Конфигурация внешней оболочки атома кислорода отвечает общему подходу к формированию валентных оболочек с числом электронов более пяти, который заключается в последовательном заполнении вершин «пустого» тетраэдра, вписанного в куб [11]. Стремление к кубической конфигурации оболочек атомов объясняется ее высокой пространственной симметрией и тождественностью энергетических состояний валентных электронов [11].

Существенным для объяснения механизма образования связи между молекулами является то, что благодаря эллиптической форме орбиты, электроны по отношению к плоскости, проходящей через ядро-фокус и перпендикулярной большой оси эллипса, находятся согласно закону Кеплера приблизительно одинаковое время. Вместе с этим, электроны в апогее имеют большую вероятность к образованию ковалентной связи, поскольку они максимально удалены от ядра, а электроны в перигее находятся ближе к ядру и сильнее связаны с ним. Электроны в области максимального удаления от ядра по принятой в химии терминологии проявляют себя как «валентные» электроны, а в области минимального удаления от ядра – как «неподеленные пары». Физический смысл «неподеленной пары» раскрывается в эллиптической форме электронных орбит. Плоскость, проходящая через ядро, перпендикулярно большой оси эллиптической орбиты, разделяет электронную орбиту на «валентную» и «неподеленную» составляющие. Самостоятельного смысла, безотносительно принадлежности к валентному электрону «неподеленная пара» не имеет.

В несвязанном состоянии все валентные электроны атома равноценны и имеют одинаковые энергии связи (потенциалы ионизации). В процессе образования молекул атом передает свои валентные электроны на образование ковалентных связей, что приводит к фактической ионизации атома и сопутствующему повышению энергии связи оставшихся электронов с атомом (рис. 2).

Уравнение движения валентных электронов кислорода по своим относительно независимым эллиптическим орбитам можно получить на основании общего уравнения (1) [11]

$$\varepsilon(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{6e^2\sigma}{r} + \frac{4e^2}{r} + \frac{e^2\eta}{r}. \quad (3)$$

Оно получено в соответствии с принципом тождественности валентных электронов, в приближении жесткого остова и с учетом теоремы Гаусса. Здесь первое слагаемое представляет кинетическую энергию электронов на своих орбитах в точках достижения экстремума, второе слагаемое – потенциальную энергию электронов в центральном пол заряда остова атома $\sqrt{\sigma}$ (σ – константа экранирования), третье и четвертое слагаемое – энергию взаимного отталкивания электронов. Решение этого уравнения дает в первом приближении выражение для энергии связи электронов (потенциала ионизации I_0) [11, 10]

$$\varepsilon_0 = I_0 = -\frac{6e^2(\sigma - \frac{2\eta}{3})}{2a_0} = \varepsilon_{ok}(1 - \varepsilon_0^2), \quad (4)$$

где a_0 – большая полуось эллиптической орбиты выделенного электрона, $\alpha_0 = \frac{7e^2}{4I_0}$; ε_0 – эксцентриситет орбиты шестизлектронной оболочки в октаэдрической конфигурации, η – коэффициент, которым учитывается взаимодействие электронов, лежащих в одной плоскости с двумя незанятыми вершинами куба (рис. 1); $1 < \eta < 2$; ε_{ok} – энергия связи гипотетического атома с круговой орбитой, равной $\varepsilon_{ok} = 40.8$ эВ.

Таким образом, атомы кислорода представляют собой квазисферы, образуемые в результате усреднения 6-ти орбит внешних оболочек на достаточно больших временных интервалах. С одной стороны, потенциал ионизации атомов кислорода ($I_0 = 13.6$ эВ) по (4) достаточно большой для того, чтобы поддерживать шестизлектронную конфигурацию устойчивой, а с другой стороны, наличие у атомов кислорода локальных дипольных моментов на электронных орбитах обеспечивает ему способность к интенсивным межмолекулярным взаимодействиям. При этом эллиптические орбиты валентных электронов придают этим взаимодействиям высокую направленность.

Химическая связь атомов в молекуле воды обусловлена электронным строением атомов, вступающих в химическую связь. На рис. 2 представлена схема формирования молекулы воды. Атомы водорода и кислорода являются исходными в этой последовательности. На относительно больших расстояниях между ними действуют преимущественно электростатические силы притяжения, возникающие между дипольными моментами атомов в соответствии с соотношением $u = -2p^2 \cos\varphi / r^3$, где r – межатомное расстояние, φ – угол между осями диполей p [12].

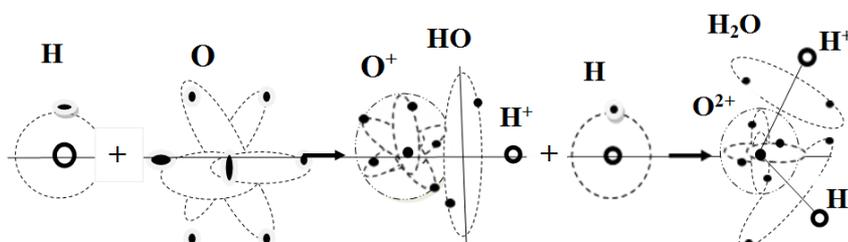


Рис. 2. Схема формирования молекулы воды в последовательности $H + O \rightarrow HO + H \rightarrow H_2O$; точками показаны электроны, полыми кружками – протоны, крупными черными кружками – остовы атома кислорода: пунктиром показаны электронные орбиты.

По мере сближения атомов диполи стремятся к взаимной ориентации типа $\downarrow\uparrow$, при которой взаимодействия между ними максимальны. На относительно небольших расстояниях энергия притяжения между атомами достигает величины достаточной, чтобы обеспечить

взаимное “проникновение” атомов. При этом электронные оболочки “перекрываются” и взаимодействия приобретают характер заряд – зарядовых. Электроны атома кислорода попадают в поле притяжения ядра атома водорода, а электрон атома водорода – в поле катиона кислорода. При дальнейшем сближении атомов возникают силы отталкивания между ядрами и электронами, принадлежащими разным атомам (рис. 2).

Чтобы обеспечить устойчивость вновь образуемой системы, электроны обоих атомов должны сохранять свое вращательное движение. Этому требованию удовлетворяет модель кольца на оси молекулы, предложенная Н. Бором [10, 13].

Согласно данной модели электроны вступающих во взаимодействие атомов обобществляются на круговой орбите, образуемой посередине между ядрами в плоскости, перпендикулярной оси молекулы. Механизм связывания атомов заключается в проявлении сил электростатического происхождения, которые изначально обусловлены взаимодействиями между дипольными моментами атомов водорода и кислорода [10, 13]. В приложении к молекулам воды эта модель предполагает обобществление электрона атома водорода с одним из электронов кислорода O и формирование связи H–O (рис. 2).

В результате образуется система положительных зарядов, – катиона O^+ и протона H^+ , связанных между собой электронами на молекулярной орбите, плоскость которой перпендикулярна линии связи между атомами.

Гидроксильная группа O–H электрически (химически) активна, поскольку у катиона кислорода O^{2+} остается «активный» электрон, который аналогичным образом создает со вторым атомом водорода вторую молекулярную орбиту и соответственно ковалентную связь (рис. 2). Образуется устойчивая структура H_2O в виде катиона O^{2+} с чрезвычайно прочной оболочкой (энергия связи электронов на этой оболочке равна 55 эВ) и пары протонов ковалентно связанных с кислородом. В составе молекулы воды уже нет атомов водорода и кислорода как это принято считать в известных моделях воды. В процессе формирования молекулы атомы водорода и кислорода ионизируются и трансформируются в ионы H^+ и O^{2+} .

Это подтверждает и объясняет тот факт, что положение протонов H^+ на связи не удается определить с помощью рентгеноструктурного анализа. Если бы атом водорода не был ионизирован и сохранял свою идентичность в составе молекулы как это принято трактовать в известных теориях химической связи, то современные средства рентгеноструктурного анализа могли бы легко определить положение протона по положению его электронной оболочки.

Кольцевая модель ковалентной связи существенно отличается от общепринятого образа химической связи в виде перекрывающихся оболочек атомов [9, 10]. Схема, приведенная на рис. 2, в качественном отношении отражает общую картину распределения зарядов молекулы воды. Электронная плотность ρ_e молекулы воды в первую очередь определяется электронами на молекулярных орбитах и электронами на четырех эллиптических орбитах атома кислорода.

Фактически молекула H_2O не имеет электронной оболочки в общепринятом смысле, когда предполагается, что исходные атомы охвачены общим электронным контуром, создаваемым перекрывающимися электронными оболочками исходных атомов водорода и кислорода.

Другой характерной особенностью ρ_e является делокализованное положение электронов на круговых молекулярных орбитах, объясняющее специфику внутри- и межмолекулярных взаимодействий. При том, что силы, связывающие между собой атомы водорода с атомом кислорода в молекуле воды, имеют однозначно установленную электрическую природу. В кольцевой модели габаритные размеры молекулы воды определяются межъядерным расстоянием гидроксильных групп H–O и диаметром молекулярных орбит, которые в совокупности дают величину порядка (2.6-2.8) Å.

Согласно экспериментальным данным молекулы воды имеют отличный от нуля дипольный момент ($p = 1.85 D$), что предполагает у нее угловую конфигурацию. В этом отношении важно понять природу и механизм образования *дипольного момента* молекул воды. Ранее эта задача решалась, исходя из представлений о так называемой ионной связи, когда атомам приписываются парциальные заряды разных знаков, которые возникают в результате перекрывания их электронных оболочек [9]. Данный подход, по сути, не имеет теоретического обоснования. В рамках модели кольца на оси молекулы эта задача решается

естественным образом. Возникновение дипольного момента молекул обусловлено различием строения атомов в составе гетероатомных молекул, у которых плоскость круговой орбиты смещается относительно геометрического центра каждой из О–Н-групп, что приводит к возникновению дипольных моментов О–Н-групп. Величина смещения зависит от разности энергий притяжения электронов на круговой орбите протоном и остовом-катионом O^{2+} соответственно. Векторная сумма дипольных моментов О–Н-групп дает результирующий дипольный момент молекулы воды.

2. Механизм формирования связи между молекулами воды

Электроны на молекулярных орбитах фактически локализованы в области между протоном и остовом кислорода, поэтому заряды протонов и катиона O^{2+} оказываются открытыми для их взаимодействия между собой и с окружающими молекулами, предопределяя избирательную направленность межмолекулярных взаимодействий. С другой стороны, электроны делокализованы в плоскости молекулярной орбиты, что также оказывает существенное влияние на характер межмолекулярных взаимодействий.

На относительно больших расстояниях молекулы, благодаря наличию у них дипольного момента, притягиваются в результате возникающих сил диполь-дипольного взаимодействия. При достижении расстояний, соизмеримых с собственными размерами молекул, начинают проявляться кулоновские силы, обусловленные взаимодействиями между зарядами катионов O^{2+} , протона H^+ и электронов на молекулярных орбитах. Максимум в распределении электронной плотности определяется положением электронов на молекулярной орбите.

Существенным представляется то, что заряд катиона O^{2+} более чем в два раза больше заряда протонов. Это приводит к неоднородному распределению зарядов молекулы и, как следствие этого, к формированию градиента напряженности электрического поля, которое в конечном итоге ответственно за взаимную ориентацию молекул. По мере сближения молекул повышается роль сил отталкивания между одноименными зарядами.

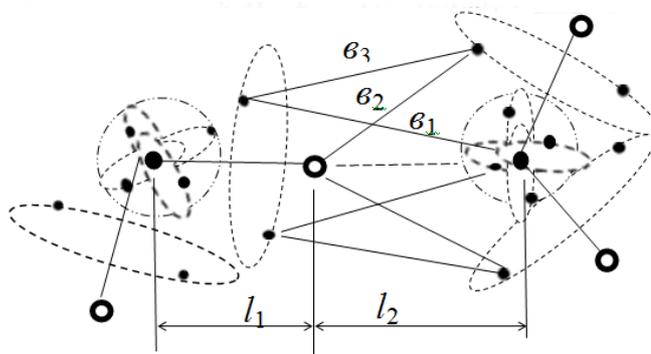


Рис. 3. Схематическое представление парного взаимодействия молекул воды. Точками показаны электроны, полыми кружками – протоны, крупными черными кружками – остовы атома кислорода; пунктиром показаны электронные орбиты.

При достижении равенства сил притяжения и отталкивания молекула приобретает устойчивое состояние. Очевидно, что относительное положение молекул должно отвечать условию минимума потенциальной энергии системы, которое выполняется при минимальном расстоянии между противоположными зарядами взаимодействующих молекул. Взаимная ориентация молекул определяется тетраэдрической конфигурацией остова-катиона O^{2+} , у которого выделенные направление электронных эллиптических орбит задают направления для создаваемых водородных связей. Благодаря тетраэдрическим углам между эллиптическими орбитами взаимодействие между катионом O^{2+} одной молекулы и протоном H^+ другой молекулы принимает целенаправленный характер. При таком распределении зарядов основные составляющие энергии парного взаимодействия можно отобразить схемой по рис. 3. Эта схема позволяет пояснить механизм формирования связи между молекулами воды.

В равновесном состоянии устойчивость молекулы определяется энергией связи, которая находится путем составления уравнения баланса

$$u = -\frac{2q_e 2q_o}{b_1} - \frac{2ep}{b_2^2} + \frac{2q_e^2}{b_3^2} + \frac{2eq_o}{l}, \quad (5)$$

где первое слагаемое представляет энергию притяжения между электронами на молекулярных орбитах первой молекулы, имеющих эффективный заряд q_e , и катионом O^{2+} , имеющим заряд $2q_o$, расстояние между ними равно b_1 ; второе слагаемое представляет энергию притяжения между зарядом e протона и дипольными моментами p на связях второй молекулы, разделяемых расстоянием b_2 ; третье слагаемое представляет энергию взаимного отталкивания электронов на молекулярных орбитах, принадлежащих разным молекулам и находящихся на расстоянии b_3 ; четвертое слагаемое – энергия взаимного отталкивания зарядов протона e и катиона q_o , находящихся на расстоянии l ; $b_1^2 = a^2 + l_1^2$, где a – радиус молекулярной орбиты, l_1 – проекция расстояния b_1 на линию связи между молекулами.

Из (5) следует, что энергия связи в первую очередь зависит от соотношения между межмолекулярным расстоянием и радиусом молекулярной орбиты (поскольку $b_1^2 = a^2 + l_1^2$). Радиус a молекулярной орбиты можно найти, используя свойство круговой орбиты, которое заключается в равенстве кинетической энергии кругового движения электронов половине потенциальной энергии электронов в центральном поле эффективного заряда, создаваемого зарядами протона и остова кислорода, так что кинетическая энергия электронов определяется выражением $\epsilon_k = \frac{4\alpha_B \epsilon^2}{a^2}$, где принята основополагающая формула для боровского радиуса $\alpha_B = \hbar/m\epsilon^2$, а также известное тождество $L = \hbar$; здесь также учтено то, что гипотетический радиус атома кислорода равен $4a_B$ [10, 11]. Энергия ионизации электронов на молекулярной орбите молекулы воды в своем несвязанном состоянии весьма близка к энергии ионизации атомов водорода и кислорода (то есть порядка 13.6 эВ).

В данном приближении радиус молекулярной орбиты равна $a \approx 1.4\text{\AA}$, то есть диаметр молекулярной орбиты приблизительно равен кратчайшему расстоянию между молекулами $\approx 2.8\text{\AA}$.

На качественном уровне рассмотрения уравнение (5) правильно предсказывает знак и величину энергии связи между атомами водорода и кислорода. Точность определения энергии связи по (5) ограничивает неопределенность входящих в это уравнение величин a , b_1 , b_2 , b_3 .

Итак, согласно предлагаемой модели водородная связь представляет энергию связи между молекулами как результат электростатического взаимодействия системы зарядов, создаваемых протоном атома водорода одной молекулы, катионом O^{2+} атома кислорода другой молекулы и электронами на молекулярных орбитах обеих молекул.

Специфика «водородной» связи видится в том, что направление связи обусловлено направленностью тетраэдрических углов эллиптических орбит остова-катиона O^{2+} , а также удвоенным зарядом $2q_o$ катиона O^{2+} , который создает повышенную электронную плотность зарядов на связи и как следствие этого повышенную энергию связи между молекулами. Из 6 валентных электронов атома кислорода 2 электрона идут на образование двух ковалентных связей O–H (на рис. 1 электроны 5 и 6), а оставшиеся четыре электрона образуют остов-катион O^{2+} с характерной тетраэдрической конфигурацией, который можно представить в виде двух пар эллиптических орбит с тетраэдрическими углами; одна из них соосна с валентными электронами (электроны 1 и 3) и не может участвовать в межмолекулярных взаимодействиях, а вторая пара (электроны 2 и 4) идет на образование двух водородных связей. Совместно с зарядами O–H-групп с характерным для них валентным тетраэдрическим углом эта пара «неподеленных» электронов обуславливает формирование гексагональной надмолекулярной структуры воды.

Существенным для понимания природы водородной связи является то, что ее формирование достигается благодаря электростатическим взаимодействиям между зарядами открытых поверхностей катиона O^{2+} и протона H^+ в отличие от сложившихся на сегодняшний день представлений о том, что межмолекулярные взаимодействия обусловлены индуцированными зарядами на атомах O и H, которые возникают за счет концентрации электронной плотности между атомами в результате перекрывания электронных оболочек водорода и кислорода. По определению ЮПАК «Водородная связь – это форма ассоциации между электроотрицательным атомом и водородным атомом». В новой редакции [4] «Водородная связь – это взаимо-

действие между атомом водорода в молекуле ... и атомом в молекуле ..., у которого существуют признаки формирования ковалентной связи». Оба определения водородной связи исходят из неверного предположения о том, что атомы водорода и кислорода в составе молекулы воды фактически сохраняют свою целостность. Рентгеноструктурные исследования фактически подтверждают необоснованность концепции водородной связи как результата перекрытия электронных оболочек [14, 10].

Если исходить из сущности связи между молекулами воды, то особенность ее образования обязана в одинаковой мере, как атому водорода, так и атому кислорода. Именно атом кислорода привносит в «водородную» связь «тетраэдрическую» специфику, обеспечивающую в конечном итоге гексагональную архитектуру плотной воды. В этом отношении термин «водородная» связь не в полной мере отражает природу и механизм образования связи между атомами водорода и кислорода в молекуле воды. По своему содержанию связь между молекулами воды является «кислород-водородной».

Кристаллическая структура воды. Надмолекулярная структура воды является завершающим звеном в структурообразовании вещества: атом – молекула – вода. Понятно, что все особенности строения плотной воды предопределены электронным строением составляющих ее молекул. Рентгеноструктурный анализ показывает, что вода в твердом состоянии имеет кристаллическую гексагональную структуру. Именно молекулы с характерной для них электронной структурой обуславливают взаимодействия в выделенных направлениях и тем самым предопределяют формирование пространственной структуры воды.

Все молекулы связаны между собой по механизму электростатического взаимодействия как было показано выше. В соответствии с рассмотренной выше моделью парного взаимодействия каждая молекула воды участвует в организации надмолекулярной структуры через посредство четырех пространственно выделенных связей. В совокупности они образуют тетраэдр, центр и вершины которого занимают молекулы воды. В совокупности они формируют бесконечную пространственную решетку в виде шестигранных колец, наподобие гексагональной структуры углерода.

На рис. 4 представлен фрагмент кристаллической структуры льда, поясняющий природу и механизм формирования надмолекулярной структуры воды. Молекулы соединены между собой по линии связи протон – эллиптическая орбита остова-катиона атома кислорода. Именно направленность эллиптических орбит атомов кислорода предопределяет построение кристаллической структуры льда. Специфика этой связи заключается в том, что благодаря направленности эллиптических орбит атомов кислорода энергия взаимодействия по линии связи достигает максимальной величины, а система в целом принимает минимум потенциальной энергии.

Каждая молекула связана со своим ближайшим окружением четырьмя связями, количественное описание которых в первом приближении дается уравнением парного взаимодействия (5). Две из них обязаны протонам H^+ (на рис. 4 показаны двойными кружками), которые возникают в результате ионизации атомов водорода в процессе формирования ковалентных связей молекул воды. Две другие связи обязаны двум эллиптическим орбитам (на рис. 4 показаны пунктирными овалами на остовах-катионах атомов кислорода), являющихся характерной особенностью атомов кислорода.

Эллиптические орбиты остова-катиона, соосные с направлениями ковалентных связей молекул воды, не участвуют в формировании «водородных» связей. Другая пара эллиптических орбит совместно с валентным углом образуют тетраэдрическую конфигурацию, которая предопределяет гексагональную структуру кристаллической воды. Одна связь, которая идет на формирование связи с молекулами в соседних слоях, на рис. 4 не показана, чтобы не затруднять восприятие изображения. Из рис. 4 видно, что электроны на молекулярных орбитах (показаны пунктирными овалами) создают фактически объемное распределение электронной плотности кристалла. Рис. 5 дает наглядное представление о генетической предопределенности кристаллической структуры льда электронным строением молекул воды.

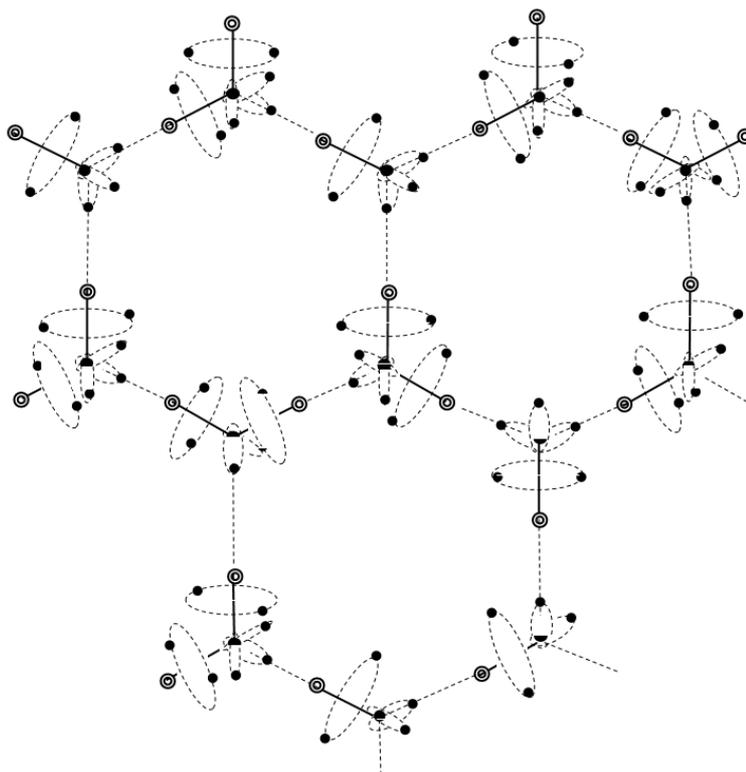


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры льда. • – электроны, ● – остов-катион атома кислорода, ⊙ – протоны; пунктирными овалами показаны молекулярные орбиты (большие диаметры) и эллиптические орбиты остова-катиона кислорода, «водородные» связи показаны пунктирными линиями, соединяющие протон и эллиптическую орбиту атома остова-катиона кислорода.

Переход твердой воды в жидкое состояние сопровождается частичным разрушением кристаллической решетки. При этом освобождаемые молекулы воды частично заполняют полости сохранившейся кристаллической структуры, а частично образуют ассоциаты с разным числом молекул. При повышении температуры число ассоциатов уменьшается, а число свободных молекул в общем объеме воды увеличивается. При температуре кипения в воде сохраняется достаточно большое количество ассоциатов. Мономолекулярное состояние воды достигается лишь в тройной точке при температуре $374\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 22 МПа . Непрерывное распределение ассоциатов по размерам в зависимости от температуры приводит к закономерному и предсказуемому поведению физических свойств воды. С другой стороны, именно физические свойства, данные о которых получают из эксперимента, являются единственным источником информации о составе и молекулярном строении воды.

4. Физические свойства воды

Физические свойства воды в конечном итоге обусловлены энергией межмолекулярных взаимодействий. Мерой межмолекулярных взаимодействий является энергия парного взаимодействия. У воды это так называемая энергия водородной связи u . Ее можно определить на основании данных измерения энтальпии плавления $\Delta H_{\text{пл}}$, которая соответствует энергии разрушения квазикристаллической решетки воды, так что $u = n \cdot \Delta H_{\text{пл}} \approx 2 \cdot 1.44 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \approx 0.12\text{ эВ}$ где n – число фактически действующих связей на молекулу, $n = 2$. Энергия «водородной» связи значительно превышает энергию связи типичных молекулярных веществ.

Такое количественное отличие стало основанием для выделения «водородной» связи в отдельный класс химических связей.

Энергию связи между молекулами в точке кипения, которая соответствует разрыву межмолекулярных связей воды, можно определить на основании очевидного соотношения $u = \kappa T_{\text{кип}} \approx 0.032\text{ эВ}$. Другой подход к определению энергии связи основан на применении соотношения $u = \kappa T_{\text{кип}} \approx 0.032\text{ эВ}$, где энтальпия образования $\Delta H_{\text{обр}}$, которая в первом приближении характеризует суммарную энергию разрыва связей. Ожидаемая величина

единичной энергии связи u мономолекулярной воды по данному соотношению получается при координационном числе $\eta \approx 12.5$. Приведенные энергетические величины дают общее представление о характере межмолекулярных взаимодействий и о процессах структурообразования. Именно они предопределяют физические свойства воды.

Электропроводность. Наиболее распространенной моделью электропроводности как твердой, так и жидкой воды является протонная модель, в основе которой лежит прыжковый механизм переноса протонов. Недостатком данной модели является нереалистичное предположение о высокой подвижности протонов, согласно которому при нормальных условиях допускаются возможными тепловые разрывы ковалентных связей О–Н. В рамках изложенных выше представлений об электронном строении воды автором предлагается гипотеза *электронной природы* электропроводности воды, которая заключается в возможности переноса заряда путем перескоков электронов между молекулами (их молекулярными орбитами). Обоснованием данной гипотезы является распределенный характер электронной плотности в объеме воды, который обеспечивает сближение молекулярных орбит (см. рис. 4) до уровня, при котором становятся возможными перескоки электронов с одной орбиты на другую в соответствии с активационным механизмом переноса электронов по ковалентным связям, так что

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{u_a}{kT}\right). \quad (6)$$

Здесь n – общее число электронов, равное числу ковалентных связей; n_0 – число «свободных» электронов, участвующих в переносе заряда, которое определяется энергетическим барьером u_a , образованным между молекулярными орбитами; kT – тепловая энергия, которая направлена на преодоление активационного барьера u_a .

Активационный механизм переноса электронов объясняет «полупроводниковый» характер температурной зависимости электрической проводимости (или электрического сопротивления) от температуры и отражает действительные процессы переноса заряда. В области низких температур число «свободных» электронов, преодолевших барьер u_a , при снижении температуры экспоненциально уменьшается, и лед проявляет себя как хороший диэлектрик. С повышением температуры число «свободных» электронов быстро увеличивается, и вода приобретает свойства полупроводника. В газовой фазе воду в первом приближении можно считать мономолекулярной и она является диэлектриком.

Согласно литературным данным энергия активации проводимости при температуре 263 К равна (11-13) ккал/моль [8]. Физический смысл энергии активации заключается в представлении ее как энергии, необходимой для отрыва электрона от молекулы воды (от ее молекулярной орбиты), фактически являющейся энергией (потенциалом) ионизации. Уменьшение потенциала ионизации (12.2 эВ) свободных молекул до уровня порядка 0.5 эВ обусловлено делокализацией электронов на молекулярных орбитах и сильным ослабляющим энергию связи влиянием со стороны зарядов катионов H^+ и O^{2+} в плотной воде. Подстановка величины u_a в уравнение (6) позволяет найти число активированных электронов n , а затем рассчитать удельную проводимость льда [15]

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m}, \quad (7)$$

где m и e – масса и заряд электрона, τ – время переброса электрона в единичном акте преодоления активационного барьера (время перескока с одной молекулярной орбиты на другую).

Подстановка известных величин в это выражение дает по порядку величин согласующиеся с экспериментом результаты [8, 15]. При этом все величины в уравнении (7), в том числе время переброса электронов τ и реальное число электронов n , участвующих в переносе заряда, точно определены и имеют однозначный физический смысл.

Диэлектрическая поляризация. Вода относится к числу наиболее трудных для диэлектрического описания объектов. Концепция ориентационной поляризации, лежащая в основе известных теорий диэлектрической поляризации жидкостей и растворов, оказалась непригодной для воды. Проблема диэлектрического описания воды заключается в первую очередь в противоречии между общепринятыми представлениями о квазикристалличности

воды, с одной стороны, и кажущейся высокой подвижностью молекул воды (которая следует из модели вращательной подвижности как атрибута диэлектрической поляризации), – с другой стороны.

А вывод о вращательной подвижности строится на экспериментальных фактах – высокой диэлектрической проницаемости и необычно малом времени диэлектрической релаксации [16]. Диэлектрические свойства льда в точке фазового перехода почти не отличаются от диэлектрических свойств воды и в температурной области изменяются непрерывно, без характерных для полярных жидкостей диэлектрических скачков [12, 16]. С одной стороны, квазикристаллическая структура воды предполагает у нее деформационный механизм поляризации, а с другой, – по всем характерным признакам поляризация воды носит ланжевенковский (поворотный) характер. Так что, в воде сочетаются, казалось бы, несовместимые свойства подвижности молекул и их принадлежность квазикристаллической структуре.

Ориентационный вклад в диэлектрическую проницаемость ϵ , которая выступает количественной мерой диэлектрических свойств, определяется в соответствии с основополагающим уравнением диэлектрической поляризации [16] где N – молекулярная плотность, p – дипольный момент молекулы, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Данное уравнение представляет ориентационный механизм поляризации, который заключается в направленной ориентации дипольных моментов молекул во внешнем электрическом поле [12, 16]. При этом предполагается, что молекулы воды в узлах кристаллической решетки льда сохраняют относительную свободу вращательного движения молекул. Данное предположение основано на относительной малости энергии межмолекулярных связей по сравнению с обычными неорганическими веществами.

Подтверждением ориентационной поляризации также может служить подъем диэлектрической проницаемости, наблюдаемый при уменьшении температуры льда в области температур (150-250) К, который предсказывает уравнение (8). Подстановка в него численных величин $N = 3 \cdot 10^{22}$ 1/моль; $p = 1.85D$, $T = 250$ К дает $\epsilon = 12.1$. Измеренная величина диэлектрической проницаемости льда при данной температуре равна $\epsilon \approx 90$.

Это означает, что кроме ланжевенковского вклада в диэлектрическую проницаемость присутствует неучтенный в уравнении (8) вклад, обусловленный специфическим строением воды.

В настоящее время для объяснения диэлектрических свойств воды предлагается модель, в основе которой лежит гипотеза о наличии у воды специфических ориентационных дефектов, предположительно возникающих в результате перескоков протонов между молекулами вдоль водородных связей [8, 16]. Однако анализ показывает, что данный подход не приемлем, поскольку, как уже отмечалось, принимаемое в его основе предположение об ориентационных дефектах приводит к нереалистическому предположению о возможности отрыва протонов от своих молекул воды; при этом протону необходимо преодолеть энергетический барьер, равный энергии ковалентной связи (порядка 5 эВ)!

Опираясь на предшествующий анализ электронного строения воды, можно предложить модель ориентационной поляризации, в основе которой также лежит идея активационных прыжков, но не протонов, а электронов. Обоснованием гипотезы перескоков электронов с одной молекулярной орбиты на другую может служить уголковое строение молекулы воды и высокая делокализация электронов на молекулярных орбитах ковалентных связей О–Н-групп.

Расстояние между электронами на молекулярных орбитах О–Н-групп у отдельной молекулы воды оказывается предельно малым и вероятность перескоков электронов с одной молекулярной орбиты на другую становится очень высокой. Энергия активации перескока электрона между молекулярными орбитами, принадлежащими одной молекуле, оценивается на уровне 0.01 эВ. По всей видимости, частоте внутримолекулярных перескоков соответствует наблюдаемая в ИК-диапазоне спектральная линия поглощения 60 см^{-1} .

Этот процесс внутримолекулярных перескоков электронов существенно отличается от рассмотренного выше механизма электропроводности, основанного на гипотезе перескоков электронов между молекулами; энергия активации межмолекулярных прыжков значительно больше и имеет порядок 1 эВ.

В результате перескоков электронов между молекулярными орбитами на одной молекуле образуются своеобразные ориентационные «дефекты» в виде одноэлектронных орбит (когда один из электронов покидает свою молекулярную орбиту) и в виде трехэлектронных орбит (когда орбита приобретает дополнительный третий электрон).

Приобретение или потеря одного электрона по отношению к исходной двухэлектронной молекулярной орбите приводит к перераспределению электронной плотности зарядов и соответствующему изменению эффективного дипольного момента данной молекулы.

Перескок электрона с одной орбиты на другую приводит к фактическому повороту дипольного момента молекулы. Процессы переброса электронов по орбитам проявляются в виде эффекта ориентационной подвижности молекул.

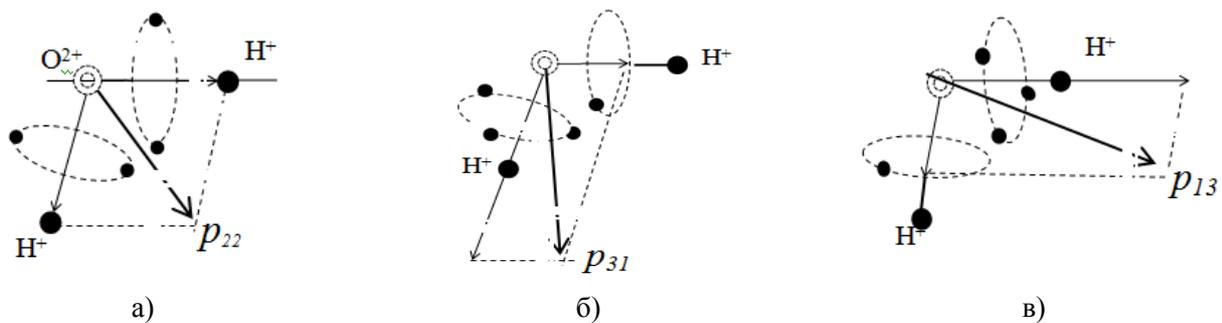


Рис. 5. Схема формирования поворотной поляризации как результата перескоков электронов между молекулярными орбитами на О-Н-связях. Здесь двойными кружками изображены остовы атомов кислорода O^{2+} , черными кружками – протоны H^+ , точками – электроны на молекулярных орбитах (показаны пунктиром).

На рис. 5 приведена схема, поясняющая механизм формирования поворотной поляризации. В исходном состоянии (5а) ковалентные связи О–Н- групп создаются на основе одинаковых двухэлектронных молекулярных орбит. Электронные плотности и соответственно дипольные моменты на связях одинаковы и создают результирующий дипольный момент молекулы p_{22} . В результате перескока электрона с верхней орбиты на нижнюю (5б) электронная плотность верхней О–Н-группы уменьшается, а нижней – увеличивается, так что дипольный момент верхней О–Н-группы уменьшается, а нижней О–Н-группы – увеличивается. Результирующий дипольный момент молекулы становится равным p_{31} . Перескок с нижней О–Н-группы на верхнюю (5в), наоборот, уменьшает дипольный момент нижней О–Н-группы и увеличивает дипольный момент верхней О–Н-группы, так что результирующий дипольный момент молекулы становится равным p_{13} . В отсутствие внешнего электрического поля перескоки электронов между орбитами равновероятны и дипольный момент молекулы определяется ее исходным квазистатическим состоянием. Рис. 5 иллюстрирует эффективность поворотного механизма ориентационной поляризации.

В электрическом поле активированные молекулы формируют ориентационную поляризацию, количественно определяемую уравнением диэлектрической проницаемости, наподобие (8),

$$\epsilon_{эфд} - n^2 = \frac{4\pi N_d p_{эф}^2}{3kT}, \tag{9}$$

где N_d – число ориентационных дефектов, $p_{эф}$ – эффективный дипольный момент активированных молекул.

Величина дипольного момента $p_{эф}$ здесь не определена. В принципе его можно рассчитать на основании данных по дипольным моментам $p_{д1}$ и $p_{д3}$ одноэлектронной связи одной из О–Н-групп и трехэлектронной связи другой О–Н-группы данной молекулы. По порядку величин он оценивается на уровне (4-5)D.

Можно предложить подход к описанию диэлектрической поляризации воды, основанный на представлении о диффузионной природе поступательно-вращательного движения молекул воды, который ранее был разработан в отношении протонного механизма формирования поляризации [16]. Он исходит из предположения о том, что тепловые флуктуации вызывают два вида диффузии – электронную (внутримолекулярную) и межмолекулярную

(связанную с разрывом и образованием водородных связей). Им соответствуют "собственные" частоты ν_p и ν_D , задаваемые энергетическими барьерами u_p и u_D .

Эти характерные частоты с учетом их "релаксационного" уширения формируют соответствующие области диэлектрической релаксации, которым соответствуют так называемая область поглощения Поли и дебаевская область релаксации по (8) [16].

Согласно этому подходу высокая диэлектрическая проницаемость воды является следствием ее структурных особенностей, когда «водородные» связи удерживают выделенное направление диполя молекулы в течение времени их "жизни" и тем самым обеспечивают многократную поляризацию каждой молекулы, обусловленную активационно-флуктуационным механизмом тепловых прыжков электронов между молекулярными орбитами. Лежащие в основе диэлектрической поляризации процессы перескоков электронов и процессы разрыва и образования «водородных» связей подчиняются больцмановскому распределению, которое и предопределяет однорелаксационный характер поляризации воды.

Диффузионное происхождение времен диэлектрической релаксации позволяет объяснить отсутствие распределения времен релаксации в диэлектрическом контуре поглощения, совершенно несвойственное сильно ассоциирующимся жидкостям, то есть объясняет почему вода ведет себя как дебаевская система из одинаковых и слабо взаимодействующих между собой микрочастиц, имеющих одно единственное время релаксации. Аналогичным образом объясняется применимость релаксационной теории Дебая к описанию частотного поведения диэлектрической проницаемости льда. Так что релаксационные свойства льда и воды близки к дебаевскому поведению, для которого характерно очень малое распределение времен релаксации [16].

Приведенный выше анализ показывает, что электроны на молекулярных орбитах разделены относительно небольшим потенциальным барьером. Поэтому электроны непрерывно совершают прыжки между молекулярными орбитами, обеспечивая тем самым формирование ориентационной поляризации. Идея активационного механизма поляризации заключается в том, что тепловые флуктуации периодически выносят электроны на вершину активационного барьера, обеспечивая тем самым молекуле воды переход в газоподобное состояние, для которого правомерно ланжевенновское описание.

Во внешнем электрическом поле возникает электрический момент молекул воды, выделенный в направлении поля, который по своему макроскопическому проявлению не отличается от ориентационного (ланжевенновского) электрического момента в "обычных" жидкостях. В этой связи электронно-прыжковый механизм поляризации может быть принят в качестве альтернативного подхода к анализу и объяснению диэлектрических свойств воды, в соответствии с которым

$$\epsilon_{\text{пов}} - n^2 = \frac{4\pi N_a p_{\text{пов}}^2}{3kT}, \quad (10)$$

где $\epsilon_{\text{пов}}$ – квазистатическая диэлектрическая проницаемость, обусловленная поворотным механизмом поляризации; N_a – число активированных молекул, $p_{\text{пов}}$ – эффективный дипольный момент молекулы, обусловленный поворотным механизмом поляризации воды; k – постоянная Больцмана, T – температура.

Величина $\epsilon_{\text{пов}}$ согласно (10), определяется суммой электрических моментов $p_{\text{пов}}$ молекул, находящихся в данный момент времени в активированном состоянии. Количество таких молекул N_a определяется в соответствии с больцмановским распределением, по аналогии с (6)

$$N_a = N \exp\left(-\frac{u_p}{kT}\right), \quad (11)$$

где N – молекулярная плотность.

Энергия активации u_p значительно меньше энергии разрыва «водородной» связи, поэтому за время ее жизни t_b электрон успевает совершить n_p скачков через барьер u_p . За это время t_b каждая молекула вносит проекцию своего дипольного момента на направление поля n_p раз. Такое многократное участие каждой молекулы в формировании результирующего электрического момента эквивалентно увеличению в системе общего числа поляризующихся микрочастиц. Данное обстоятельство следует учесть в (10) введением соответствующего коэффи-

циента. В первом приближении он может быть определен как отношение поглощаемой водой энергии внешнего источника колебаний ε_b в системе за время t_b к энергии ε_p , рассматриваемой в той же системе, но за время t_p , соответствующее единичному акту взаимодействия электрона с полем. С другой стороны, мерой поглощаемой водой энергии поля может служить коэффициент диэлектрических потерь ε'' , так что $\varepsilon_b \sim \varepsilon''$ [16]. Поэтому $n_e = \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_p} = \frac{\varepsilon''_D}{\varepsilon''_P} \approx 21$, где ε''_D и ε''_P – амплитудные значения диэлектрических потерь в соответствующих областях релаксации. Здесь предполагается, что характеристическим временам t_p и t_b соответствуют области электронной и молекулярной релаксации [16]. С учетом (11) уравнение (10) принимает вид

$$\varepsilon_{пов} - n^2 = \frac{4\pi N_a P_{пов}^2}{3kT} \frac{\varepsilon''_D}{\varepsilon''_P}. \quad (12)$$

За время t_b электрон совершает число прыжков, равное $n_p = t_b/t_p = \tau_D/\tau_p \approx 300$, где t_p – время между двумя последовательными перескоками электрона через барьер u_p ; τ_p – время, имеющее смысл времени релаксации процесса активации электрона.

Различие между величинами n_e и n_p заключается в том, что в результате динамических процессов разрыва и образования «водородных» связей каждая молекула не остается в фиксированном положении, а в течение времени жизни «водородной» связи находится в непрерывном поступательно-вращательном движении. Но угловое положение каждой молекулы предопределяет проекцию ее дипольного момента на направление поля E и тем самым поляризацию на временном интервале t_b , а в конечном итоге и $\varepsilon_{пов}$ воды. На основании данных τ_D и τ_p можно определить время вращательной релаксации молекулы воды $\tau_r = \tau_D/n_e \approx 5 \cdot 10^{-13}$ с.

Теперь уравнение (12) можно модифицировать, исключив из него трудно определяемую величину N_a . Для этого учтем активационный характер времени электронной релаксации

$$\tau_p = \tau_0 \exp\left(\frac{u_p}{kT}\right).$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель.

Здесь параметр τ_p связан со средним временем пребывания электрона в одном из квазиустойчивых положений на молекулярной орбите. Обратная ей величина представляет частоту ν_p перескоков электрона через барьер u_p , т.е. $\nu_p = 1/2\pi\tau_p$. Аналогично для параметра τ_0 имеем $\tau_0 = 1/2\pi\nu_0$, где ν_0 – можно трактовать как частоту "свободных" колебаний (либраций) электрона во время его "ожидания" скачка через барьер u_p . Используя полученные данные, число активированных молекул (электронов) $N_a = N \nu_p / \nu_0 = N \tau_0 / \tau_p$. Теперь уравнение (12) может быть записано через релаксационные параметры или через характеристические частоты, так что

$$\varepsilon_{пов} - n^2 = \frac{4\pi N_a P_{пов}^2}{3kT} \frac{\tau_0 \tau_D}{\tau_p \tau_r} = \frac{4\pi N_a P_{пов}^2}{3kT} \frac{\nu_p \nu_r}{\nu_0 \nu_D}. \quad (13)$$

Частоты $\nu_0 = 22$ ТГц и $\nu_p = 5.7$ ТГц соответствуют диэлектрическому спектру воды; им соответствуют спектральные линии ИК-поглощения ≈ 800 см⁻¹ и 200 см⁻¹ соответственно. Подстановка этих величин в (13) дает величину ≈ 75 , которая с учетом ланжевенковского вклада по (10) согласуется с измеренной диэлектрической проницаемостью.

Надо отметить, что в уравнениях диэлектрической проницаемости (10) и (13) в отличие от уравнений известных теорий диэлектрической поляризации отсутствуют подгоночные параметры, а описываемое этими уравнениями явление поляризации имеет ясный физический смысл.

В свете новых представлений об электронно-поворотном механизме диэлектрической поляризации становится понятным и объяснимым поведение статической ДП в зависимости от температуры. Ее своеобразие заключается в том, что диэлектрическая проницаемость воды описывается уравнением (13), согласно которому диэлектрическая проницаемость обратно пропорциональна температуре. Причем в области фазового перехода вода – лед, где для "обычных" полярных систем наблюдается диэлектрический скачок, поведение воды остается практически неизменным. Такое поведение объясняется тем, что подвижность электронов на молекулярных орбитах является молекулярной характеристикой, которая остается неизменной как в твердом, так и в жидком состоянии.

Важным представляется то, что данные эксперимента по диэлектрической проницаемости и расчеты по уравнению (13) свидетельствуют о том, что вода вплоть до температуры кипения представляет собой сложную систему из совокупности мономерных молекул и ассоциатов с разным числом молекул.

Тепловые свойства. Важными для описания тепловых свойств воды являются *температуры плавления и кипения*. В гомологическом ряду H_2X ($X = O, S, Se, Te, Po$) температуры плавления $T_{пл}$ и кипения $T_{кип}$ воды ведут себя непредсказуемым, аномальным образом. Экстраполяция величин $T_{пл}$ и $T_{кип}$ в ряду H_2X на воду дает предполагаемые величины $T_{пл} = -95$ °С и $T_{кип} = -70$ °С, которые существенно отличаются от наблюдаемых в эксперименте величин 0 и 100 °С соответственно. В целом такое непредсказуемое поведение $T_{пл}$ и $T_{кип}$ объясняется квазикристаллическим строением воды.

Возникает вопрос, почему подобная структура отсутствует у других веществ данного гомологического ряда. Причины такого разительного различия следует искать в особенностях электронного строения молекул, составляющих данные вещества. Ключевым для понимания наблюдаемого поведения $T_{пл}$ и $T_{кип}$ является тот факт, что молекулы воды имеют наибольшую в ряду халькогенов энергию взаимного притяжения молекул по (5), которая в свою очередь обусловлена наибольшей в этом ряду величиной эффективного заряда q , задаваемого константой экранирования $\sigma = 1,1$, так что $q = e\sigma$ [10, 11]. У ближайшего к кислороду атома серы S константа $\sigma = 0.72$ существенно меньше. У остальных атомов данной группы таблицы Менделеева она еще меньше.

Другим определяющим фактором является тетраэдрическая конфигурация молекул воды. У воды валентный угол наиболее близок к тетраэдрическому и равен 104.5°, а у родственных воде молекул H_2S и H_2Se они равны 92.2° и 91° соответственно, то есть они ближе к 90°. Причиной уменьшения валентного угла у молекул H_2S и H_2Se является ослабление энергии связи электронов, находящихся на O–H-связи, с материнским остовом-катионом. Это связано с уменьшением потенциалов ионизации у остова-катиона атомов шестой группы таблицы Менделеева, определяющих его жесткость, а также с меньшим по сравнению с кислородом влиянием зарядов тригональной пирамиды (как части тетраэдрического строения валентных оболочек) на электроны молекулярной орбиты.

Другими словами, у молекул воды электроны на молекулярной орбите находятся в непосредственной близости к электронам валентной оболочки катиона кислорода. У других молекул этого класса электроны на молекулярной орбите находятся на более удаленных расстояниях от катионов X^{2+} и ориентирующее влияние их электронных конфигураций на валентный угол оказывается более низким по сравнению с водой.

Теплоемкость c_p льда в зависимости от температуры ведет себя вполне закономерно, увеличиваясь вплоть до температуры перехода в жидкое состояние, отражая процессы накопления тепловой энергии в межмолекулярных связях. При переходе в жидкое состояние теплоемкость c_p скачком увеличивается приблизительно до 18 кал/моль·град, что объясняется в первую очередь процессами разрыва «водородных» связей. Аномально высокая теплоемкость воды обязана квазикристаллической структуре воды, на разрушение которой идет большая часть подводимой к веществу энергии. Происходит своеобразное внутреннее плавление квазикристаллических молекулярных фрагментов с образованием более простых ассоциатов и мономолекулярной воды.

Невысокая величина **теплопроводности** воды является следствием относительно малого числа переносчиков тепловой энергии, в связи с весьма большими межмолекулярными энергетическими барьерами.

Таким образом, все наблюдаемые физические свойства воды находят свое обоснование и объяснение в рамках электронно-активационной модели внутри- и межмолекулярного переноса электронов.

Выводы

1. Показана генетическая обусловленность электронного строения воды электронным строением молекул воды и составляющих ее атомов.

2. Установлена специфика «водородной» связи, заключающаяся в особенностях O–H-связи, природа и механизм формирования которой раскрываются в кольцевой модели ковалентной связи и в особенностях электронного строения атома кислорода.
3. Установлен механизм формирования кристаллической структуры льда и квазикристаллической структуры воды.
4. В рамках двухструктурной континуальной модели заложены основы количественного описания физических свойств воды.
5. Основные физические свойства находят свое объяснение в модели флуктуационных пере-скоков электронов между молекулярными орбитами.

Литература

- [1] Белая М.Л., Левадный В.Г. Молекулярная структура воды. М.: Знание. 1987. 64с. (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Физика», №11).
- [2] Вода: структура, состояние, сольватация. Под редакцией А.М. Кутепова. М.: Наука. 2003. 404с.
- [3] Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ. 1987. 171с.
- [4] Захаров С.Д., Мосягина И.В. Кластерная структура воды. Препринт. Физический институт РАН. 2011. 20с. (доступен в Интернете).
- [5] Маленков Г.Г. Физическая химия. Современные проблемы. М. 1984. С.41-76.
- [6] Маэно Н. Наука о льде. М.: Мир. 1988. 231с.
- [7] Тонконогов М.П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Успехи физических наук. 1998. Т.168. №1. С.29-54.
- [8] Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойство воды. Л.: Гидрометеоиздат. 1975. 280с.
- [9] Эткинс П. Физическая химия. Т.1 и 2. М.: Мир. 1980. 580; 584с.
- [10] Потапов А.А. Природа и механизмы связывания атомов. М.: РИОР: ИНФРА-М. 2013. 295с.
- [11] Потапов А.А. Ренессанс классического атома. М.: Издат. Дом «Наука». 2011. 444 с.; Ренессанс классического атома. Физические основы электронного строения атомов. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011. 444с.
- [12] Потапов А.А. Деформационная поляризация: поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука. 2004. 511с.
- [13] Потапов А.А. Природа и механизм образования ковалентной связи. Бутлеровские сообщения. 2012. Т.32. №10. С.1-17.
- [14] Цирельсон В.Г., Антипин М.Ю. Новые представления о химической связи по данным о распределении электронной плотности. В кн. Проблемы кристаллохимии. Порай-Кошиц М.А. (ред.). М.: Наука. 1989. С.119-160.
- [15] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. 1978. 702с.
- [16] Потапов А.А. Ориентационная поляризация. Поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука. 2000. 336с.