

03;05;11

## ОБРАЗОВАНИЕ ДОЛГОЖИВУЩИХ АССИЦИИРОВАННЫХ СТРУКТУР ЖИДКОЙ ВОДЫ ВО ВНЕШНИХ СИЛОВЫХ ПОЛЯХ

© А.Г.Липсон, В.А.Кузнецов

Институт физической химии РАН, 117915 Москва, Россия  
(Поступило в Редакцию 29 марта 1995 г.)

### Памяти академика Б.В.Дерягина

Проведены систематизации и анализ данных по структуре и свойствам жидкой воды, подвергнутой воздействию внешних силовых полей (ультразвук, СВЧ, капиллярная конденсация). Установлено, что образование долгоживущих ассоциированных структур может быть связано с образованием сильных молекулярных комплексов, состоящих из кластеров воды  $(\text{H}_2\text{O})_n$  и содержащихся в ней неорганических примесей. Показано, что при достаточно низких температурах свойства капиллярно-конденсированной воды определяются образованием в ней квантовой ферми-жидкости.

В мировой научной литературе непрерывно публикуются результаты исследований структур жидкой воды и ее дефектов. Данные рентгеноструктурного анализа, нейтронографии, колебательной спектроскопии, ЯМР, сонолюминесценции позволяют предположить существование в жидкой воде, а также в ее парах в атмосфере сложных структур — динамических ассоциатов [1,2]. Роль ассоциатов особенно ярко проявляется при воздействии внешних силовых полей на жидкую воду. К таким воздействиям можно отнести звуковые импульсные СВЧ, а также капиллярные силы вблизи гидрофильных поверхностей в капиллярах или на поверхности электродов при электролизе [3]. Указанные воздействия на воду приводят к тому, что ее поведение становится аналогичным жидкокристаллическому, которое невозможно себе представить без определяющей роли структурирования жидкой воды, выражающемся в образовании метастабильных ассоциатов  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , существующих в процессе обработки воды в силовых полях. В этом случае вода, как известно, проявляет свойства твердого тела (например, струя воды обладает хрупкостью при СВЧ обработке [4]). Как показано Б.В.Дерягиным с сотрудниками, вблизи гидрофильных поверхностей характерное время релаксации сдвиговых напряжений

воды составляет  $\tau \sim 10^{-5}$  с [4], в то время как для обычной воды в объеме это время оценивается как  $10^{-11}$  с (характерное время оседлости в жидкости) [5-7]. Недавно в [3] установлено, что в процессе электролиза в растворах  $\text{H}_2\text{O}$  вблизи серебряного электрода также возникает значительное уплотнение воды ( $\rho \simeq 1.5 \text{ г/см}^3$ ), распространяющееся на 3-4 монослоя, примыкающих к электроду (12-15 Å) и имеющих квазикристаллическую структуру.

В последнее время опубликовано значительное число работ, посвященных наблюдению сонолюминесценции (СЛ) при воздействии ультразвука с частотами  $10^4$ - $10^5$  Гц на жидкую воду как в кавитационном [8-11], так и, что еще более важно, в докавитационном режимах [12,13]. В этих работах было показано, что наряду с голубой люминесценцией воды, связанной с образованием и рекомбинацией ОН-радикалов, наблюдается свечение, связанное с неорганическими примесями, растворенными в воде [7,8]. Установлено, что СЛ наблюдается лишь при температурах воды  $t \leq 70^\circ\text{C}$ , поскольку при более высоких температурах происходит распад ассоциатов  $(\text{H}_2\text{O})_n$ . Кроме того, следствием СЛ является образование пероксидов  $\text{H}_2\text{O}_2$ , которое объясняется с позиций, аналогичных механодеструкции полимеров — разрыва связей в ассоциатах  $(\text{H}_2\text{O})_n$  [11]. Перечисленные особенности жидкой воды, находящейся под воздействием силовых полей, позволяют предположить, что по совокупности макропризнаков жидкая вода данного типа представляет собой динамически глубоко ассоциированную квазиполимерную систему, обладающую свойствами твердого тела.

Данные, накопленные в последние десятилетия, как будет показано ниже, позволяют с совершенно новых позиций объяснить результаты по структуре и свойствам так называемой “аномальной” воды, синтезированной при капиллярной конденсации Н.Н.Федякиным и исследованной в работах Б.В.Дерягина и Н.В.Чураева с сотрудниками. Эти результаты не получили научного признания в основном по причине значительных уровней неорганических загрязнений, содержащихся в такой воде [13]. Во избежании возможных недоразумений в дальнейшем мы будем называть данную систему термином капиллярно-конденсированная вода (ККВ) с целью подчеркнуть источник ее уникальных свойств, которые будут истолкованы с позиций учета образования ассоциатов (кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ), связанных с неорганическими примесями. Напомним, что основным методом получения ККВ являлась конденсация недосыщенных паров воды на поверхности свежетынутых кварцевых капилляров радиусом 1-20 мкм в условиях вакуума [14]. В экспериментах использовался дегазированный бидистиллят, очищенный от органических соединений (концентрация органики не более  $5 \cdot 10^{-9}$  моль/л). На основании экспериментальных данных, полученных в [14-21] основными (воспроизводимыми в работах различных исследователей) свойствами ККВ являются следующие: 1) повышенная плотность, достигающая для особо чистых образцов значения  $\rho = 1.4 \text{ г/см}^3$ ; 2) повышенная вязкость (в 12-15 раз выше, чем у обычной воды); 3) температура замерзания (для чистых образцов ККВ)  $T < 173 \text{ К}$ ; 4) коэффициент преломления  $n \simeq 1.49$ ; 5) повышенное поверхностное натяжение по сравнению с обычной  $\text{H}_2\text{O}$ ; 6) темпе-

ратура перехода ККВ в обычное состояние с плотностью  $\rho = 1.0 \text{ г/см}^3$ ;  $T > 800 \text{ К}$ ; 7) энергия связи  $E_0 \approx 50 \text{ ккал/моль}$ ; 8) наличие жидкокристаллических свойств, что проявляется в особенностях дифракционной картины рентгеновских лучей, электронографии; 10) обязательное наличие неорганических примесей, особо часто Si, Na, Ca, K, O (в некоторых случаях S, B и т.д.); 11) парамагнитные свойства; 12) отсутствие новых полос в спектрах ИК и КР и их сдвиг в коротковолновую область в сравнении со спектрами обычной воды.

Наибольшее возражение в отношении понимания ККВ как особой фазы воды вызывало наличие в ней неорганических примесей [13], присутствием которых в ККВ пытались объяснить все ее уникальные особенности. В этом случае ККВ рассматривали как обычную воду, в которой растворены не взаимодействующие с нею примеси, смытые со стенок капилляра в результате взаимодействия паров воды с его поверхностью. Далее мы покажем, однако, что наличие примесей в ККВ отнюдь не является препятствием для рассмотрения ее как системы типа  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , стабилизированной неорганическими примесями.

С этой целью рассмотрим в первую очередь условия получения ККВ, т.е. условия конденсации недосыщенных паров воды на поверхности кварцевого капилляра в вакууме. Как указывается в [14], необходимым условием получения ККВ являлась неравновесность процесса, выражавшаяся в колебаниях давления (откачка и напуск) недосыщенных паров воды внутри свежетянутых кварцевых капилляров. В статических условиях образования ККВ не наблюдалось. В этой связи условия получения ККВ оказываются во многом аналогичными условиям получения кластеров воды  $(\text{H}_2\text{O})_n$  из газовой фазы [22]. Для получения таких кластеров используют процессы конденсации в вакууме газовой фазы высокого давления, содержащей водяной пар (типично 98% He + 2%  $\text{H}_2\text{O}$  (пар)). При этом образуются кластеры  $(\text{H}_2\text{O})_n$  с широким набором  $n$  (от 2 до многих сотен). Такие кластеры при электронных возбуждениях ведут себя как единое целое, т.е. переходят в возбужденное электронное состояние. При отщеплении электрона кластер ионизируется или может вступать в химическую связь [23]. Недавно [24] методами ИК и КР спектроскопии было показано, что кластеры  $(\text{H}_2\text{O})_n$  при  $n \geq 6$  уже не имеют кольцевой структуры в отличие от кластеров с  $n < 6$  (рис. 1, а, б). Кластеры с  $n > 6$  с необходимостью обладают O—H связью, которая является двойным донором протонов (рис. 1, б). Авторы [24] назвали ее двойной  $\pi$ -водородной связью. Эта O—H связь весьма активна и посредством ее кластеры с  $n > 6$  могут вступать в различные соединения, образуя молекулярные комплексы, в том числе и с неорганическими атомами, имеющими незаполненные орбитали ( $v$ -типа). С другой стороны, как известно [25–29], свежобразованная поверхность, в том числе и кварца, обладает высокой активностью в отношении взаимодействия с химическими веществами, содержащими ненасыщенные связи. Обычным процессом, протекающим на свежобразованной поверхности  $\text{SiO}_2$ , является восстановление кремния [30], сопровождающееся также образованием радикальных (силиленовых) центров  $\text{Si}\dot{\text{O}}$ . Образующиеся на поверхности атомы кремния (в основном в напряженных участках поверхности  $\text{SiO}_2$ ) неустойчивы и могут переходить в раствор, состоящий из кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_n$  (так на-

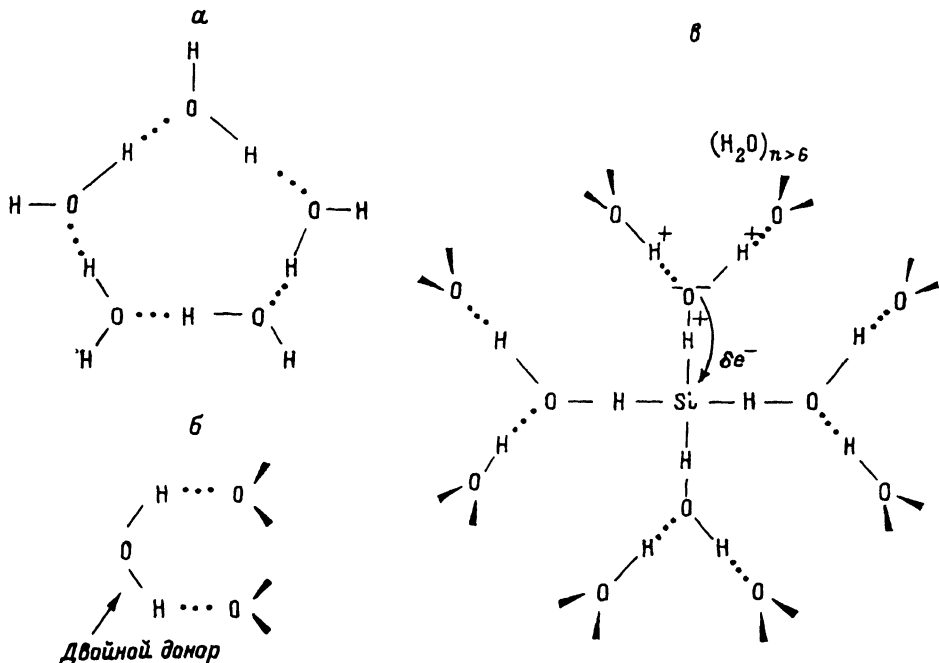


Рис. 1. Схема кластера воды  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 5$  (а),  $n \geq 6$  (б)) [24] и возможная схема образования молекулярного комплекса  $\text{Si}-(\text{H}_2\text{O})_{n>6}$  (в).

зывается процесс “выщелачивания”). Одновременно раствор обогащается и кислородом. Кроме того, в раствор могут также переходить и примеси в  $\text{SiO}_2$ , сегрегированные в приповерхностном слое вблизи дислокационных скоплений (такими примесями являются Na, Ca, K и т.д.). Нестехиометрические атомы кремния, находящиеся на поверхности  $\text{SiO}_2$  или перешедшие в раствор, будут взаимодействовать с кластерами  $(\text{H}_2\text{O})_{n \geq 6}$  с образованием сильных молекулярных комплексов типа  $[\sigma\pi]$  за счет переноса электронной плотности с O–H связи, являющейся двойным донором, на свободную орбиталь Si, в результате чего осуществляется семиполярная (одноэлектронная) связь и образуется сильный комплекс с переносом заряда (КПЗ) (рис. 1, в). При этом свободная орбиталь атома кремния выступает в качестве акцептора. Отметим, что количество образующихся в капилляре комплексов  $\text{Si}-(\text{H}_2\text{O})_n$  лимитируется плотностью размещения активных центров на его поверхности. В этом по-видимому, и заключается причина невозможности получения больше микрограмма ККВ при конденсации недосыщенных паров воды в капилляре.

Покажем, что энергия связи таких КПЗ весьма велика и сопоставима со значением  $E_0$ , приведенным в пункте (7) свойств ККВ. Поскольку потенциал ионизации кластера  $(\text{H}_2\text{O})_n$  в данном случае определяется энергией O–H  $\sigma$ -связи, равной  $(I_d)_{(\text{H}_2\text{O})_n} \simeq 4.0$  эВ [8], а электронное сродство кремния  $(E_a)_{\text{Si}} = 1.8$  эВ [30], то энергия связи комплекса выразится как

$$E_0 = (I_d)_{(\text{H}_2\text{O})_n} - (E_a)_{\text{Si}}. \quad (1)$$

Отсюда  $E_0 \simeq 2.2$  эВ/атом или 52 ккал/моль. С другой стороны,  $E_0$  комплекса можно выразить и через энергию двойной водородной связи ( $2E_H$ ) (рис. 1, в)  $E_0 = (E_a)_{Si} + 2E_H$ , что дает с учетом значения  $2E_H \simeq 0.4$  эВ то же значение  $E_0 \simeq 2.2$  эВ/ат., что и формула (1). Отметим, что  $E_0 = 2.2$  эВ соответствует желтой полосе поглощения и, таким образом, комплексообразование в системе  $Si-(H_2O)_n$  хорошо объясняет желтую окраску ККВ. Поскольку атом Si имеет 4 свободных орбитали, то он может одновременно вступить в связь с 4 кластерами  $(H_2O)_n$ . При среднем значении  $10 \leq n \leq 100$  [14] количество кремния, содержащегося в ККВ, составит 0.3–3.0 ат.%, что примерно и соответствует его содержанию в ККВ по данным микронзондового и нейтронно-активационного анализа [13].

Несмотря на относительно высокую энергию связи молекулярных комплексов ККВ, последняя должна быстро деградировать при выходе из капилляра за счет механодеструкции [28] (разрыва водородных связей), приводящей, как это следует из рис. 1, в, и к диссоциации самого комплекса при достижении значения  $n < 6$ . Поэтому, очевидно, вне капилляров ККВ существовать не может.

Таким образом, ККВ в первом приближении можно представить как систему кластеров  $(H_2O)_n$  (где  $10 \leq n \leq 100$ ), соединенных между собой неорганическими примесями (преимущественно атомами кремния). Такая система будет обладать повышенными значениями плотности, вязкости и коэффициента преломления. Растворяющая способность такой жидкости возрастет вследствие увеличения ее полярности, поскольку при образовании КПЗ коэффициент диэлектрической проницаемости в данном случае  $\epsilon = n^2$  ( $n = 1.49$ ) увеличивается примерно на 25% по сравнению с обычной водой ( $n = 1.33$ ). Сильные молекулярные комплексы с полным переносом электрона от донора к акцептору обладают парамагнетизмом, что наблюдается также и в случае ККВ. Образование молекулярных комплексов в ККВ подтверждается также тем фактом, что спектры ИК и КР концентрированной ККВ не содержат новых по сравнению с обычной (исходной) водой линий, а испытывают сдвиг в коротковолновую область. Такое поведение, в частности, для ИК спектров типично при образовании соединений с семиполярной связью [23, 31] и объясняется изменением частоты деформационных и валентных колебаний при изменении длины связей в компоненте донорно-акцепторного комплекса.

Предложенная модель ККВ как молекулярного донорно-акцепторного комплекса, образованного при взаимодействии кластеров воды  $(H_2O)_n$  с атомами неорганических примесей, имеющих незаполненные орбитали, позволяет объяснить также аномальное поведение коэффициента объемного расширения ( $\alpha$ ) в ККВ при низких температурах ( $T \ll 273$  К). Это свойство невозможно интерпретировать, рассматривая ККВ как смесь не взаимодействующих компонентов (раствор неорганических примесей в обычной воде [13]). В сильно разбавленной ККВ ниже 0 уже при  $T \simeq 260$  К наблюдается резкий рост  $\alpha$ , связанный с образованием кристаллической фазы льда (рис. 2, кривая 1). При меньшем разбавлении ККВ (рис. 2, кривая 2) процесс кристаллизации начинается ниже 220 К. Характерной особенностью этой кривой является кубическая зависимость ( $\alpha \simeq T^3$ ) в температурной области,

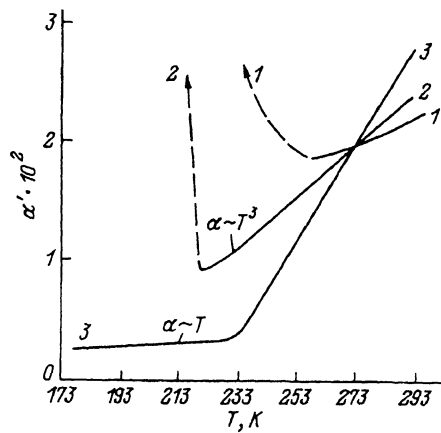


Рис. 2. Ход зависимости теплового расширения  $\alpha' = \Delta H/H_0$  для ККВ различной концентрации (где  $H_0$  — длина столбика ККВ,  $\Delta H$  — изменение длины столбика ККВ) в капилляре диаметром 16.4 мкм [14].

1 — сильная степень разбавления в обычной воде,  $H_0 = 8.3$  мм; 2 — промежуточная степень разбавления,  $H_0 = 1.32$  мм; 3 — концентрированная ККВ после многократной перегонки при  $T > 373$  К,  $H_0 = 0.82$  мм; штриховая часть кривых 1, 2 — образование фазы льда.

предшествующей кристаллизации, т.е. в интервале 270–225 К. И наконец, для концентрированной ККВ, полученной путем многократной перегонки при  $T > 400$  К, форма зависимости  $\alpha(T)$  резко отличается от аналогичных кривых для разбавленной ККВ (рис. 2, кривая 3). Во-первых, даже при достижении  $T \approx 180$  К жидкость не замерзает. Во-вторых, на кривой зависимости  $\alpha(T)$  наблюдается характерный излом при  $T \approx 233$  К, свидетельствующий о некоем фазовом переходе в “чистой” ККВ. Действительно, при  $T > 233$  К зависимость  $\alpha(T)$  подчиняется степенному закону  $\alpha \sim T^n$  ( $n > 6$ ), характерному для поведения ККВ и некоторых простых жидкостей при  $T > 273$  К, в то время как при  $T < 233$  К по крайней мере в интервале 230–180 К зависимость  $\alpha(T)$  строго линейна. Отметим, что поведение зависимости  $\alpha(T)$  для кривых 2 и 3 в низкотемпературной области совершенно не характерно для жидкостей, а наблюдается только в твердых телах [32]. Это лишний раз подтверждает квазикристаллический характер ККВ при  $T < 273$  К. В случае твердых тел легко убедиться, что  $\alpha \sim C_v$  ( $C_v$  — теплоемкость), поскольку [32]

$$\alpha = \frac{\gamma c_v}{3B}, \quad (2)$$

где  $\gamma$  — параметр Грюнайзена и  $B$  — модуль всестороннего сжатия являются константами твердых тел, слабо меняющимися при изменении температуры.

Зависимость  $\alpha \sim T^3$  характерна для диэлектриков, в то время как пропорциональность  $\alpha$  абсолютной температуре наблюдается лишь в металлах при  $T < 10$  К [33]. Поэтому фазовый переход в области  $T_C = 233$  К для “чистой” ККВ можно рассматривать как фазовый переход воды с “неорганическими включениями” в квазиметаллическое состояние. На это же указывает резкое уменьшение абсолютной величины коэффициента  $\alpha$ , который не превышает в интервале 180–230 К значения  $\alpha \approx 1 \cdot 10^{-4}$  град<sup>-1</sup>, близкого к значениям  $\alpha$  для расплавов тяжелых щелочных металлов (Cs). Несложно убедиться также, что ККВ при низких температурах ( $T < 233$  К) обладает повышенным даже по сравнению со льдом-I значением теплопроводности ( $\lambda$ ). Действительно, теплопроводность льда-I при  $T < 233$  К хорошо описывается фор-

$$\lambda = \rho C V_s l, \quad (3)$$

где  $\rho$  — плотность,  $C$  — теплоемкость,  $V_s$  — скорость звука для льда-I,  $l$  имеет смысл среднего значения параметра решетки льда.

С учетом формулы (2) можно показать, что для ККВ произведение  $C V_s$  близко к аналогичному значению для льда-I. Значение  $l$  в ККВ соответствует среднему расстоянию между комплексами  $\text{Si}-(\text{H}_2\text{O})_n$ , которое в грубом приближении в  $n^{1/3}$  раз больше, чем межмолекулярное расстояние в обычной воде. При  $10 < n < 100$  величина  $l$  для ККВ (с учетом четырех кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_n$  на 1 атом Si) будет в 3.5–7.5 раз больше, чем у обычной воды и составит  $l \simeq 11\text{--}25 \text{ \AA}$ . При сделанных допущениях получим для теплопроводности ККВ величину  $\lambda \sim 4 \cdot 10^{-2} \text{ кал/см} \cdot \text{с} \cdot \text{град}$ , что превышает значение  $\lambda$  обычной воды при  $T = 273 \text{ К}$  более чем в 30 раз и близко к значению  $\lambda$  для расплава цезия.

В [14] высказывалось мнение, что поведение ККВ при  $T < 233 \text{ К}$  аналогично поведению простых жидкостей, способных застекловываться при соответствующем повышении вязкости. Однако сильно переохлажденные жидкости подобного типа не демонстрируют зависимости  $\alpha \sim T^1$ , а обладают температурной зависимостью  $C_v$  (или  $\alpha$ ) вида  $C_v \sim T^{-1}$  [33,34]. Кроме того, экспериментально стеклования ККВ не наблюдали вплоть до 173 К и ниже. Таким образом, разбавленная ККВ ниже 273 К и вплоть до начала кристаллизации демонстрирует поведение  $\alpha \sim (T)^3$  ( $C_v \sim T^3$ ), характерное для кристаллических диэлектриков, тогда как концентрированная ККВ ниже 233 К имеет металлическую зависимость  $\alpha \sim T^1$ . Эти особенности поведения ККВ находят свое объяснение, если обратиться к предложенной выше ее модели. В данном случае следует предположить, что неспаренные электроны (молекулярные экситоны), локализованные вблизи неорганических примесей в КПЗ, состоящих из кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , ниже 233 К испытывают фазовый переход, связанный с началом их коллективного взаимодействия (слабой локализацией). Такие переходы в сильных молекулярных комплексах являются переходами Мотта (переход от сильной локализации к межэлектронному взаимодействию) [35,36]. В случае разбавленной ККВ участки, в которых образовались КПЗ, остаются не связанными из-за наличия прослоек обычной воды, поэтому система в целом не испытывает фазового перехода к коллективизированным межэлектронным взаимодействиям. Поскольку концентрированная ККВ в данном случае является неупорядоченной системой со слабой локализацией, то к ней применим критерий Мотта [36,37] по аналогии с расплавами (растворами) щелочных металлов

$$N_c^{1/3} \langle l \rangle \geq 0.2, \quad (4)$$

где  $N_c$  — критическая концентрация молекулярных экситонов (комплексов) в растворе ККВ;  $\langle l \rangle$  — среднее расстояние между ними, т.е. расстояние между комплексами  $\text{Si}-(\text{H}_2\text{O})_n$ ; знак  $>$  в соотношении (4) означает переход от диэлектрического к металлическому состоянию.

При  $\langle l \rangle \simeq 10^{-7}$  см величина  $N_c$  составят  $N_c \simeq 5 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ . Поскольку концентрация молекулярных экситонов (или атомов Si) в концентрированной ККВ при  $n \simeq 50$  составляет  $N \simeq 10^{20}$  см $^{-3}$ , то соотношение (4) заведомо выполняется, вследствие чего ККВ при  $T < 233$  К обладает квазиметаллическим значением теплопроводности и линейной зависимостью  $\alpha$  от  $(T)$  ( $C_v \simeq T$ ).

Наличие квазикристаллических свойств и металлический характер поведения  $\alpha$  (или  $C_v$ ) при низких температурах ( $T < 233$  К) позволяет предположить, что система, состоящая из связанных между собой неорганическими атомами кластеров  $(H_2O)_n$  или молекулярных экситонов, при низких температурах может являться квантовой ферми-жидкостью особого рода. Известно, что под термином квантовая жидкость подразумевается такая жидкость, на свойства которой существенное влияние оказывают квантовые эффекты в поведении составляющих ее частиц [38,39]. Это становится возможным, когда расстояние между составляющими жидкость частицами (молекулами) окажется соизмеримым с длиной волны де Бройля этих частиц. Поэтому ясно, что ККВ, синтезированная в обычных ("толстых") капиллярах, (диаметром  $l \sim 20$  мкм) в своем объеме не может являться квантовой жидкостью при сколь угодно низких температурах, предшествующих ее замерзанию. Причина этого заключается в большой массе макромолекул ККВ и достаточно высокой скорости их теплового движения, поскольку в ее объеме отсутствуют ограничения колебательных степеней свободы этих молекул. По-иному при достаточно низких температурах обстоит дело с электронными возбуждениями (молекулярными экситонами), составляющими ККВ. Известно, что в этом смысле экситоны в диэлектриках (в том числе и молекулярные экситоны) являются квантовой жидкостью. Поэтому ККВ можно считать квантовой ферми-жидкостью в том смысле, что при  $T \ll 273$  К в ней происходит вымерзание неупорядоченных перескоков, характерных для обычной воды, а большинство свойств ККВ при  $T < 233$  К определяется поведением составляющих ее молекулярных экситонов — КПЗ.

Характерными свойствами нормальной ферми-жидкости при низких температурах являются 1) линейная зависимость  $C_v$  или  $\alpha$  от  $T$ , 2) квази-(жидко)кристаллические свойства, 3) теплопроводность  $\kappa \sim T^{-1}$ , 4) вязкость  $\eta \sim T^{-2}$ , 5) магнитная восприимчивость  $\chi(T) = \text{const}$ .

В рассматриваемом случае ККВ по крайней мере выполняются условия (1) и (2). Зависимости параметров  $\kappa$ ,  $\eta$  и  $\chi$  от  $T$  экспериментально не исследовались. Можно, однако, предположить, что магнитная восприимчивость ККВ  $\chi$  в области  $T < 233$  К не зависит от температуры, поскольку для нее  $\chi \sim 10^{-6}$  [21], т.е. соответствует величине парамагнетизма Паули. Подобное поведение  $\chi$  наблюдается для сильных КПЗ (которым является ККВ) вследствие проявления ими также температурно независимого парамагнетизма Паули [24]. При достаточно низких температурах ( $T_c < 233$  К) может происходить спаривание экситонов с образованием бозе-конденсата, что приводит, согласно (2), к металлическому характеру поведения ККВ. Таким образом, ККВ, синтезированную в толстых капиллярах, можно рассматривать как совокупность молекулярных экситонов, являющихся квантовой ферми-жидкостью и определяющей свойства ККВ при  $T \ll 273$  К.



Поведение ККВ в тонких слоях (диаметром  $\sim$  нескольких десятков  $\text{\AA}$ ), находящихся в поле действия поверхностных сил, однако, должно резко отличаться от ее поведения в обычных капиллярах, поскольку в них становится возможным проявление квантовых свойств не только молекулярными экситонами, но и самими макромолекулами. Для пояснения этого утверждения рассмотрим поведение ККВ в тонких ( $\sim$  нескольких десятков  $\text{\AA}$ ) капиллярах, диаметр которых соизмерим с размером макромолекул ККВ или в пристеночных монослоях вблизи гидрофильной поверхности обычных капилляров [14]. В таких тонких слоях под действием поверхностных сил на движение макромолекул наложены существенные ограничения, резко понижающие количества их степеней свободы. С одной стороны, под действием капиллярных сил между отдельными макромолекулами наводятся водородные связи, энергия которых значительно превышает энергию тепловых колебаний при  $T \ll 300$  К. С другой стороны, колебания макромолекул ограничены силами лапласова давления, действующими со стороны стенок капилляра. Оба эти фактора приводят к тому, что при достаточно низких температурах в квазиодномерной системе макромолекул  $(\text{H}_2\text{O})_n$  хаотические перескоки с малым временем оседлости отсутствуют [6]. Отсюда следует, что скорость движения любой макромолекулы в рассматриваемом монослое будет близка к скорости теплового движения монослоя  $V(M)$  (где  $M$  — масса монослоя) по аналогии с колебаниями точки, закрепленной на жестком стержне. Исходя из вышесказанного,  $\lambda_D \simeq h/m_{(\text{H}_2\text{O})_n} V(M)$  ( $h$  — постоянная Планка,  $m_{(\text{H}_2\text{O})_n}$  — масса макромолекулы). Принимая среднюю толщину монослоя ККВ равной  $\sim 10 \text{\AA}$ , с учетом длины столбика концентрированной ККВ  $H = 0.08$  см (рис. 2, кривая 3) получим при  $T = 200$  К значение  $V(M) = 2.5$  см/с. Откуда величина  $\lambda_D$  при  $100 \geq n \geq 10$  (с учетом рис. 1, в) лежит в интервале  $3.3 \text{\AA} \leq \lambda_D \leq 33 \text{\AA}$ , что удовлетворительно соответствует расстоянию между макромолекулами и толщине монослоя. Таким образом, тонкие слои ККВ можно рассматривать как квантовую ферми-жидкость, существующую даже при достаточно высоких температурах. Это достигается, по-видимому, за счет квантового взаимодействия макромолекул  $(\text{H}_2\text{O})_n$  в поле поверхностных сил. В работе [33] также отмечалась аналогия между формами динамического уравнения переохлажденной жидкости и выражения для куперовского спаривания электронов с образованием энергетической щели. В рассматриваемом случае носителем взаимодействия между макромолекулами  $\text{H}_2\text{O}_n$  при  $T < 233$  К могут служить молекулярные экситоны — парамагнитные квазичастицы с полупелым спином. Наличие этого взаимодействия в свою очередь обусловлено выполнением неравенства (4). Поэтому в тонких слоях ККВ, находящихся в поле действия поверхностных сил при достаточно низких температурах, в принципе отсутствуют ограничения на проявления свойств сверхтекучести (по аналогии с жидким  $\text{He}^3$ ), поскольку состояние нормальной ферми-жидкости неустойчиво, если взаимодействие между ее частицами носит характер притяжения [38, 39].

Таким образом, проведенные в работе систематизация и анализ экспериментальных данных по структуре и свойствам воды, полученной в результате капиллярной конденсации, позволяют удовлетворительно объяснить аномалию ее свойств (т.е. отличие от свойств обычной во-

ды) с учетом содержащихся в ней неорганических примесей, связанных с кластерами  $(H_2O)_n$ . И наоборот, отсутствие таких примесей в воде, судя по всему, обуславливает принципиальную невозможность образования в ней долгоживущих ассоциатов, которые определяют свойства ККВ. Аналогично полупроводники, абсолютно не легированные неорганическими добавками, не проявляют своих уникальных свойств, т.е. по сути являются диэлектриками. Отметим, что большинство сделанных выводов можно отнести к жидкой воде, подвергнутой воздействию внешних звуковых или электромагнитных полей, поскольку в этом случае существует аналогия между поведением ККВ и свойствами ассоциатов  $(H_2O)_n$ , образующихся в воде при указанных воздействиях в присутствии неорганических примесей.

Для подтверждения сделанных выводов необходимы дальнейшие экспериментальные исследования свойств капиллярно конденсированной воды при низких температурах, в том числе измерения температурных зависимостей теплопроводности, времени упругой релаксации, электросопротивления, магнитной восприимчивости, сигнала ЭПР и т.д.

Авторы благодарны Н.В.Чураеву, О.И.Виноградовой, Е.И.Саунину, Д.А.Селивановскому за интерес к работе и полезные обсуждения, а также З.М.Зорину за помощь в подборе литературы.

#### Список литературы

- [1] Гуриков Ю.В. // Молекулярная физика и биофизика водных систем / Под ред. М.Ф. Вукса. Л., 1970. № 4. С. 3.
- [2] Vaismant I.I., Brown F.K., Trosha A. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. N 21. P. 55-59.
- [3] Toney M.F., Howard J.N., Richer J. et. al. // Nature. 1994. Vol. 368. P. 444.
- [4] Астафуров В.И., Бусев А.И. Структура вещества, М.: Просвещение, 1977. 160 с.
- [5] Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В. // ЖЭТФ. 1966. Т. 51. Вып. 6. С. 969.
- [6] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей, М.: Изд-во АН СССР, 1945.
- [7] Sehgal S., Steer R.P., Sutherland R.G., Verral R.E. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. N 5. P. 2242.
- [8] Barber B.J., Putterman S.J. // Nature. 1991. Vol. 352. P. 318.
- [9] Hiller R., Putterman S.J. Barber B.J. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 69. P. 1182.
- [10] Лиденко Ю.Т., Настич Д.Н., Пузач С.П. и др. // ЖФХ. 1994. Т. 68. № 11. С. 2080.
- [11] Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А. // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 4. С. 851.
- [12] Вахс В.Л., Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л. и др. // Радиофизика. 1994. № 1. С. 149.
- [13] Дерягин Б.В., Чураев Н.В. // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 4. С. 814.
- [14] Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Новые свойства жидкостей. М.: Наука, 1971. 176 с.
- [15] Федякин Н.Н. // Коллоид. журн. 1962. Т. 24. С. 497.
- [16] Дерягин Б.В., Федякин Н.Н. // ДАН СССР. 1962. Т. 147. № 3. С. 403.
- [17] Дерягин Б.В., Талаев М.В., Федякин Н.Н. // ДАН СССР. 1965. Т. 165. № 2. С. 597.
- [18] Дерягин Б.В., Талаев М.В., Федякин Н.Н. // ДАН СССР. 1966. Т. 167. № 5. С. 376.
- [19] Дерягин Б.В., Лычников, Мержанов К.М. и др. // ДАН СССР. 1968. Т. 181. № 3. С. 823.
- [20] Petsko G.A., Massey W.R. // J. Coll. Interf. Sci. 1971. Vol. 35. P. 1576.
- [21] Викторина М.М., Дерягин Б.В., Ершова И.Г. и др. // ДАН СССР. 1977. Т. 197. № 1. С. 114.
- [22] Cocker D.F., Miller R.E., Watts R.O. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. P. 3554.
- [23] Органические полупроводники / Под ред. В.А. Каргина. М.: Наука, 1968. 547 с.
- [24] Pribble R.N., Zwein T.S. // Science. 1994. Vol. 265. P. 75.
- [25] Радциг В.А., Быстриков А.В. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 448.

- [26] Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1769.
- [27] Липсон А.Г., Саков Д.М., Кузнецов В.А. и др. // ДАН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1167.
- [28] Кузнецов В.А., Липсон А.Г., Саков Д.М. и др. // ДАН СССР. 1988. Т. 299. № 5. С. 1170.
- [29] Липсон А.Г., Кузнецов В.А., Коротченкова М.В. и др. // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 12. С. 3273.
- [30] Физическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 489.
- [31] Липсон А.Г., Кузнецов В.А., Саков Д.М. и др. // ЖТФ. 1990. Т. 60. № 3. С. 188-195.
- [32] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 2. М.: Мир, 1979. 422 с.
- [33] Mohanty U., Oppenheim I., Taubs C.F. // Science. 1994. Vol. 266. P. 425.
- [34] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 422 с.
- [35] Lipson A.G., Kuznetsov V.A., Sakov D.M., Toporov Yu.P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. Vol. 122. P. 563.
- [36] Mott N.F. // Philos. Mag. 1961. Vol. 6. P. 287.
- [37] Edwards P.P. // Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter / Ed. J.V.Acrivos et. al. Dordrecht: D.Reidel Publishing Company, 1984. P. 297.
- [38] Лайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей. М.: Мир, 1967. 328 с.
- [39] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.Г. Статистическая физика. Т. 2. Теория конденсированного состояния. М.: Наука, 1978. 286 с.
-