

# ФИЗИКА

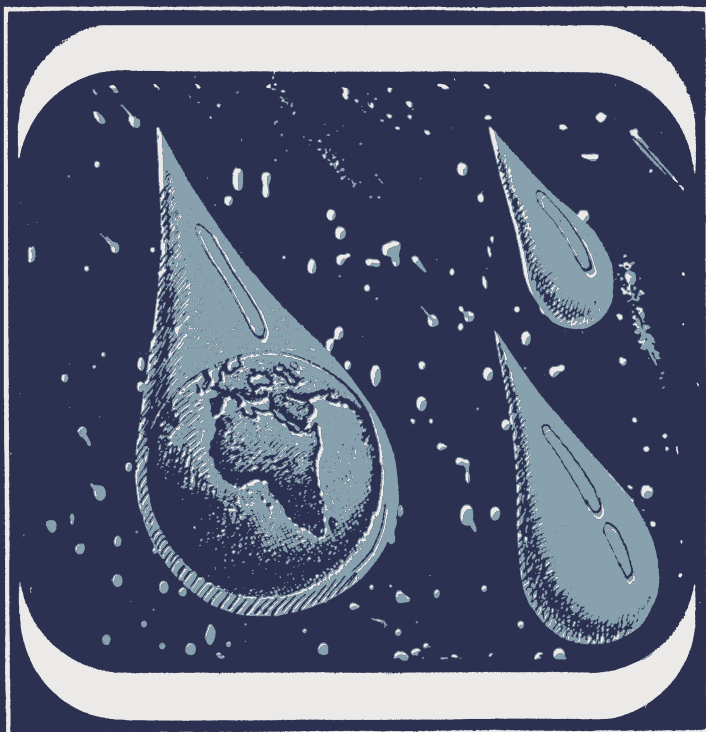
ПОДПИСНАЯ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ



1987/11

М.Л. Белая  
В.Г. Левадный

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ВОДЫ



**ЗНАНИЕ**

НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ

НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ

ПОДПИСНАЯ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

# ФИЗИКА

11/1987

Издается ежемесячно с 1964 г.

М. Л. Белая,  
В. Г. Левадный

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ВОДЫ



Издательство «Знание» Москва 1987

ББК 28.072

Б 43

Авторы: БЕЛАЯ Марина Львовна — кандидат физико-математических наук;

ЛЕВАДНЫЙ Виктор Георгиевич — кандидат физико-математических наук.

Рецензент: Кац Е. И. — доктор физико-математических наук.

## СОДЕРЖАНИЕ

Необычные свойства обычной воды . . . . .	5
Такая непростая молекула . . . . .	10
Молекулярная жизнь льда . . . . .	16
О влиянии московского тумана на научный прогресс . . . . .	21
Жидкость, которая помнит свое происхождение . . . . .	26
От структуры к аномальностям . . . . .	31
«Достаточное» условие уникальности воды . . . . .	37
Что такое «структура жидкости»? . . . . .	39
Вода вернулась . . . . .	41
Биофизика воды . . . . .	46
Морозостойкая вода . . . . .	47
На что похожа вода, когда ее почти нет? . . . . .	52
Лецитин против воды . . . . .	55
Литература . . . . .	61

Белая М. Л., Левадный В. Г.

Б 43 Молекулярная структура воды. — М.: Знание, 1987. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Физика»; № 11).

11 к.

Авторы рассказывают о физической природе аномальных свойств воды — о ее молекулярной структуре и связях, благодаря которым эта структура существует.

Обсуждается роль воды и изменение ее свойств в биологических системах.

Брошюра рассчитана на широкий круг читателей, интересующихся проблемами и достижениями современной физики.

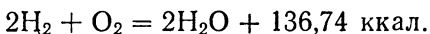
1707000000

ББК 28.072

С незапамятных времен вода верно служит человеку. Вряд ли найдется в природе какое-нибудь еще вещество, которому человек был бы так же обязан, как этой жидкости. Однако серьезное научное познание природы воды началось сравнительно недавно. Многие века человечество вполне уживалось с представлением о воде (введенным еще Аристотелем) как о едином неделимом элементе.

Основы современного понимания физической природы воды заложили немногим более 200 лет назад Генри Кавендиш и Антуан Лавуазье, которые, по существу, открыли человечеству эту загадочную жидкость. Разумеется, вода была известна всегда, но эти знаменитые естествоиспытатели впервые установили, что она не является отдельным элементом, а состоит из кислорода и водорода.

Началось все весной 1783 г., когда Кавендиш в своей кембриджской лаборатории начал исследовать свойства недавно открытого «жизненного воздуха» — так в то время называли кислород. Он смешивал один объем этого «воздуха» с двумя объемами горючего воздуха (т. е. с водородом) и пропускал через смесь электрический разряд. Смесь вспыхивала, и стенки колбы покрывались капельками жидкости, в которой Кавендиш с удивлением распознал обычную воду. Как мы теперь понимаем, Кавендиш впервые осуществил синтез воды — из кислорода и водорода



В обычных условиях эта реакция не идет, и чтобы водород стал активен, нужно повысить температуру смеси, например, с помощью электрической искры, как в опытах Кавендиша. Генри Кавендиш располагал достаточными данными, чтобы установить, в каких пропор-

циях входит кислород и водород в состав воды. Но он этого не сделал. Возможно, ему помешала глубокая вера в теорию флогистона, в рамках которой он пытался интерпретировать свои эксперименты.

Весть об опытах Кавендиша достигла Парижа в июне того же года. Лавуазье сразу же повторил эти опыты, затем провел целую серию подобных экспериментов и через несколько месяцев 12 ноября 1783 г. в день святого Мартина доложил результаты исследований на традиционном собрании Французской академии наук. Любопытно название его доклада, характерное для всей той несуетливой педантичной эпохи великих открытий естествознания: «О природе воды и экспериментах, по-видимому, подтверждающих, что это вещество не является, строго говоря, элементом, а может быть разложено и образовано вновь». Доклад был встречен горячими возражениями — данные Лавуазье явно противоречили уважаемой и популярной в то время теории флогистона.

Через два года Лавуазье вновь вернулся к опытам с водой. На этот раз в экспериментах принимал участие его ученик Ж. Менье. Их простые опыты состояли в том, что они поливали раскаленный докрасна железный лист водой, тщательно собирали выделившийся при этом водород, взвешивали его и сразу же проводили синтез воды, поджигая водород электрической искрой. Так им удалось установить, что вода образуется из 1 весовой части водорода и 6,5 частей кислорода. Хотя этот результат оказался неточен (правильные соотношения 1:8 через 25 лет установили Гумбольдт и Гей-Люссак), но их наглядные опыты, доказавшие, что воду можно разложить на элементы, а затем «сложить» обратно, помимо огромного влияния на зарождавшуюся науку о воде, имели и фундаментальное значение — они доказали истинность предложенной Лавуазье концепции строения материи и нанесли теории флогистона такой удар, от которого она уже никогда не оправилась.

А. Лавуазье понимал значимость полученных им результатов, в 1787 г. он предложил называть «горючий воздух» Кавендиша *hydrogene*, т. е. «рождающий воду» — водород.

Итак, немногим более 200 лет назад было установлено, что вода есть соединение кислорода и водорода, или, пользуясь современными обозначениями,  $H_2O$ . За

200 лет немало событий произошло в науке, многие проблемы были успешно решены и полностью «закрыты». Вода, не являясь, разумеется, центром всех этих событий, часто выступала катализатором развития тех или иных научных дисциплин. Вспомним хотя бы ее причастность (в виде тяжелой и сверхтяжелой воды) к развитию ядерной физики. Физики, химики, биологи, геологи и даже математики изучали проблемы воды. Их усилия увенчались большими успехами, сейчас мы знаем воду гораздо лучше, чем 200 лет назад. Однако по мере развития науки о воде появлялись все новые и новые вопросы, и сейчас, пожалуй, нерешенных проблем даже больше, чем во времена Кавендиша и Лавуазье.

Иллюстрацией такого рода проблем может служить история открытия тяжелой и сверхтяжелой воды. Простая модель «вода — это  $\text{H}_2\text{O}$ » существенно усложнилась в 1931 г., когда Берже и Мендель обнаружили, что атомный вес кислорода, измеренный химическими методами на основе воды, отличается от результатов, полученных с помощью масс-спектрометров. Хотя различие оказалось и небольшим, но оно было и не менялось от опыта к опыту. Берже и Мендель предположили, что существует тяжелый изотоп водорода, атомная масса которого в 2 раза больше обычного водорода. Этот изотоп получил название дейтерия, D. Вскоре Э. Уошберн и Г. Юри открыли тяжелую воду  $\text{D}_2\text{O}$ . Затем был открыт третий изотоп — тритий T, а затем в 1951 г. удалось получить и сверхтяжелую воду  $\text{T}_2\text{O}$ . Если еще учесть, что в природе существует три изотопа кислорода, то станет ясно: вода — это смесь 18 различных веществ. По весу вода состоит из 11,19% водорода  $\text{H}_2$  и 88,81% — кислорода  $\text{O}_2$ .

## НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА ОБЫЧНОЙ ВОДЫ

О воде пишут много. Пишут ученые разных специальностей — физики, химики, геологи, биологи, астрономы — и пишут уже два столетия. Сложилась даже определенная традиция в написании статей о воде — начинать рассказ с описания необычных, аномальных свойств этой жидкости. Мы последуем этой традиции и рассмотрим вначале особые свойства воды, а также выясним, чем именно вода «ненормальна» и что бы произошло, если бы вдруг она стала «нормальной» жидкостью.

Аномальные свойства воды столь будничны и естественны, что обычно мы и не подозреваем об их существовании, совершенно забыв, что эти свойства — подарок природы всему живому на Земле. Когда мы пьем воду или заливаем ее в радиатор автомобиля, разве нам придет в голову возблагодарить природу за аномальные свойства воды?

Самое удивительное и благостное для живой природы свойство воды — это ее способность при нормальных условиях быть жидкостью. Молекулы очень похожих на воду соединений (например, молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{Se}$ ) намного тяжелее, а образуют при тех же условиях газ. Тем самым вода как будто противоречит закономерностям таблицы Менделеева, которая, как известно, предсказывает, когда, где и какие свойства веществ будут близки. В нашем случае из таблицы следует, что свойства водородных соединений элементов (называемых гидридами), расположенных в одних и тех же вертикальных столбцах, с ростом массы атомов должны изменяться монотонно. Кислород — элемент шестой группы этой таблицы. В этой же группе находятся сера S (с атомным весом 32), селен Se (с атомным весом 78), теллур Te (с атомным весом 127) и полоний Po (с атомным весом 209). Следовательно, свойства гидридов этих элементов должны меняться монотонно при переходе от тяжелых элементов к более легким, т. е. в последовательности  $\text{H}_2\text{Po} \rightarrow \text{H}_2\text{Te} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ . Что и происходит, но только с первыми четырьмя гидридами. Например, температуры кипения и плавления растут при увеличении атомного веса элементов. На рис. 1 крестиками отмечены температуры кипения этих гидридов, а кружочками — температуры плавления. Как видно, при уменьшении атомного веса температуры снижаются совершенно линейно. Область существования жидкой фазы гидридов становится все более «холодной», и если бы гидрид кислорода  $\text{H}_2\text{O}$  был нормальным соединением, похожим на своих соседей по шестой группе, то жидкая вода существовала бы в диапазоне от  $-80^\circ\text{C}$  до  $-95^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах  $\text{H}_2\text{O}$  всегда была бы газом. Не нужно обладать богатым воображением, чтобы представить себе, какой была бы жизнь (если бы она каким-то чудом могла возникнуть) в присутствии такой «нормальной» воды. К счастью для нас и всего живого на Земле, вода

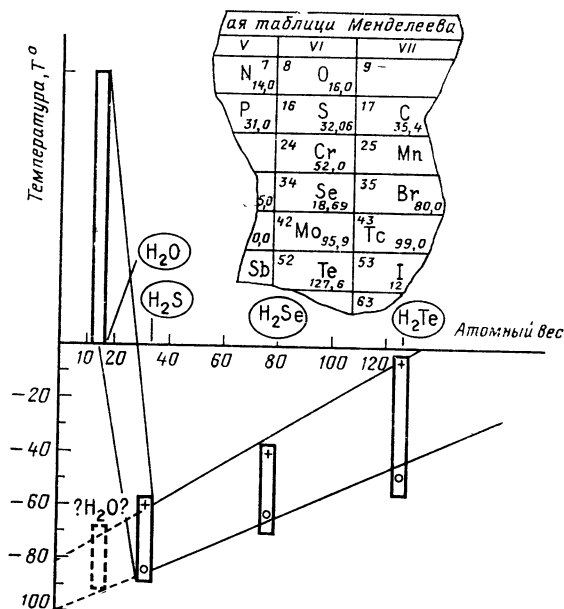


Рис. 1. Зависимость температур кипения (+) и плавления (o) гидридов элементов шестой группы таблицы Менделеева от атомного веса. Если бы вода не была аномальной жидкостью, то она кипела бы при  $-70^{\circ}\text{C}$ , а замерзала бы при  $-95^{\circ}\text{C}$ .

аномальна, она не признает периодической закономерности, а следует своим, не вполне еще понятным законам.

«Неправильные» температуры плавления и кипения не единственная спасительная для нас аномальность воды. Жизненно важной для всей биосферы является способность воды при замерзании уменьшать, а не увеличивать свою плотность (как это происходит почти со всеми остальными веществами). Впервые на это необычное свойство воды обратил внимание еще Г. Галилей. В самом деле, при переходе жидкости в твердое состояние молекулы вещества как будто должны располагаться теснее, а само вещество должно становиться плотнее. Обычно вещества так и ведут себя. Но вода представляет исключение. Если взять обычную воду и, постепенно охлаждая ее, следить за изменением плотности, то можно заметить, что в начале будет происходить совершенно обычный и естественный процесс —

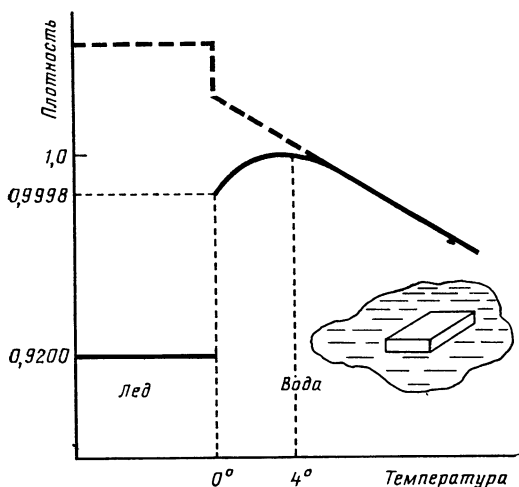


Рис. 2. Зависимость плотности воды от температуры. Если бы вода была «нормальной» жидкостью, то эта зависимость имела бы вид, показанный на рисунке пунктирной линией

вода становится при охлаждении все плотнее и плотнее, и никаких отклонений от нормы мы не увидим до тех пор, пока не охладим воду до 4°С (рис. 2). Ниже этой температуры вопреки общим представлениям вода вдруг становится легче, а замерзая, она делается еще легче и образует лед, который плавает по поверхности воды.

Именно эта особенность воды, как известно, предохраняет от сплошного промерзания в суровые зимы озера и пруды, и тем самым спасает жизнь в этих водоемах. Осенний воздух охлаждает поверхностные слои озера, они становятся тяжелее и опускаются на дно. Озеро охлаждается. Но этот процесс идет лишь до тех пор, пока температура воды не достигнет 4°С. Если теперь поверхностные слои станут еще холоднее, то они уже не опускаются на дно, так как плотность этих слоев меньше плотности глубинной воды, где сохраняется температура 4°С. Отличия в плотности не велики — как видно из рисунка, эти отличия проявляются лишь в четвертом знаке после запятой, — но этих отличий вполне достаточно, чтобы вода с температурой, близкой к 0°С, не могла проникнуть в глубину озера. Процесс охлаждения поверхностных слоев пойдет теперь

быстрее, и вскоре свинцовая гладь озера закроется первым хрупким льдом. Лед — плохой проводник тепла, и он надежно спрячет от страшных зимних морозов бесхитростную жизнь озера.

Другие термодинамические особенности воды также необычны. Помимо сверхбольших температур кипения и плавления (причем последний процесс требует слишком большой для такой простой жидкости теплоты плавления), аномален сам диапазон существования воды — сто градусов, на которые разнятся эти температуры, — довольно большой диапазон для такой низкомолекулярной жидкости, как вода. Необычайно велики пределы допустимых значений переохлаждения и перегрева воды — при аккуратном нагревании или охлаждении вода остается жидкой от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ . Тем самым температурный диапазон, в котором вода может оставаться жидкой, расширяется до  $240^{\circ}\text{C}$ .

Аномально высокая теплоемкость воды превращает моря и океаны в гигантский термостат, сглаживающий суточные колебания температуры воздуха. Причем не только большие массы воды, как моря, способны сглаживать эти колебания, но и обычный водяной пар атмосферы. Резкие суточные колебания температуры в районах великих пустынь связаны с отсутствием водяного пара в воздухе. Одно и то же количество солнечной энергии повышает температуру песка в 5 раз больше, чем температуру такого же объема сухого воздуха. Бедуин, отправляющийся в пустыню, даже в самый жаркий летний месяц возьмет с собой теплую накидку. Сухой воздух пустыни почти лишен водяного пара, который мог бы сдерживать быстрое ночное охлаждение накалившегося за день песка, поэтому температура воздуха может оказаться не больше  $5-10^{\circ}\text{C}$ .

Теплоемкость воды, кстати, в 2 раза больше теплоемкости льда, а для всех других веществ плавление почти не сказывается на этой величине.

Не только тепловые свойства воды необычны, механические и электрические особенности также способствуют репутации воды как самой необычной субстанции Вселенной.

Основная электрическая характеристика любой среды — диэлектрическая постоянная (или диэлектрическая проницаемость) — в случае воды демонстрирует необычные для жидкости особенности. Во-первых, она

очень велика, для статических электрических полей она равна 81, в то время как для большинства других веществ она не превышает значения 10. Если на любое вещество воздействовать переменным электрическим полем, то диэлектрическая проницаемость перестает быть постоянной величиной, а зависит от частоты приложенного поля, сильно уменьшаясь для высокочастотных полей. Но диэлектрическая проницаемость воды уменьшается не только в переменных во времени полях, но также и в пространственно переменных полях, т. е. вода является нелокально поляризующейся средой.

Все эти необычные свойства воды настолько «удачны» для всего живого на земле, что превращают воду в единственно возможную среду для любых известных нам форм жизни.

Что же определяет эти замечательные свойства воды? Как такие простые молекулы, какими являются  $\text{H}_2\text{O}$ , объединившись, порождают столь сложную субстанцию?

## ТАКАЯ НЕПРОСТАЯ МОЛЕКУЛА

Все аномальные свойства воды говорят о том, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в воде довольно прочно связаны между собой и, по-видимому, образуют какую-то молекулярную конструкцию, которая сопротивляется любым внешним разрушающим воздействиям — тепловым, электрическим, механическим. Поэтому и нужно подвести так много тепла к воде, чтобы превратить ее в пар, поэтому так велика удельная теплота испарения воды. Именно эти связи и являются ключом к пониманию особых свойств воды. В 1920 г. американские ученые У. Латимер и У. Родебуш предложили назвать эти особые связи водородными. С тех пор это понятие стало хрестоматийным, вошло во все учебники и стало предметом серьезных фундаментальных исследований.

Происхождение водородной связи обусловлено квантовомеханическими особенностями взаимодействия протона с атомами, в частности, его способностью к туннелированию в определенных условиях. В дальнейшие подробности мы вдаваться не будем — это выходит за рамки небольшой брошюры — просто зафиксируем, что атом водорода, оказавшись рядом с атомом кислорода

(или азота, или фтора, или хлора), образует с ним специфическую сравнительно прочную связь.

Причем эта связь сильно направлена. Следовательно, если атом водорода находится между двумя атомами кислорода, то пространственная организация такой тройки атомов не может быть произвольной, а будет иметь совершенно четкую, однозначную структуру.

Другое важное свойство водородной связи называется кооперативностью и означает, что образование одной водородной связи способствует возникновению рядом следующей связи, которая, в свою очередь, способствует образованию следующей, и т. д. Физико-химическая природа кооперативности состоит в том, что две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , образуя водородную связь, вступают в кислотно-щелочное взаимодействие, в результате которого одна молекула становится более кислой, а другая — более щелочной. Поэтому для образования этими же молекулами и других водородных связей требуется меньше энергии.

Наличие водородных связей сказывается на спектрах — колебательных, электронных и ЯМР. Характеристические частоты колебаний групп, содержащих водород, снижаются, если этот водород входит в состав водородной связи. Инфракрасные полосы поглощения, например  $\text{O—H}$  группы, сильно расширяются при возникновении водородной связи, а их интенсивность увеличивается. Энергия водородной связи лежит в интервале от 2,3 ккал/моль для  $\text{N—H...O}$  до 7,0 ккал/моль для фтористого водорода  $\text{F—H...F}$ . Так как водородная связь всегда образуется между двумя электроотрицательными атомами, то вначале считалось, что она имеет чисто электростатическую природу. Расчет энергии электростатического взаимодействия дает значения, близкие к энергии водородной связи. Однако такая трактовка природы водородной связи противоречит спектроскопическим данным. Ниже мы вернемся к этому вопросу.

Итак, ключ к пониманию особых свойств воды и ее растворов лежит в концепции водородной связи. Однако это «необходимое», но не «достаточное» условие. Как мы видели, не только молекулы воды могут образовывать водородные связи, но и молекулы других веществ, например, аммиака  $\text{NH}_3$  или фтористоводородной кислоты  $\text{HF}$ . Но ни эти, ни какие другие вещества не об-

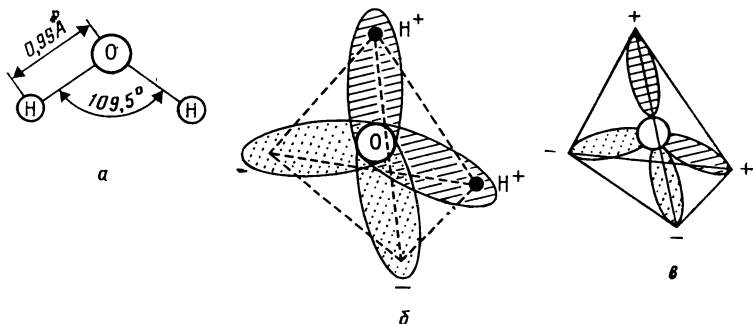


Рис. 3. Мономер  $\text{H}_2\text{O}$ : а) геометрическая модель молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , атомы водорода находятся по одну сторону от атома кислорода; б) электронная модель; два электрона из четырех электронов внешней оболочки атома кислорода участвуют в ковалентных связях с атомами водорода, а два других образуют вытянутые электронные орбиты, плоскость которых перпендикулярна плоскости  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ; в) молекулярная пирамида, упрощенная схема трехмерной конфигурации мономера  $\text{H}_2\text{O}$

ладают всем спектром аномальных свойств, характерных для воды. В чем же дело? Почему одни и те же водородные связи делают воду аномальной жидкостью и лишь слегка выделяют аммиак из ряда обычных субстанций? Чтобы ответить на эти вопросы, сделаем следующий шаг в познании природы воды и рассмотрим молекулярную структуру этой жидкости.

Двести лет назад было установлено, что молекула воды состоит из трех атомов: атома кислорода и двух атомов водорода. В наше время утонченных физических методов исследований удалось установить, что длина каждой связи  $\text{O}-\text{H}$  равна 0,99 Å, а угол между этими связями равен  $109,5^\circ$ . Как видим, молекула воды довольно «однобока» — оба атома водорода примыкают к кислороду с одной стороны (рис. 3, а; 3, б). Интересно, что эта чрезвычайно важная особенность молекулы воды была установлена чисто умозрительно задолго до эпохи спектроскопических исследований английским профессором Д. Берналом. Он исходил из того, что вода обладает весьма сильным электрическим моментом (в то время, в 1932 г., это было известно). Проще всего, конечно, молекулу воды «сконструировать», расположив все входящие в нее атомы по прямой линии, т. е.  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ . «Однако, — пишет Бернал, вспоминая об-

стоятельства той знаменитой прогулки, — водяная молекула подобным образом построена быть не может, ибо при такой структуре молекула, содержащая два положительных атома водорода и отрицательный атом кислорода, была бы электрически нейтральной, не обладала бы определенной направленностью... электрический момент может быть только, если оба атома водорода примыкают к кислороду с одной и той же стороны».

Как известно, атомы в молекулы объединяются с помощью своих электронов.

На последней орбите атома кислорода находится 4 электрона. У водорода имеется всего лишь одна электронная орбита, на которой находится единственный электрон. Итак, всего шесть электронов (4 кислородных и 2 от атомов водорода), готовых к контактам и способных сделать единую молекулу из отдельных атомов. Чтобы соединить два атома водорода с одним атомом кислорода, достаточно двух связей. Казалось бы, сажаем на каждую связь по три электрона — и молекула  $\text{H}_2\text{O}$  готова. Но три электрона находиться на одной связи, как известно, не могут. Поэтому в образовании каждой ковалентной связи  $\text{H}-\text{O}$  участвует единственный электрон атома водорода и лишь один электрон атома кислорода. При этом водородный электрон (несущий отрицательный заряд) смещается в сторону кислорода, в результате чего та часть молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , где располагается водород, становится положительно заряженной.

Итак, судьбу двух кислородных электронов мы выяснили. Что же делают два других кислородных электрона? До тех пор пока мы следим за одной изолированной молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ , эти электроны остаются свободными, никак не участвуя в образовании молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , за что они получили название неподеленной пары. (Но в образовании молекулярной структуры воды они будут играть решающую роль.) Молекула  $\text{H}_2\text{O}$  как бы стараается оттолкнуть эти неподеленные электроны подальше от связей  $\text{O}-\text{H}$ . Поэтому орбиты сильно вытянуты в сторону, противоположную атомам водорода, а для того чтобы еще больше удалить неподеленную пару, плоскости орбит повернуты перпендикулярно плоскости  $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ . Таким образом, конфигурация молекулы воды трехмерна, форма ее похожа на пакет молока (см. рис. 3, в), в центре которого находится атом кислорода, а в двух вершинах — по атому водорода. Разные ребра

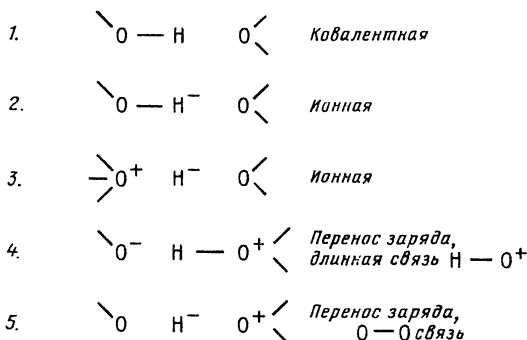


Рис. 4. Валентные структуры, соответствующие водородной связи

этой молекулярной пирамиды заряжены по-разному, поэтому молекула воды обладает значительным дипольным моментом величиной 1,87 Д (1 Д равен  $8 \cdot 10^{-30}$  Кл. м).

Вернемся теперь к физическому происхождению водородной связи, которую рассмотрим на примере  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ . Квантовомеханическое состояние этой системы определяется положением четырех электронов — двух от связи  $\text{O}-\text{H}$  и двух электронов неподеленной пары второго атома кислорода. В такой системе возможно пять различных валентных структур (рис. 4).

Чисто электростатическому взаимодействию соответствуют только 1, 2 и 3 структуры, которые дают энергию 6 ккал/моль. В суммарную энергию водородной связи входит также энергия делокализации заряда, связанная с понижением энергии по отношению к структуре 1, вызванной гибридизацией с четырьмя другими структурами (эта энергия равна 8,0 ккал/моль). Этим двум взаимодействиям препятствует отталкивание, энергия которого 8,4 ккал/моль. Кроме того, в общую энергию вносит свой вклад дисперсионное взаимодействие с энергией около 3 ккал/моль. Полученная таким образом энергия водородной связи ( $6+8-8,4+3=8,6$  ккал/моль) близка к экстремальным значениям.

Электронная структура молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  определяет условия объединения отдельных молекул в сложную трехмерную конструкцию. Оказалось, что электронная структура молекулы воды позволяет ей быть одновре-

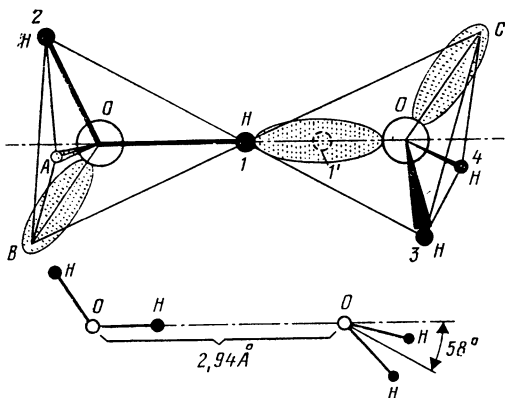


Рис. 5. Димер  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  соединены водородной связью с помощью атома водорода, обозначенного цифрой 1. Этот атом может быть как около «своего» атома кислорода в точке 1, так и около «чужого» в точке 1'. Каждая из молекул  $\text{H}_2\text{O}$  может образовывать еще по три водородных связи, левая молекула в направлениях 2Н, А и В, правая — в направлениях 3Н, 4Н и С

менно и донором и акцептором, что делает эту молекулу идеальным (и, как мы увидим ниже, единственным) материалом для построения разветвленной сети водородных связей, и в наиболее совершенном виде такая сеть существует во льду. Каждый из протонов-водородов любой молекулы воды может прочно связываться с вытянутым неподеленным электроном другой молекулы (при этом первая молекула оказывается донором, а вторая — акцептором) и образовывать новую водородную связь. Два протона плюс два неподеленных электрона — следовательно, каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  может участвовать в четырех водородных связях, одновременно образуемых одной молекулой.

Количество водородных связей, образуемых одной молекулой, — важная характеристика любого вещества, но обилие этих связей у молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  само по себе еще не может объяснить происхождение той уникальной молекулярной конструкции, которая делает воду аномальной жидкостью. Крайне важно, как эти связи ориентированы. На рис. 5 показано, каким образом две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  объединяются в комплекс, называемый димером воды  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . В свободном виде такие димеры существуют в водяном пару, однако принци-

пальные особенности этой структуры сохраняются и в жидкой воде, и во льду. На схеме уже не показаны электронные оболочки, но учтены геометрические особенности электронной структуры молекулы, благодаря которым плоскость второй молекулы 3—4 перпендикулярна плоскости первой молекулы 1—О—2 и наклонена под углом  $58^\circ$  к линии О—О, соединяющей атомы кислорода двух молекул. Эта так называемая линейная структура воды довольно хорошо описывает реальную водородную связь молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . В данном случае термин «линейная» означает, что протон, обозначенный цифрой 1, находится точно на линии О—О (на самом деле этот протон несколько отклоняется от О—О связи, угол 1—О—2 равен  $2^\circ$ ). Этот протон имеет два равновесных положения — он может находиться как вблизи «своего» атома кислорода, на расстоянии приблизительно 1 Å, так и вблизи «чужого» атома на расстоянии 1,7 Å от «своего», т. е. наряду с обычным димером  $\text{HO—H} \dots \text{OH}_2$  стабильной оказывается также и ионная пара  $\text{HO} \dots \text{H—OH}_2$ .

В последнем случае дипольный момент молекулы возрастает до 10 Д. Недавно было установлено, что состояние «протон около чужого кислорода» характерно для границы раздела фаз, т. е. вблизи поверхности вода — твердое тело или вода — газ. Весьма возможно, что в этом состоянии находится и вода, омывающая клеточные мембраны живых организмов. Сейчас биофизики проверяют эту гипотезу, и если она подтвердится, то придется уточнить или даже пересмотреть многие представления о жизнедеятельности клетки.

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЖИЗНЬ ЛЬДА

Выясним структуру термодинамического предшественника воды — льда. Тем самым мы повторим путь всех исследователей воды. Каждый из них, пытаясь понять природу воды, рано или поздно приходил к необходимости разобраться в структуре льда.

Итак, что же такое лед? В 1910 г. американский физик П. Бриджмен и немецкий исследователь Г. Тамман обнаружили, что лед может образовывать несколько полиморфных кристаллических модификаций. Сейчас известно 9 модификаций льда, у них различные кристал-

лические решетки, различные плотности и температуры плавления. Всем нам хорошо знакомый лед называется «льдом I», другие модификации льда существуют при давлениях, превышающих 2000 ат. Например, лед III, образующийся при давлении 2115 ат, тяжелее воды, а лед VI (при давлении около 20 000 ат) плавится при температуре, превышающей  $80^{\circ}\text{C}$ . В обычных условиях мы можем наблюдать лишь лед I, он и изучен наиболее полно. Ниже речь идет именно о нем.

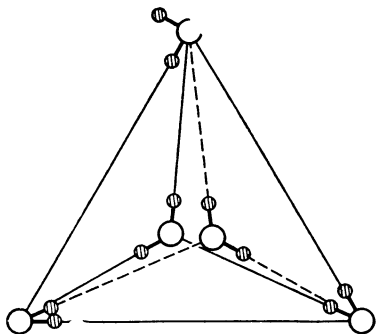


Рис. 6. Элементарная ячейка кристаллической гексагональной решетки обычного льда I, соответствующая правилу Бернала-Фаулера: «На каждой линии О—О находится ровно один протон Н». Объединяясь, такие ячейки образуют во льду трехмерную структуру, показанную на рис. 7. Заштрихованные кружочки обозначают протон Н

На рис. 5 показана лишь одна водородная связь. Каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  может образовывать до четырех таких связей, если вблизи окажется достаточное количество подходящих соседей. В направлениях, обозначенных на рисунке А, В, С, 2Н, 3Н, 4Н, также могут образовываться прочные водородные связи, причем благодаря свойству кооперативности каждая последующая связь требует для своего образования меньше энергии, поэтому она будет образовываться с большей вероятностью, чем предыдущая.

Во льду все молекулы связаны между собой водородными связями. При этом четыре связи каждой молекулы локально организованы в тетраэдрическую структуру, т. е. четыре близлежащие молекулы располагаются в вершинах трехгранной пирамиды, в центре которой находится пятая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 6). Таким образом, тетраэдрическая форма отдельной молекулы повторяется в кристаллической структуре льда. Возможно, определенную роль здесь играет то, что угол  $\text{H—O—H}$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  почти равен идеальному тетраэдрическому углу  $109^{\circ}$ , а молекулы воды, как мы знаем, объединяются с помощью водородных связей, кото-

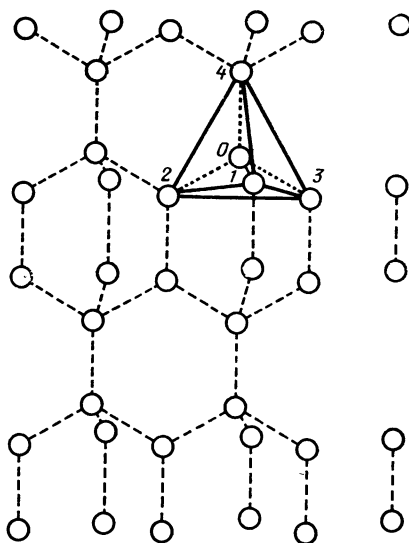


Рис. 7. Трехмерная гексагональная решетка молекулярной структуры льда I

Оные они образуют именно в направлении О—Н. Эти трехгранные пирамиды могут также объединяться в некую сверхструктуру. Во льду такая сложная трехмерная сверхструктура из тетраэдров простирается на весь объем (рис. 7). Начиная с любого атома кислорода, переходя от соседа к соседу по водородным связям, можно строить бесконечное число различных замкнутых фигур. Все такие фигуры представляют собой некие «гофрированные» многоугольники причем

число сторон всегда кратно шести, а самый короткий путь от молекулы «к себе самой» пробежит по сторонам обычного шестиугольника. Поэтому структуру льда называют шестиугольной, или гексагональной.

Если забыть о тетраэдрах, то можно увидеть, что молекулярная структура льда состоит из зигзагообразных слоев, причем каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  связана с тремя молекулами своего слоя и одной молекулой соседнего слоя. Количество соседей одной молекулы (в данном случае равное четырем) называется координационным числом и легко измеряется рентгеноструктурным методом. Как видим, ажурная сеть водородных связей превращает молекулярную структуру льда в рыхлую конструкцию с большим количеством пустот.

Итак, около любого атома кислорода находится четыре атома водорода, которые могут размещаться в общем случае  $2^4$  различными способами, но только шесть способов соответствуют молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ . Так как в одном моле льда содержится  $2N_A$  атомов водорода ( $N_A$  — число Авогадро), то общее число конфигураций в 1 моле льда есть.

$$W = 2^{2N_A} (6/16)^{N_A} = (3/2)^{N_A}$$

и остаточная энтропия льда

$$S_0 = k \ln W = R \ln 3/2 = 0,805 \text{ э. е.}$$

Эти вычисления (впервые выполненные Л. Полингом) прекрасно согласуются с экспериментальным значением  $S_0 = 0,82$  э. е., что означает — лед не является идеальным кристаллом с полной упорядоченностью даже при 0 К.

Если очень сдвинуть лед I, то он перейдет в другие кристаллические формы, и хотя структура его несколько изменится, но основные элементы тетраэдрической конструкции сохранятся. При умеренных давлениях (лед II, VI и IX) часть водородных связей выходит из тетраэдрической структуры (благодаря чему лед становится несколько плотнее), но любые четыре ближайшие атома кислорода по-прежнему объединяются водородными связями. Даже при очень больших давлениях (лед VIII и VII) локально сохраняется тетраэдрическая структура.

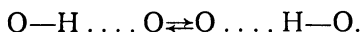
Впервые молекулярную структуру льда установил в начале нашего века английский ученый Уильям Брэгг, разработавший рентгеноструктурный метод анализа кристаллов. Он обнаружил, что каждая молекула  $H_2O$  во льду окружена четырьмя другими молекулами. Но он смог исследовать именно молекулярную структуру льда, установить же, как в этой структуре располагаются атомы кислорода и водорода, ни Брэгг да и никто другой в то время не могли. Брэгг пользовался рентгеноструктурным методом, который в то время позволял наблюдать лишь сравнительно крупные атомы, такие, как кислород или кремний. Небольшие атомы вроде водорода не видны при рентгеноструктурном анализе. Лишь в конце 40-х годов, когда появились новые, более чувствительные спектроскопические методы, удалось установить расположение атомов водорода в структуре льда.

Однако еще в 1932 г. ученик Брэгга профессор Бернал (о котором мы уже говорили) смог чисто умозрительно понять, как должны располагаться в молекулярной структуре льда атомы кислорода и водорода.

Бернал шел от конфигурации молекулы  $H_2O$ . Он понял, что именно молекула определяет всю структуру льда. Рассуждал Бернал следующим образом: каждый атом водорода может «зацепиться» только с одним ато-

мом кислорода, связывая тем самым два атома кислорода («свой» и «чужой» атомы) одной водородной связью, следовательно, каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  может соединиться с помощью водородных связей с четырьмя соседними молекулами, две из которых образуют свои атомы водорода и две — атомы соседних молекул, а так как молекула  $\text{H}_2\text{O}$  «однобока», то такая конфигурация должна быстро заполнить пространство, образуя тетраэдрическую структуру.

Эти гипотезы были позднее подтверждены спектроскопическими исследованиями и сейчас известны как «правила Бернала—Фаулера». Действительно, оказалось, что каждый атом кислорода связан с четырьмя атомами водорода, находящимися на линии  $\text{O—O}$ . С двумя «своими» атомами он связан ковалентной связью, а с двумя «чужими» — с помощью водородной связи. Вообще говоря, определения «свой», «чужой» не совсем точно описывают молекулярную жизнь льда. Как недавно было установлено, ни один водород не фиксирован на своем месте. Каждый водород точно знает только свою связь  $\text{O—O}$ , но на этой линии у него есть два возможных положения — около «своего» и около «чужого» атомов кислорода. В каждом из этих положений он проводит в среднем половину своего жизненного времени. Если обозначить, как это принято в химии, черточкой валентную связь, а точками — водородную, то можно сказать, что во льду непрерывно идет реакция:



С формальной точки зрения можно утверждать, что каждый атом водорода раздвоился, и на линии  $\text{O—O}$  находятся две половинки  $\text{H}$ .

Как видим, молекулярная жизнь льда довольно динамична. Но это касается только атомов водорода, атомы кислорода прочно сидят на своих местах, и расстояние между каждой парой  $\text{O—O}$  сохраняется неизменным и равным 2,76 Å.

Очевидно, что непоседливость атомов водорода безусловно должна влиять на электрические и диэлектрические свойства льда. Лед обладает довольно высокой электропроводностью. Возможно, эта особенность льда объясняется тем, что в присутствии внешнего электрического поля перескоки атомов водорода становятся более направленными.

Структура реального льда не является абсолютно идеальной, в ней, как и в любом другом кристалле, встречаются дефекты. Датский исследователь И. Бьеррум установил, что дефекты льда могут быть двух видов: 1) на линии О—О нет ни одного атома водорода (бьеррумовский Л-дефект); 2) на линии О—О находится два атома водорода (Д-дефект). Разумеется, энергия дефекта больше энергии бездефектной связи, поэтому дефекты не сидят на одной и той же связи все время, а довольно интенсивно мигрируют по всей структуре льда. При этом они ведут себя так, как будто они являются некими частицами разных знаков. Два одинаковых дефекта (например, Д-дефекты) будут отталкиваться — ведь один дефект приводит к увеличению локальной энергии, а уж два дефекта иметь рядом тем более энергетически невыгодно. Интуитивно также ясно, что два различных дефекта будут притягиваться и при встрече аннигилировать — уничтожать друг друга.

Во льду концентрация дефектов невелика — всего один на 2,5 миллиона молекул. Так что бьеррумовские дефекты для льда — это тонкости, почти незаметные для структуры льда. Иное дело в воде, где концентрация таких дефектов возрастает в 25 тысяч раз и составляет величину один дефект на 100 молекул. Величина эта настолько значительна, что становится ясно — в воде бьеррумовские дефекты играют существенную роль. Была предпринята даже попытка описывать воду как лед с большой концентрацией дефектов, которая, в общем-то, оказалась не очень состоятельной, но тем не менее построенная таким образом теория смогла объяснить некоторые явления.

## **О ВЛИЯНИИ МОСКОВСКОГО ТУМАНА НА НАУЧНЫЙ ПРОГРЕСС**

Современное понимание молекулярной структуры воды ведет свою историю со статьи английских ученых Бернала и Фаулера, которая появилась в 1933 г. в августовском номере только что созданного международного журнала по химической физике *Journal of Chemical Physics*. Эта статья до сих пор остается одной из самых замечательных вех на тернистом пути познания природы воды.

Знаменательно, что профессор Бернал начал свою

деятельность с исследования структуры белков, но довольно скоро понял, что прежде всего необходимо разобраться в структурных особенностях той среды, в которой образуются и существуют белки, т. е. в структуре воды. В то время существовало довольно простое — скорее филологическое, чем естественнонаучное — объяснение аномальных свойств воды. Считалось, что вода — ассоциированная жидкость, т. е. ее молекулы объединяются в большие дегидрольные супермолекулы  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_3$ , ...  $(\text{H}_2\text{O})_N$ , благодаря которым вода и обладает аномальными свойствами. Разумеется, любого физика, каким и являлся Бернал, такое объяснение не могло удовлетворить. Совершенно не ясно, почему и как именно молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  объединяются, как распределяются различные ассоциаты по объему воды. И самое главное, такой подход, вообще говоря, не объяснял природу особых свойств воды.

Пытаясь найти собственное понимание молекулярной структуры воды, Бернал начал с анализа экспериментальных фактов. Нельзя сказать, чтобы в то время, в 30-е годы, этих фактов было достаточно, но все-таки они были. Благодаря блестящим исследованиям создателя рентгеноструктурного анализа кристаллов Уильяма Брэгга прояснилась молекулярная структура льда. Кроме данных о структуре льда, в распоряжении Бернала были рентгенограммы жидкой воды, а также полученные с помощью таких рентгенограмм так называемые функции радиального распределения, т. е. относительное содержание молекул, находящихся на тех или иных расстояниях друг от друга. Помимо чисто экспериментальных фактов, Бернал имел возможность, разумеется, пользоваться идеями, гипотезами и предположениями, которых к началу 30-х годов накопилось уже довольно много. Однако обилие этих идей могло скорее помешать, чем помочь разработке теории воды. За исключением, пожалуй, одной старой идеи, восходящей еще к знаменитому Вильгельму Рентгену, который высказал предположение, что молекулярная структура льда каким-то образом должна повторяться и в структуре жидкой воды. Одно время эта идея пользовалась большой популярностью среди ученых, но все попытки применить ее к описанию природы аномальных свойств воды оканчивались неудачей. Даже самое простое свойство воды — то, что она тяжелее льда, — не удавалось

объяснить с помощью этой идеи. Более того, казалось, что эта особенность воды просто противоречит ей. В самом деле, если допустить существование в воде какой-то сильно искаженной структуры льда, то вода должна быть легче. Любое нарушение четкой структуры, любой беспорядок только увеличивает объем, занимаемый структурой. Следовательно, такая вода должна быть легче льда.

В общем, несмотря на красоту и заманчивость рентгеновской идеи, воспользоваться ею до 30-х годов никто не смог. Она так и оставалась в «банке идей» скорее как эстетическая, чем логическая категория, как общее утверждение, что «вода — это жидкость, еще сохранившая воспоминание о кристаллической структуре, из которой она произошла» (формулировка французского физика Клемена Дюваля).

Анализируя природу воды, Бернал много времени потратил на изучение льда. Он был уже близок к той теории льда, о которой мы говорили выше. Но сама по себе теория льда, не способная перейти в теорию воды, особой ценности не представляет. А вот с водой все по-прежнему оставалось неясно.

И тут вмешался случай, которому было угодно, чтобы дождливой осенью 1932 г. профессор Бернал поехал с группой английских ученых в Советский Союз. Научные дискуссии с советскими коллегами послужили большим творческим стимулом для Бернала. Особенно полезными оказались встречи с известным специалистом в области физики жидкого состояния вещества профессором Я. Френкелем.

Случаю было также угодно, чтобы в день отлета английской делегации на Москву опустился густой осенний туман. Аэрофлот в то время не баловал своих клиентов роскошными залами, поэтому Берналу не оставалось ничего другого, как бродить в тумане вокруг аэродрома. Совершенно случайно его спутником в этих прогулках оказался очень любознательный человек, профессор Р. Фаулер. «Больше всего прочего, — вспоминал позднее Бернал, — нас занимал туман, нас окружавший, и естественно, что о нем и пошла речь. Туман состоит из воды... и профессор Фаулер, большой знаток термодинамики, но не очень сведущий в структурных вопросах, попросил меня объяснить структуру воды, как

я эту проблему понимаю. И тут я задумался над ней заново — в свете наших московских дискуссий».

Прогулка двух профессоров продолжалась более двенадцати часов и оказалась очень плодотворной, им удалось найти простое и красивое решение проблемы воды. Через несколько месяцев совместная работа Бернала и Фаулера появилась в печати и стала основой современного понимания молекулярной природы воды.

Рассказывая Фаулеру о воде, профессор Бернал упомянул и старую идею Рентгена, в которую уже мало кто верил. Совершенно неожиданно они нашли чрезвычайно важный аргумент в пользу этой идеи. Он был получен методом «от противного». «А что было бы с водой, — спросил Фаулер, — если бы она не обладала молекулярной структурой? Например, какова была бы плотность такой воды?» В такой воде каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  должна быть окружена не менее чем шестью соседями, как при любой плотной упаковке. Легко рассчитать, что плотность такой воды была бы не  $1 \text{ г/см}^3$ , а  $1,8 \text{ г/см}^3$ . Так как ни при каких температурах плотность реальной воды и близко не приближается к этой цифре, то отсюда следует, что в жидкой воде при любой температуре существует какая-то молекулярная структура, скорее всего похожая на молекулярную структуру льда. Именно эта структура удерживает молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  от плотной упаковки.

Позднее это предположение было подтверждено рентгеноструктурным анализом, с помощью которого удалось установить, что так называемое «координационное число» воды (т. е. среднее число соседей любой молекулы) равно 4,4. Так как координационное число льда равно 4, то число соседей «среднестатистической» молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  при переходе из твердого в жидкое состояние возрастает лишь на 0,4 соседа. Следовательно, из каждых 10 молекул воды 8 по-прежнему окружены четырьмя соседями, а около двух других появятся две новые молекулы. (Для сравнения, координационные числа неона и аргона в жидком состоянии равны 8,6 и 10,3 соответственно.)

Да, но как теперь быть с аномальным поведением льда при плавлении? Ведь выше мы как будто пришли к выводу, что искажение структуры должно приводить к снижению плотности любой субстанции. Обсуждая это противоречие, Бернал и Фаулер пришли в конце

концов к выводу, что при плавлении льда происходит не искажение, а перестройка структуры, при этом дальний порядок льда разрушается, но внутри небольших областей молекулярная кристаллоподобная конструкция сохраняется. В то время уже было известно, что подобная перестройка может привести к увеличению плотности. Бернал и Фаулер в своей статье сослались на данные рентгеноструктурного анализа тридимита и кварца, которые очень близки к соответствующим данным для льда и воды.

Тридимит и кварц — это два различных кристаллических состояния кремнезема  $\text{SiO}_2$ . Хорошо всем известный кварц, по-видимому, представлять не нужно; тридимит же известен лишь специалистам-минералам. Это довольно редкий минерал, встречающийся в вулканических пустотах молодых горных пород, некоторые разновидности тридимита входят в состав агата, халцедона и опала. Химический состав кварца и тридимита одинаков, молекулярные структуры также одинаковы — как в кварце, так и в тридимите молекулы образуют тетраэдрические конструкции. Но плотность кварца приблизительно на 10% больше плотности тридимита. Почему же одна и та же структура, одни и те же молекулы, а плотность разная? Ответ на этот вопрос Берналу и Фаулеру был известен. Так как и кислород и кремний являются достаточно крупными атомами, то они хорошо видны на рентгенограммах, поэтому все тонкости структур этих кристаллов в 30-е годы уже были выяснены. Эти тонкости состоят в том, что расстояние между ближайшими молекулами в этих кристаллах одинаковы, а вот расстояние до следующих (не ближайших) соседей у них различно, т. е. первые координационные сферы у них одинаковы, а размер второй сферы у кварца 4,2 Å, а у тридимита — 4,5 Å. Это и объясняет различия плотности кварца и тридимита.

Если же вспомнить, что, во-первых, лед также имеет тетраэдрическую структуру и, во-вторых, что плотности льда и воды отличаются на 10%, то легко понять уверенность Бернала и Фаулера в том, что структура льда подобна структуре тридимита, а структура воды подобна структуре кварца. Мы не будем входить в подробности их остроумной теории. Далеко не все детали выдержали испытание временем, позднее появились более изощренные теории, но и до наших дней их статья

в Journal of Chemical Physics остается одной из наиболее важных вех на тернистом пути познания воды.

## **ЖИДКОСТЬ, КОТОРАЯ ПОМНИТ СВОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ**

Как это часто бывает, теория Бернала—Фаулера оказалась верной лишь в своей методологической части, а многие ее детали не подтвердились дальнейшими экспериментами. В частности, никаких кварцеподобных структур обнаружить в жидкой воде не удалось. А вот представление о воде как о жидкости с сильно развитым ажурным каркасом находило все больше и больше подтверждений. В рамках этого представления в последние десятилетия появилось довольно много различных теорий. Мы не будем здесь рассматривать все теории — это тема не маленькой брошюры, а целой монографии, — мы продолжим анализ причин, которые могли бы объяснить уникальные аномальные особенности воды.

Итак, бесспорным достижением нашего века явилось ясное понимание того, что структура льда как-то сохраняется и в воде, или, пользуясь формулировкой Клемена Дюваля, — вода помнит свое происхождение. Но почему она помнит, а другие жидкости лишены этой способности? Ведь лед (если забыть, что он существует не в «своем» температурном диапазоне), в общем-то, довольно обычный кристалл. Наличие у него особой молекулярной структуры не так уж и странно. Все кристаллы образуют какие-нибудь (подчас удивительные) структуры. Но при плавлении они порождают вполне тривиальные, обычные жидкости. Лед тоже плавится и тоже порождает жидкость, но она необычна. Почему?

Чтобы ответить на этот вопрос, вспомним, что молекулы большинства веществ удерживаются в узлах своих кристаллических структур довольно слабыми вандер-ваальсовыми или электрическими силами. Молекулы же  $\text{H}_2\text{O}$  удерживаются в гексагональной структуре льда водородными связями, отличие которых от вандер-ваальсова и электростатического взаимодействий весьма существенно. Водородные связи значительно сильнее и, самое главное, их действие строго направлено в пространстве. Последнее свойство приводит к тому, что водородная связь при плавлении льда разруша-

ется только «сразу», она не может постепенно «ухудшаться», прежде чем окончательно разорваться. Это очень важное отличие льда от других кристаллов. Ведь при нагревании кристалла в первую очередь усиливается тепловое движение отдельных молекул, которые постепенно все дальше и дальше отклоняются от своего узла идеальной кристаллической структуры. И вот здесь проявляется эффект направленности водородных связей. Предположим, что все молекулы кристалла сидят в узлах идеальной структуры. И вдруг одна молекула выскакивает из своего узла и удаляется от него на некоторое расстояние. В обычном веществе эта молекула все равно сохраняет связь со своими соседями по кристаллической решетке. Конечно, сцепление между ними ухудшается, энергия взаимодействия увеличивается, но связь остается.

Если же подобное событие происходит во льду, то непоседливая молекула обязательно разорвет все свои водородные связи, она не может «чуть-чуть» отклониться от узла кристаллической решетки, сохранив при этом все свои водородные связи. Ведь водородные связи ее соседей протянуты в совершенно определенную точку пространства, и если молекула уходит из этой точки, то тем самым она теряет возможность «замкнуть» свои два протона и два неподделенных электрона. На первый взгляд, может показаться, что как раз вода должна быстро забыть свое кристаллическое прошлое. Получается, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  «порывают» со своим прошлым сразу и бесповоротно. Строго говоря, так и должно быть, если бы сразу большое количество молекул во льду могло разорвать все свои водородные связи. Но чтобы такое событие произошло в молекулярной жизни льда, нужно сконцентрировать в одном месте сразу довольно большую (по молекулярным масштабам) энергию.

Отдельная молекула  $\text{H}_2\text{O}$  не может постепенно накапливать энергию, чтобы по достижении определенного энергетического уровня оторваться от соседей. Воспользовавшись известным физическим лексиконом, можно сказать, что каждая молекула льда сидит в глубокой энергетической яме с совершенно отвесными краями. Выскочить из такой ямы очень трудно, а если выскочившая молекула «оступится», она сразу окажется внизу, в структуре идеального льда. Поэтому, во-первых, вероятность разрыва водородных связей мала, а

во-вторых, освободив из кристаллической структуры всего одну молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ , лед отдает сразу довольно большую энергетическую дань кинетическим процессам плавления и тем самым может сохранять значительное число молекул в кристаллической структуре (это, кстати, объясняет малое значение удельной теплоемкости льда).

Энергетические ямы, в которых находятся другие вещества, имеют иной вид. Между состояниями, соответствующими кристаллу и жидкости, находится целый ряд промежуточных состояний. Поэтому молекулы обычных веществ могут постепенно накапливать энергию, переходя из одной промежуточной ямы в другую. Если же какая-либо молекула потеряет часть энергии, то она окажется не в самом низу ямы, а может задержаться в каком-либо промежуточном состоянии. В результате этого довольно быстро в процесс плавления вовлекаются все молекулы кристалла. Средняя энергия молекул постепенно растет, при этом индивидуальные колебания энергии молекул не слишком велики. Если изобразить плавление обычного кристалла в некоем фазово-энергетическом пространстве, то можно будет увидеть, что при плавлении все молекулы держатся довольно компактной группой. В самом деле, каждая точка такого пространства обозначает энергетический уровень молекул. В начале плавления все точки сольются в одну сплошную точку, соответствующую кристаллическому состоянию. В процессе плавления обычного вещества эта точка поползет вверх, постепенно размываясь и распадаясь на отдельные точки. Потом центральная точка распадется на более мелкие точки, которые, в свою очередь, будут также распадаться, и завершится этот процесс образованием большого, относительно плотного роя точек с центром, соответствующим жидкому состоянию.

Картина плавления льда в такой интерпретации будет выглядеть совершенно иначе. Своеобразие энергетического профиля молекул льда позволяет достаточно большому числу молекул  $\text{H}_2\text{O}$  во время плавления сохранять кристаллическую гексагональную структуру из водородных связей, в каждый момент времени в процессе плавления фактически участвует лишь небольшое количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Плавление льда в фазовом пространстве выглядит следующим образом. В начале плавления все молекулы «сидят» на энергетическом

уровне, соответствующем состоянию льда. По мере нагревания льда отдельные молекулы вырываются из кристаллической структуры и сразу оказываются на энергетическом уровне молекул без водородных связей. Между этими двумя уровнями идет непрерывный обмен, часть «жидких» молекул встраивается в гексагональную структуру, из которой за это же время какая-то часть молекул освобождается.

По мере нагревания льда число уходящих из ледяной структуры молекул растет, а число возвращающихся падает. Но даже после полного завершения плавления достаточно большая часть водородных связей, существовавших во льду, сохраняется и в воде. По данным Л. Полинга, при 0°С только 15% всех таких связей оказываются разорванными.

Описанная выше картина плавления льда — это идеализация, соответствующая так называемой двухструктурной модели воды, т. е. модели, в которой допускаются только два состояния молекул  $H_2O$  — либо совершенно свободные мономеры, либо полностью включенные в гексагональную структуру. В этой связи может возникнуть вопрос: а допустима ли такая смесь мономеров и гексагональной решетки? Вспомним: структура льда рыхлая, в ней много пустот, атомы расположены довольно просторно. Каждая полость окружена шестью молекулами  $H_2O$ , а каждая молекула — шестью полостями, которые образуют сплошные микроскопические каналы. Автор одной из первых физических теорий воды советский ученый О. Самойлов вычислил размер полостей и установил, что в них вполне может разместиться одна молекула воды, не задевая и не разрушая основного каркаса водородных связей. Самойлов высказал еще в 40-х годах предположение, что в процессе плавления льда часть водородных связей разрывается, появляются свободные мономеры  $H_2O$ , которые и заполняют частично полости водородного каркаса.

Приведенные выше экспериментальные данные Полинга, строго говоря, не доказывают, не опровергают двухструктурные модели. Ведь эти данные говорят только о водородных связях и ничего не сообщают о том, как эти связи распределяются среди молекул, какие из связей разорваны, сколько в воде свободных молекул, сколько молекул сохраняет водородные связи и сколько в среднем связей приходится на отдельную молекулу.

Прямых экспериментальных способов определения этих параметров пока еще не существует. А такое распределение, конечно, крайне необходимо для понимания молекулярной структуры воды. Для того чтобы найти его, прибегают к остроумным косвенным оценкам. Так, в 1952 г. американским ученым Хеггсу, Хастеду и Буханану удалось по данным зависимости диэлектрических свойств воды от температуры установить, что при 25° С в жидкой воде 67% всех молекул  $\text{H}_2\text{O}$  сохраняют все четыре водородные связи, 23,2% — по три водородные связи, 7,6% — по две водородные связи и лишь 0,2% — полностью свободных молекул. Несомненно, реальная структура воды сложнее той, которую предполагают двухструктурные модели, однако благодаря своей простоте они довольно наглядны и в качестве «нулевого» приближения подходят.

Были предложены и другие теории молекулярного состояния воды. Например, английский физик Д. Ж. Попл предполагал, что при плавлении льда водородные связи вообще не рвутся, а как-то «изгибаются». Профессор Бернал, развивая его идею, построил новую теорию воды, согласно которой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  образуют небольшие замкнутые кольца из четырех, пяти и более молекул. Но подавляющее большинство этих колец, считал Бернал, состоит только из пяти молекул, так как угол  $\text{H—O—H}$  в молекуле воды близок к 108° — углу правильного пятиугольника.

Л. Полинг в 1952 г. высказал предположение, что структура воды подобна структуре клатратных гидратов типа  $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Эйринг выдвинул теорию значащих структур, которая предполагает, что в воде существует две кристаллоподобные структуры: лед I и лед III. Водородные связи в структуре льда III несколько сжаты и слегка изогнуты, поэтому лед этот на 20% плотнее льда I.

Г. Намети и Х. Шерага предположили, что каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  может находиться в одном из пяти допустимых энергетических состояний, определяемых тем, сколько водородных связей она образует (0, 1, 2, 3 или 4). Предполагается, что молекулы собираются в льдоподобные «рои». Проведя обычный для статистической механики анализ, Намети и Шерага нашли количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в отдельных роях, образующих 4, 3 и 2 водородные связи. Полученный таким образом моляр-

ный объем системы имеет минимум при 4° С, другие параметры также неплохо соответствуют экспериментальным результатам. Однако теория Намети и Шерага, как и двухструктурная модель, противоречит целому ряду спектроскопических данных. Это общий недостаток всех теорий, предполагающих существование четко различающихся структур в воде. В реальной воде, по-видимому, существует широкий и непрерывный спектр различных молекулярных структур.

Все теории (здесь мы упомянули лишь некоторые) более или менее согласуются с наблюдаемыми экспериментальными данными, но для каждой из них рано или поздно обнаруживались факты, которые они не могли объяснить. Это, разумеется, не означает, что теории неверны. Каждая из них представляла определенную степень приближения к истинной реальной картине физического состояния воды и работала на будущую окончательную теорию.

## ОТ СТРУКТУРЫ К АНОМАЛЬНОСТЯМ

Теория Бернала—Фаулера дала мощный импульс развитию всей науки о воде и породила бум научных исследований, который после относительного затишья в 60-е годы в наше время принял взрывоподобный характер — тысячи публикаций, сотни монографий, многотомные энциклопедии, посвященные воде. Успех Бернала и Фаулера объясняется тем, что их теория впервые объяснила, каким образом свойства молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  определяют те замечательные свойства воды, которые всегда приводили в изумление исследователей этой загадочной жидкости. Объяснение это довольно просто, и заключается оно в том, что большая часть молекул воды соединена водородными связями. Именно этими связями отличается вода от жидких гидридов  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$ . Если бы их не было, то вода кипела бы уже при минус 95° С. Энергия водородных связей достаточно велика, и разорвать их можно лишь при значительно более высокой температуре. Даже в газообразном состоянии большое число молекул  $\text{H}_2\text{O}$  сохраняет свои водородные связи, объединяясь в димеры  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Полностью водородные связи исчезают только при температуре водяного пара 600° С.

Водородные связи обуславливают также большую

величину температуры плавления льда и высокую удельную теплоту плавления.

Самое изящное и простое объяснение аномальности фазового перехода лед—вода принадлежит О. Самойлову. Напомним, он доказал, что в пустотах ажурной молекулярной конструкции льда свободно помещается один мономер  $\text{H}_2\text{O}$ . Заполнение этих пустот в процессе плавления льда, разумеется, приведет к увеличению плотности. Именно это и происходит при плавлении льда. Если теперь нагревать воду, то процесс заполнения пустот продолжится, плотность воды еще больше возрастет. Но только до тех пор, пока температура воды не достигнет  $4^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры плотность уже не растет, а начинает падать. Может быть, все полости уже заполнены? Нет, свободных полостей в каркасе водородных связей еще довольно много. Напомним, что плотность «плотно заполненной воды» (т. е. такой воды, у которой в каждой полости находится по молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ ) была бы не  $1\text{ г/см}^3$ , а  $1,8\text{ г/см}^3$ . Так как ни при каких температурах плотность реальной воды и близко не приближается к этой цифре, то следовательно, в воде при всех температурах сохраняется довольно много пустот. Почему же тогда перестает увеличиваться плотность воды?

То что молекулы воды образуют уникальную ажурную структуру, не избавляет их от необходимости следовать законам молекулярно-кинетической теории вещества — при нагревании любой субстанции скорость движения молекул этой субстанции должна возрастать, что приводит к расширению всего тела. В нашем случае это означает, что во время нагревания воды идут два процесса — заполнение пустот и обычное термическое расширение воды. В интервале от  $0^\circ\text{C}$  до  $4^\circ\text{C}$  доминирует первый процесс и поэтому плотность воды увеличивается. Выше  $4^\circ\text{C}$  доминирует второй процесс — плотность воды уменьшается. Подобным же образом легко объясняются и другие термодинамические особенности воды: способность к переохлаждению и перегреву, высокая теплоемкость и т. д.

Рассмотрим в качестве примера удельную теплоемкость. Почему в случае воды эта величина демонстрирует столь большое значение? Удельная теплоемкость—это количество тепла, которое надо сообщить одному грамму вещества, чтобы увеличить его температуру на

один градус Цельсия. Следовательно, вода требует для своего нагревания аномально большое количество тепла. Так как возрастание температуры означает увеличение средней скорости движения молекул, то на молекулярном языке большая теплоемкость воды означает, что ее молекулы очень инертны. Чтобы увеличить среднюю скорость молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , им нужно почему-то сообщить довольно много энергии, хотя сами молекулы по молекулярным масштабам сравнительно невелики. Опять все объясняется существованием водородных связей. Так как большая часть молекул связана в довольно большие комплексы, то отдельная «среднестатистическая» молекула  $\text{H}_2\text{O}$  может увеличить свою кинетическую энергию одним из двух способов. Она может, во-первых, освободившись от всех своих водородных связей, начать двигаться самостоятельно. И во-вторых, ускорение всего комплекса молекул приведет, разумеется, к увеличению скорости каждой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , входящей в этот комплекс. Очевидно, что оба эти способа требуют значительных энергетических затрат, что и приводит к большому значению удельной теплоемкости воды.

Механические особенности воды также определяются существованием водородных связей. А вот большое значение диэлектрической проницаемости объясняется не молекулярной структурой воды, а особенностями самой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Большая величина статической диэлектрической проницаемости воды  $\epsilon = 81$  связана с тем, что вода — сильно полярная жидкость и поэтому обладает мягкой ориентационной степенью свободы (т. е. вращения молекулярных диполей). Каждая молекула воды обладает значительным дипольным моментом. В отсутствие электрического поля диполи ориентированы случайным образом, и суммарное электрическое поле, создаваемое ими, равно нулю. Если воду поместить в электрическое поле, то диполи начнут переориентироваться так, чтобы ослабить приложенное поле. Такая картина наблюдается и в любой другой полярной жидкости, но вода благодаря большому значению дипольного момента молекул  $\text{H}_2\text{O}$  способна очень сильно (в 80 раз) ослабить внешнее поле. Так реагирует вода на внешнее электрическое поле, если приложенное поле постоянно по времени и слабо меняется (или вообще не меняется) в пространстве, заполняемом водой. В пере-

менных электрических полях диэлектрическая проницаемость воды уменьшается с ростом частоты приложенного поля, достигая значения 4—5 для частот больше  $10^{12}$  Гц. В 1929 г. П. Дебай предложил описывать реакцию воды на внешнее электрическое поле с помощью комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}, \quad (1)$$

где  $\omega$  — частота внешнего электрического поля,  $i$  — мнимая единица,  $\tau$  — характерное время релаксации,  $\varepsilon_{\infty} \approx 4 \div 5$  — диэлектрическая проницаемость воды при максимально высокой частоте внешнего поля.

Хотя при выводе своей формулы Дебай использовал довольно искусственную модель структуры воды, это выражение хорошо соответствует экспериментальным данным. Как видим, с ростом частоты внешнего поля диэлектрическая проницаемость резко падает. Молекулярное объяснение этого явления довольно просто. Любые индивидуальные движения молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  сильно ограничены водородными связями. В переменных электрических полях молекулярные диполи стремятся отследить меняющееся поле. При небольших частотах это им удастся. Однако по мере увеличения частоты во время проориентироваться становится все труднее и труднее. В конце концов диполи вообще перестают реагировать на внешнее поле. Диэлектрическая проницаемость теперь определяется лишь быстрым атомно-молекулярным механизмом перераспределения электрического заряда, который присущ всем веществам. Такие механизмы действуют в воде и в случае постоянных полей, но их вклад в общую величину диэлектрической проницаемости невелик, всего 4—5 единиц.

Наличие в воде водородных связей приводит к необычным электростатическим явлениям в биологических системах, о которых мы кратко расскажем во второй части. Оказывается, что для воды в определенных случаях становятся существенны так называемые эффекты нелокальной поляризуемости. Остановимся на этом несколько подробнее. Классические максвелловские уравнения

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{D}(\mathbf{r}) &= 4\pi\rho(\mathbf{r}) \\ \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= -\operatorname{grad} \varphi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2)$$

определяют, как известно, электрические поля в любой среде. Для того чтобы с их помощью найти конкретное

распределение электрического поля, необходимо, во-первых, знать граничные условия и, во-вторых, определить связь между вектором электрической индукции  $\mathbf{D}$  и напряженностью электрического поля  $\mathbf{E}$ . Обычно предполагается, что значение  $\mathbf{D}$  в точке  $\mathbf{r}$  зависит только от значения  $\mathbf{E}$  в этой же точке, т. е.

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \varepsilon \mathbf{E}(\mathbf{r}) , \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды. Однако это допущение справедливо далеко не всегда. Например, в проводящих средах (металлы, растворы электролитов, плазма) значение  $\mathbf{D}$  в точке  $\mathbf{r}$  зависит не только от значения в той же точке, но и от значений  $\mathbf{E}$  в точках пространства вокруг  $\mathbf{r}$ . В общем случае связь  $\mathbf{D}$  с  $\mathbf{E}$  носит интегральный характер

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \int_V \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' . \quad (4)$$

Такая нелокальная зависимость является проявлением пространственной дисперсии диэлектрического отклика среды  $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  (в отличие от рассмотренной выше дебаевской временной дисперсии). Строго говоря, нелокальная связь  $\mathbf{D}$  с  $\mathbf{E}$  справедлива для любых веществ; однако для большинства систем, обычно рассматриваемых в электростатике, пространственная дисперсия играет гораздо меньшую роль, чем временная. Это связано с тем, что для обычного диэлектрика флуктуации поляризации в соседних точках пространства (которые, собственно, и обуславливают пространственную дисперсию) слабо связаны друг с другом. Поэтому ядро интегрального оператора существенно убывает уже на расстояниях, сравнимых с атомными размерами. В этом случае  $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$  выходит из-под интеграла и (4) превращается в обычное выражение (3).

В воде же из-за наличия водородных связей флуктуации поляризации в соседних точках пространства оказываются значительно скоррелированными. И хотя все молекулы быстро и часто меняют своих «партнеров по водородным связям», в каждый момент времени любая молекула воды связана с большим числом ближних и не очень ближних молекул. Очевидно, что теперь ориентация электрического диполя молекулы воды будет зависеть не только от электрического поля в точке, где находится молекула, но и от ориентации связанных с ней молекул. А так как ориентация, в свою очередь, зависит от значения напряженности электриче-

ского поля в тех точках пространства, где они располагаются, то теперь радиус спадения интегрального ядра в выражении (4) существенно превосходит атомно-молекулярные размеры и определяется характерной длиной цепочки водородных связей в воде.

Создать переменное по времени электрическое поле довольно просто. Поэтому зависимость диэлектрической проницаемости воды от частоты приложенного поля была известна давно. Значительно сложнее исследовать реакцию воды на переменное в пространстве (но постоянное по времени) электрическое поле, хотя создать такое поле в принципе не сложно — для этого достаточно разместить внутри воды ряд каких-либо точечных источников электрического поля. Однако достичь при этом той периодичности, при которой становится заметной зависимость диэлектрической проницаемости воды от периода приложенного поля, пока еще невозможно. Очевидно, что период такого поля должен быть сравним с длиной водородных связей (приблизительно равной  $3 \text{ \AA}$ ). В таком поле две соседние молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  могут оказаться в противоположно направленных электрических полях, диполи этих молекул будут стремиться повернуться в разные стороны. Но молекулы связаны водородной связью, так что им вообще не удастся повернуться. Как и в случае переменного по времени электрического поля, диэлектрическая проницаемость воды в таком пространственно неоднородном поле будет определяться лишь атомно-молекулярными механизмами перераспределения заряда. Описанный гипотетический вариант является предельным случаем, когда дипольная составляющая диэлектрической проницаемости исчезает полностью. Так как водородные связи объединяют не две, а много большее число молекул, то дисперсия диэлектрической проницаемости должна проявляться и при больших периодах. Но все равно этот период довольно мал, некоторые данные говорят о том, что он не превышает  $10\text{--}20 \text{ \AA}$ , поэтому экспериментально обнаружить пространственную дисперсию диэлектрической проницаемости воды пока не удалось. Недавно советский физик А. Корнышев показал, что в ряде хорошо известных экспериментов (по сольватации ионов, например) эта особенность воды проявилась косвенным образом и вызвала отклонение полученных результатов от классических теоретических значений. В ближайшие

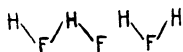
годы учет дисперсии диэлектрической проницаемости воды, по-видимому, позволит ученым объяснить некоторые загадочные явления живой природы. Электрические взаимодействия в биологических системах играют огромную роль. Например, в процессах возбуждения и передачи нервного импульса, слияния клеток и т. д. Важной особенностью таких процессов является то, что все эти электрические взаимодействия осуществляются через тонкую прослойку водных электролитов. Электрическое поле, возникающее в биологических системах, обычно пространственно неоднородно, поэтому дисперсия диэлектрической проницаемости воды должна приводить к существенным и заметным эффектам.

## **«ДОСТАТОЧНОЕ» УСЛОВИЕ УНИКАЛЬНОСТИ ВОДЫ**

Выше мы говорили, что водородные связи — это ключ к пониманию аномальных свойств воды и льда. Но водородные связи — это необходимое, но не достаточное условие образования уникальной трехмерной молекулярной структуры, которая и определяет аномальные свойства воды. В природе существуют и другие полярные жидкости, молекулы которых способны образовывать прочные водородные связи, но их свойства и отдаленно не похожи на свойства воды. Таковы, например, аммиак  $\text{NH}_3$  и фтористоводородная кислота  $\text{HF}$ , молекулы которых довольно легко образуют водородные связи, причем  $\text{HF}$  образует даже более прочные связи, чем  $\text{H}_2\text{O}$ . Но ни в аммиаке, ни во фтористоводородной кислоте эти связи не способны почему-то создать трехмерную структуру. В чем дело? Почему для  $\text{H}_2\text{O}$  водородная связь оказывается прекрасным связующим материалом, а в аммиаке эта же связь «не работает»? Может быть, все-таки в аммиаке водородная связь несколько иная?

Нет, связь остается неизменной, но для образования трехмерной молекулярной структуры существенно, сколько таких связей может образовывать одна молекула. В случае  $\text{HF}$  каждая молекула может участвовать лишь в двух водородных связях. Разумеется, этого недостаточно для образования трехмерной структуры, поэтому молекулы фтористоводородной кислоты способны

образовывать лишь длинные зигзагообразные одномерные цепочки.



Молекулы аммиака, напротив, могут образовывать шесть водородных связей каждая. Казалось бы, что в этом случае должна возникнуть протяженная трехмерная структура, еще более прочная, чем в случае воды. Но этого не происходит. Дело в том, что геометрические размеры молекулы  $\text{NH}_3$  совершенно не приспособлены к тому, чтобы соседствовать с шестью другими молекулами. Вспомним: водородные связи сильно направлены, они не могут простираются в любую точку окружающего молекулу пространства. Если молекула может образовывать несколько водородных связей, то взаимная ориентация соседствующих молекул в идеальном случае вполне однозначна. Структура с шестью соседями плохо согласуется с такой ориентацией, поэтому в кристалле аммиака водородные связи сильно «напряжены», и чем протяженнее структура, тем общее напряжение структуры больше. Образование трехмерных структур в аммиаке энергетически невыгодно, и молекулы  $\text{NH}_3$  образуют лишь короткие замкнутые структуры в виде колец.

Итак, протяженная трехмерная молекулярная структура может возникнуть лишь в том случае, если будут выполнены одновременно следующие условия. Во-первых, молекулы вещества должны обладать способностью образовывать прочные водородные связи, во-вторых, этих связей должно быть не меньше четырех на одну молекулу, и, в-третьих, геометрические размеры молекул не должны противоречить оптимальным направлениям водородных связей. При всем великом многообразии веществ в природе существует лишь одно вещество, полностью удовлетворяющее всем этим требованиям, — это  $\text{H}_2\text{O}$ . В полном соответствии с этими условиями молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  образуют протяженную трехмерную структуру. В твердом состоянии эта структура пронизывает весь объем льда, а в жидкой воде она сохраняется частично и придает воде ее аномальные свойства.

## ЧТО ТАКОЕ «СТРУКТУРА ЖИДКОСТИ»?

Мы часто и иной раз весьма вольно пользовались термином «структура». Применение его для описания льда понятно, лед кристалл и, разумеется, обладает внутренней структурой. Но что такое структура жидкости? «Разве отсутствие структуры — текучесть — не является определяющим качеством жидкости?» — писал Бернал. Оказывается, жидкость обладает структурой, и не одной, а несколькими. Все дело во временном масштабе.

Если с какой-либо фиксированной молекулой воды связать систему координат, то для наблюдателя, находящегося в этой системе, структура воды будет зависеть от характерного масштаба времени, с которым он будет наблюдать молекулярную жизнь воды. У воды существуют два характерных временных параметра. Как и у всякого вещества, будь то жидкость или твердое тело, существует период колебаний отдельной молекулы  $\tau_v$ . Для воды эта величина составляет значение  $10^{-13}$  с (рис. 8). В жидкости, кроме периода колебаний молекул около своего положения равновесия  $\tau_v$ , имеется еще одно характерное время — время «оседлой жизни»  $\tau_D$ , т. е. среднее время существования данного локального окружения одной молекулы. Для воды  $\tau_D \sim 10^{-11}$  с, т. е. прежде чем перескочить на новое место, молекула  $H_2O$  совершает 100 колебаний на одном месте.

Два эти параметра разбивают временную шкалу на три области, каждой из которых соответствует своя структура жидкости. Если наблюдатель будет пользоваться достаточно малым временным масштабом, т. е. будет смотреть в течение времени, много меньшего  $\tau_v$ , то он увидит хаотически разбросанные молекулы, среди которых трудно усмотреть какой-либо порядок. Тем не менее это беспорядочное расположение молекул называют мгновенной, или М-структурой.

Чтобы понять, почему все-таки этот беспорядок называют структурой, наблюдателю необходимо перейти к более длительному временному масштабу. Но не слишком, точнее, большему  $\tau_v$ , но меньшему  $\tau_D$ . На этом временном интервале реальные молекулы уже не будут видны, наблюдатель сможет увидеть лишь точки, вокруг которых они совершают свои колебания. Оказывается, что эти точки в воде расположены довольно регу-

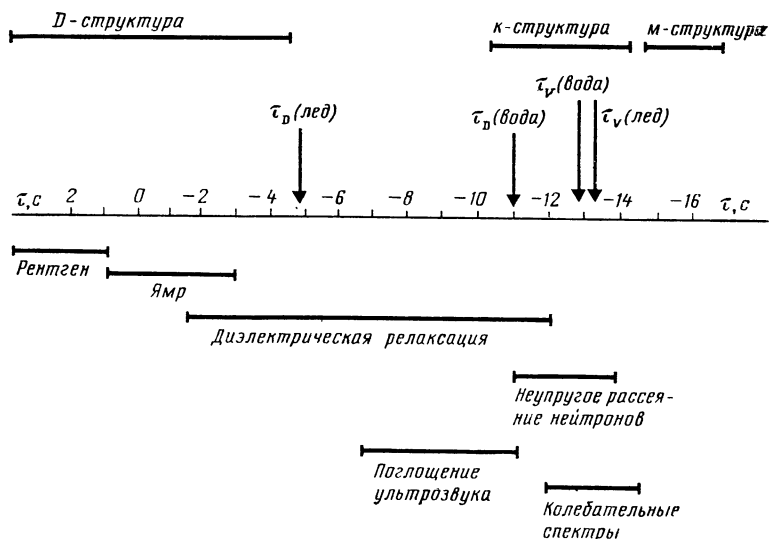


Рис. 8. Временные интервалы, соответствующие различным методам исследования льда и воды

лярно и образуют четкую структуру, называемую К-структурой, что означает «колебательно усредненная».

М- и К-структуры воды подобны таким же структурам льда. Чтобы увидеть различия этих структур у воды и льда, нужно понаблюдать за ними несколько дольше, т. е. с характерным временем, много большим  $\tau_D$ . Наблюдаемую в этом случае картину называют Д-структурой — диффузионно усредненной. В отличие от льда Д-структура воды полностью размыта из-за частых перескоков молекул воды на большие расстояния (эти перескоки составляют процесс самодиффузии молекул воды). Д-структура образуется диффузионным усреднением К-структур и не может быть описана каким-либо особым расположением точек в пространстве. Сторонний наблюдатель видит, что, по сути дела, никакой Д-структуры жидкости и не существует. (Заметим, что именно Д-структура как полное статистическое усреднение ансамбля молекул определяет термодинамические свойства воды.)

И тем не менее Д-структура существует, и ее можно увидеть. Наблюдатель, находящийся на некоторой молекуле  $H_2O$ , увидит, что его собственная молекула,

перемещаясь хаотически по всему объему воды, каждый раз оказывается в более или менее упорядоченном окружении. Он увидит, что чаще всего «его» молекулу будут окружать четыре других молекулы  $H_2O$ , иногда соседей окажется пять, иногда шесть, в среднем, как мы знаем, их будет 4,4. Таким образом, Д-структурой воды можно считать картину, видимую наблюдателем.

Такой подход к описанию структуры воды чаще всего используется при интерпретации спектроскопических данных, потому что различные спектроскопические методы — рентгеновский, ЯМР, диэлектрическая релаксация, комбинационное рассеяние нейтронов — способны «считывать» молекулярные данные с различным характерным временем разрешения.

Но возможен и другой подход к описанию структуры жидкости. Подход, связанный с представлением о дальнем и ближнем порядке среди молекул. В кристалле существует дальний порядок — взаимное расположение и ориентация двух соседних молекул совершенно аналогичны взаимному расположению и ориентации двух молекул, разделенных сотней и тысячей других молекул. Считается, что в жидкости существует только ближний порядок, который заключается в том, что если просматривать последовательно пары молекул, увеличивая с каждым шагом расстояние между ними, то, начиная с некоторого расстояния, расположение и ориентация этих двух молекул будет существенно отличаться от расположения и ориентации двух ближайших молекул. Ближайший порядок обычно описывают, предполагая, что молекулы расположены в некоторой кристаллической решетке с сильно размытыми узлами. В этом смысле модель воды О. Самойлова можно отождествить с размытой тепловыми движениями решеткой льда с пустотами, частично заполненными мономерами.

## ВОДА ВЕРНУЛАСЬ

Выше мы описали физическую природу воды в том виде, как она понималась в 60-е годы нашего столетия. В эти годы у многих исследователей появилось ощущение, что тридцатилетний шторм проблемы, начавшийся со статьи Бернала и Фаулера, вот-вот завершится полной и окончательной победой. Самые предусмотрительные начали переключаться на другие, как им ка-

залось, более актуальные темы. Число научных публикаций — барометр актуальности проблемы — постепенно стало уменьшаться. И вдруг эта почти разгаданная вода вновь приковала к себе внимание всего международного содружества ученых. Взрыв публикаций, конференции, симпозиумы... «Вода вернулась» — так описал этот бум один из ведущих специалистов «новой волны» в науке о воде Фрэнк Стилинджер.

Что же произошло? Почему вода вновь оказалась в центре внимания ученых? Есть несколько причин, объясняющих этот интерес. Во-первых, 50—60-е годы ознаменовались бурным развитием новых спектроскопических методов, с помощью которых было установлено, что многие сложившиеся представления о воде требуют существенных корректив. Но это естественный путь развития любой науки, и сама по себе такая причина не могла бы объяснить вспышку интереса к проблеме воды.

Значительно более важной причиной явилось то, что теперь в исследование воды активно включились биологи и математики.

Роль воды в живых системах известна давно, но раньше биологи рассматривали воду только как среду, в которой протекают биохимические реакции. Теперь же оказалось, что вода является активным участником этих реакций, а во многих случаях она даже способна определять, как должен развиваться тот или иной биологический процесс. Более того, тщательные исследования показали, что вода в живых объектах становится совсем другой, мало похожей на всем нам хорошо известную жидкость. Все ее свойства меняются кардинальным образом, а структура, по-видимому, приближается к структуре льда. Но с другой стороны, было установлено, что вода в биологических объектах остается жидкой даже при очень сильном охлаждении этих объектов до  $-40^{\circ}\text{C}$ . Во второй части мы подробнее остановимся на тех загадках и парадоксах, которые преподнесло содружество воды и живых систем.

Если биологи взбудоражили специалистов по воде новыми вопросами и проблемами, то математики предложили принципиально новый инструмент исследования, который, возможно, когда-нибудь поможет окончательному решению проблемы. Этот инструмент называется «машинный эксперимент». Новые мощные супер-ЭВМ

сделали возможным точно и правдоподобно воспроизводить динамическое поведение довольно большого числа молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , не прибегая при этом ни к каким искусственным предположениям, а основываясь лишь на самых фундаментальных законах механики. Основная идея машинного эксперимента восходит к Лапласу: давайте выпишем уравнения движения каждой молекулы, определим силы, действующие между ними, и, задавшись начальными условиями, мы сможем проследить эволюцию системы во времени. Реализация этой идеи на современных супер-ЭВМ позволила исследователям заглянуть в молекулярные глубины воды. Результаты решения уравнений, представленные в виде молекулярных картинок, можно выводить на экран дисплея. Теперь исследователь видит внутреннюю молекулярную жизнь воды последовательно, «миг за мигом».

Конечно, как и всякий новый прибор, машинный эксперимент пока еще далек от совершенства. И тем не менее он уже помог внести серьезные и вполне достоверные коррективы в физическую картину воды 60-х годов, в рамках которой молекулярная структура воды трактовалась как некая существенно разупорядоченная структура льда. Однако с тех времен оставался открытым вопрос о точной природе этого беспорядка, что породило, как мы видели, обилие предлагаемых теорий воды. Хотя машинный эксперимент еще не смог полностью и окончательно установить природу структурных нарушений воды, но он позволил резко сократить число достоверных теорий. С помощью таких экспериментов удалось точно определить, какая часть молекул воды сохраняет все четыре водородные связи, какая — три, две, одну и сколько в воде совершенно свободных молекул-мономеров. На рис. 9 показана полученная с помощью машинного эксперимента гистограмма распределения водородных связей в воде при  $10^\circ\text{C}$ . Как видим, в воде существует довольно значительная часть всех видов молекул — от полностью свободных до полностью связанных. Гистограммы для других температур похожи, но в случае более высоких температур максимум гистограммы (который в случае  $10^\circ\text{C}$  приходится на значение 2,3 водородные связи на молекулу) смещается в область меньших значений числа водородных связей.

Вообще говоря, эти гистограммы выглядят довольно

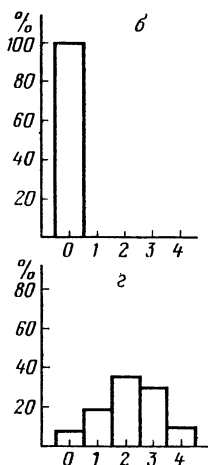
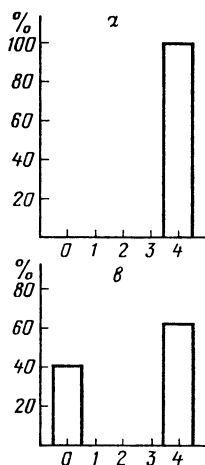


Рис. 9. Гистограммы водородных связей: а) распределение водородных связей среди молекул льда I; б) такое распределение было бы у воды, если бы она была «нормальной» жидкостью; в) распределение водородных связей, соответствующее «двухструктурным» моделям; г) распределение водородных связей в жидкой воде при 10° С, полученное с помощью машинных экспериментов

обычно, однако исключают большой класс теоретических моделей воды, в частности все «двухструктурные» модели. Такие модели требуют бимодального распределения водородных связей среди молекул воды (см. рис 9, в), но ни при каких температурах машинный эксперимент не выдал подобной гистограммы.

Информация о распределении водородных связей, конечно, важна и интересна, но машинный эксперимент в данном случае проявил себя подобно прибору повышенной

точности. Как мы уже говорили, ранее удавалось оценить это распределение с помощью данных, получаемых традиционными методами исследований. А вот анализ того, какие конфигурации образуют водородные связи в воде, — это принципиально новый результат, который мог быть получен только в ходе машинных экспериментов. Оказалось, что в воде с равным успехом образуются как пяти-, так и шестигульники, без какого-либо предпочтения одних другим. Это, кстати, означает, что водородные связи могут растягиваться и искривляться. Полученный таким образом результат перечеркнул все модели «айсбергов», которые постулировали, что вода — это море полностью свободных молекул, в котором плавают более или менее крупные фрагменты ледяных структур. Хотя кластеры с 1, 2, 3 ... числом водородных связей и присутствуют, но доля их мала. Так как ледяные структуры образуют только шестигульники, то такой поход, разумеется, совершенно

исключает возможность появления в воде пятиугольных структур.

Обобщая результаты многочисленных машинных экспериментов, можно сказать, что топологию молекулярной структуры воды нельзя трактовать в виде какой-либо гексагональной структуры льда со случайно разорванными водородными связями. Более того, эта структура представляет собой единое целое в любом объеме воды. Машинные эксперименты показали, что сеть водородных связей находится выше «порога критической перколяции». Это означает, что в любом объеме воды всегда найдется по крайней мере одна сплошная цепочка из водородных связей, пронизывающая весь объем воды. Льды Арктики связаны такими цепочками и с айсбергами Антарктиды, и с лагунами острова Пасхи.

Как же теперь, в свете результатов машинных экспериментов, можно представить физическую природу воды? На молекулярном уровне вода, по-видимому, представляет собой случайным образом организованную трехмерную сеть водородных связей. Локально эта сеть стремится к тетраэдрической конфигурации. Это означает, что ближайшие соседи среднестатистической молекулы  $H_2O$  в основном располагаются в вершинах четырехгранной пирамиды, окружающей молекулу воды. Сеть содержит значительное число сильно напряженных водородных связей, причем именно эти связи играют фундаментальную роль в возникновении особых аномальных свойств воды. Любая молекула  $H_2O$ , связи которой достаточно напряжены, может быстро изменить все свое ближайшее окружение, переключив свои напряженные связи на новых соседей. Все это приводит к тому, что общая топология всей сети водородных связей воды чрезвычайно изменчива и разнообразна. В процессе плавления льда четкая, но рыхлая тетраэдрическая структура заменяется менее определенной, но более компактной сетью водородных связей. Увеличение плотности происходит за счет образования более компактных локальных структур (например, переход к пятиугольникам из водородных связей) и за счет искривления водородных связей. При нагревании талой воды переход к более компактным структурам доминирует до  $4^\circ C$ , после которого превалируют процессы, связанные с обычным термическим расширением.

## БИОФИЗИКА ВОДЫ

В различных органах нашего тела содержание воды колеблется от 70 до 83%. Такое обилие воды как будто означает, что вода в живых организмах ничем не отличается от самой обычной, например, речной воды. Но уже в начале XX века появились эксперименты, которые явно указали, что свойства воды в биологических структурах несколько отличаются от свойств обычной воды.

Сразу оговоримся; что ничего сверхъестественного в этом нет: внутри нас находится совершенно обычная вода, но она распределена в очень тонких прослойках, толщина которых сравнима с характерной длиной цепочки водородных связей. В этих условиях молекулы воды теряют подвижность, присущую молекулам  $H_2O$  в объемной воде (т. е. в достаточно большом объеме воды). В таких тонких прослойках вода демонстрирует свойства, отличающиеся от свойств объемной воды.

До середины 50-х годов нашего столетия биологи вполне обходились без информации о структуре воды. Разумеется, в своих теориях они учитывали воду, но лишь как элемент (возможно, самый важный) внешней среды. Открытие ДНК и сложных конформационных переходов этих спиральных структур показало, что их нормальное функционирование возможно только в присутствии воды.

Позднее пришли успехи мембранологии. Оказалось, что вода обеспечивает самосборку и стабильность другого (после ДНК) важнейшего элемента живой клетки — мембраны. Чем глубже проникает современная наука в молекулярные основы жизни, тем больше возникает вопросов, ответить на которые можно будет, лишь зная все о структуре воды внутри клетки. Число таких вопросов растет лавинообразно. В 1981 г. ведущие биофизики мира собрались в Кембридже на конференцию «Биофизика воды». Конференция показала, что накопилось огромное количество фактов (иногда совершенно противоречивых), утверждающих особые свойства воды в живых объектах. Причем состояние воды меняется при различных физиологических и патологических процессах. Конференция также показала, что теории, объединяющей и объясняющей эти факты, пока нет. По-видимому, вода является таким же фундамен-

тальным элементом живого мира, как белок, ДНК или липиды.

Современная наука лишь приступила к исследованиям биологической функции  $H_2O$ , третье столетие проблемы «что есть вода», по-видимому, пройдет под знаком изучения свойств и особенностей воды в живых объектах. В настоящее время уже получено большое количество экспериментальных данных, касающихся взаимодействия воды и биологического субстрата, — здесь и данные о гидратации биологических макромолекул, и данные о транспорте воды через биомембраны, и наблюдения за влиянием воды на самосборку биологических структур и множество других интересных фактов и наблюдений. Изложить все это в краткой брошюре невозможно, поэтому здесь мы коснемся лишь некоторых из этих вопросов.

## МОРОЗОСТОЙКАЯ ВОДА

Вообразим следующий простой опыт. Нальем в пробирку обычную воду из-под крана и будем ее охлаждать. Как хорошо известно, количество тепла, отдаваемого этой системой при охлаждении на 1 градус (т. е. теплоемкость), будет оставаться неизменным (и равным 1 кал/г) вплоть до  $0^\circ C$ , когда эта величина резко возрастет, потом так же резко упадет и далее опять станет неизменной. На графике зависимости теплоемкости от температуры в  $0^\circ C$  возникает характерный пик, свидетельствующий о том, что в этой точке происходит фазовый переход — вода превращается в лед.

Повторим этот опыт, но в пробирку с водой поместим клетки, кусочки мышц или фрагменты биологической мембраны — лецитиновые бислои. Опыт пройдет почти так же, как и раньше, за исключением небольшого, но существенного отличия — пик в  $0^\circ C$  немного снизится. Добавляя в пробирку биологический субстрат, можно постепенно снижать пик в  $0^\circ C$  до тех пор, пока он не исчезнет совсем. Исчез пик, следовательно, нет фазового перехода. Вода не замерзает при  $0^\circ C$ ! Более того, как обнаружили американские ученые Лэндбрук и Чэпмен, смесь 20% воды и 80% лецитиновых мембран не замерзает при охлаждении до  $-100^\circ C$ .

В чем дело? Почему обычная вода, оказавшись рядом с биологической мембраной, перестает подчиняться

незыблемым законам физики? Современная наука еще не может ответить на этот вопрос, но физика, разумеется, остается физикой, т. е. основой всех процессов, просто в биологических объектах она становится много сложнее и оперирует более сложными понятиями, чем «теплота» и «теплоемкость».

Эти и многие другие эксперименты показали, что часть воды (или вся вода) в биологических объектах находится в необычном состоянии, мало похожем на состояние объемной воды, и основное отличие, по-видимому, состоит в том, что биологический субстрат лишает молекулы воды обычной термической подвижности, каким-то образом связывает их. Обычно подвижность молекул жидкости описывают коэффициентом самодиффузии, т. е. скоростью случайных перемещений средне-статистической молекулы воды. В чистой воде коэффициент самодиффузии равен  $2,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Это значит, что в любую площадку размером 1 см<sup>2</sup>, помещенную в чистую воду, каждую секунду будет ударять 250 000 молекул воды. Такая же площадка, помещенная в воду, находящуюся в курином яйце, испытывает уже 60 000 ударов в секунду, вода в миокарде человека дает 90 000 ударов, а в эритроците — всего 20 000.

Так как плотность воды во всех этих объектах остается, разумеется, неизменной, то уменьшение коэффициента самодиффузии связано не с уменьшением числа молекул воды в единице объема, а с тем, что часть из них не участвует в тепловом движении (точнее, в том тепловом движении, которое свойственно обычной воде). Часть воды оказывается привязанной к биологическому субстрату, ее так и называют связанной водой. Некоторые количественные характеристики связанной воды могут быть определены с помощью ядерного магнитного резонанса.

Английские исследователи Е. Файнер и А. Дарк, используя метод ЯМР, установили, какое количество воды лишает подвижности лецитиновая мембрана. Напомним, что обычная биологическая мембрана состоит из белков и смеси различных липидов, в том числе и лецитина, который составляет приблизительно одну треть мембраны и во многом определяет неспецифическое поведение клеточной мембраны.

Е. Файнер и А. Дарк установили, что каждая молекула лецитина связывает 22 молекулы воды, половина

которых связана «очень сильно», а половина — «слабо» (ниже мы уточним смысл этого определения).

Метод ЯМР дает информацию только о числе связанных молекул, но ничего не может сказать о том, как эти молекулы располагаются на поверхности мембраны. Упакованы ли эти молекулы в один плотный слой? В два? В три? Приблизительную оценку можно получить из простых геометрических соображений. Представим молекулу воды твердым шариком радиуса 1,4 Å. Так как сечение молекулы лецитина 40—50 Å<sup>2</sup>, то при плотной упаковке на ней может разместиться 7—8 молекул воды. Поэтому одна молекула лецитина «сильно» связывает 1,5 слоя водных молекул, и столько же слоев она связывает слабо. Однако, как мы знаем, молекулы воды образуют не плотную, а довольно рыхлую структуру. Поэтому эти цифры являются нижней оценкой, на самом деле количество связанных слоев больше.

В каком же состоянии находятся эти связанные слои? Почему они не замерзают при охлаждении? На что похожа их структура? 50-е годы, годы бурного развития спектроскопических методов исследования, дали совершенно неожиданный ответ. Оказалось, что связанная вода, которая, как мы уже знаем, не замерзает при —100° С, похожа на ... лед!

Чтобы понять этот неожиданный результат, вспомним кинетическую теорию вещества. Тепловое движение молекул количественно описывается двумя величинами: периодом колебаний молекулы около положения равновесия  $\tau_v$  и временем «оседлой жизни»  $\tau_D$ . Напомним, что для чистой воды  $\tau_v = 10^{-13}$  с, а  $\tau_D = 10^{-11}$  с.

Молекулы льда также иногда перескакивают из одного места в другое, для льда  $\tau_D = 10^{-5}$  с.

Время оседлой жизни  $\tau_D$  — важная характеристика, многие физические параметры жидкости определяются через него, поэтому, исследуя какой-либо новый объект, биофизики в первую очередь стремятся определить именно  $\tau_D$ . Современные спектроскопические методы позволяют надежно определять эту величину, причем если в состав исследуемого объекта входят различные вещества, то можно найти  $\tau_D$  каждого компонента.

Методы эти очень точны, поэтому первые исследователи воды в живых объектах были весьма удивлены,

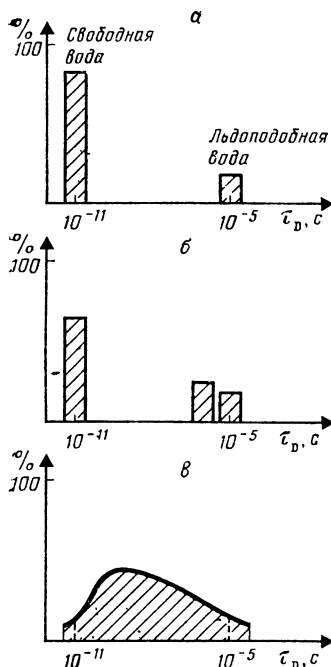


Рис. 10. Гистограммы связанной воды, соответствующие различным моделям. Объяснения в тексте

на оставалась популярной в среде биологов довольно долго. Однако к середине 70-х годов накопилось достаточно большое число экспериментальных данных, которые с трудом укладывались в эту схему. Были предложены новые модели, в которых уже значительная часть воды в клетках и тканях считалась подверженной влиянию клеточных поверхностей и биологических макромолекул (рис. 10, б). В рамках именно такой модели мы интерпретировали данные Файнера и Дарка по связыванию молекул воды лецитиновыми бислоями. В таких моделях предполагается, что какая-то часть воды связана очень сильно (с  $\tau_D = 10^{-5}$  с), какая-то часть — слабее (т. е.  $\tau_{D \text{ льда}} > \tau > \tau_{D \text{ воды}}$ ), а часть воды находится в обычном состоянии с  $\tau_D = 10^{-11}$  с. Но и эта модель уже не удовлетворяет экспериментаторов,

когда обнаружили, что  $\tau_D$  этой воды несколько отличается от хорошо установленной величины  $10^{-11}$  с. Чтобы как-то интерпретировать данные подобных исследований, американские ученые Циммерман и Бриттин в 1957 г. ввели понятие «ледяной» воды: они предложили считать, что в живых объектах основная часть воды находится в обычном состоянии с  $\tau_D = 10^{-11}$  с, а небольшая часть — в льдоподобном состоянии с  $\tau_D = 10^{-5}$  с. Спектроскопические методы не дают никакой информации о количестве «ледяной воды» (а такая информация необходима для правильной интерпретации экспериментальных данных), поэтому ее стали отождествлять с уже известной связанной незамерзающей водой. Так и стала связанная вода, не замерзающая при  $-100^\circ\text{C}$ , ледяной водой.

Простая двухкомпонентная модель Циммермана—Бриттина

все чаще для объяснения новых данных они вынуждены переходить к «непрерывному» распределению: вся вода подвержена влиянию биологического субстрата и непрерывно распределена по  $\tau_D$  от  $10^{-5}$  с до  $10^{-11}$  с (рис. 10, в). В этой модели присутствует и сильно связанная и свободная вода, но как той, так и другой сравнительно мало.

Почему в биологических объектах возникают особые структуры воды, что они собой представляют, в настоящее время совершенно не ясно. Но это не мешает ученым использовать эти факты в практических целях. Оказалось, что состояние воды меняется при различных физиологических и, что особенно важно, патологических процессах. Еще в 1968 г. группа советских физиков под руководством Э. Л. Андроникашвили обнаружила, что в тканях, пораженных раком, время оседлой жизни молекул воды существенно отличается от  $\tau_D$  здоровых тканей. Это открытие привело к созданию специальных медицинских установок для ЯМР-исследований воды в организме человека с целью ранней диагностики рака.

Структура воды вблизи фосфолипидных бислоев несколько проявилась с помощью машинных экспериментов. Оказалось, что ближайшие к поверхности бислоя молекулы  $H_2O$  образуют с головками фосфолипидных молекул водородные связи. При этом часть молекул воды проникает внутрь слоя, образуемого полярными головками, а другая часть образует первый наружный слой связанной воды. Этот наружный слой, по существу, представляет собой адсорбированный на поверхности монослой ориентированных молекул  $H_2O$ . Ориентация молекул воды задается фосфолипидной поверхностью, с которой эти молекулы связаны водородными связями. Однако поверхностный монослой воды не является полностью ориентированным, так как каждая молекула  $H_2O$  может образовывать водородные связи в четырех направлениях. Следовательно, в монослое присутствуют молекулы с четырьмя различными ориентациями по отношению к поверхности. Машинные эксперименты показали, что молекулы первого монослоя довольно часто переориентируются, поворачиваясь вокруг оси, перпендикулярной поверхности фосфолипидного бислоя, и иногда переориентируются, поворачиваясь вокруг оси, параллельной поверхности.

Ориентация и упорядоченность молекул  $H_2O$  в сле-

дующем после поверхностного монослоя уже значительно менее выражена, в следующем слое еще меньше и т. д. На расстоянии больше 12—15 Å (т. е. далее 4—5 слоя молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ) ориентация, задаваемая фосфолипидной поверхностью, уже никак не проявляется: на этих расстояниях вода ничем не отличается от обычной объемной воды. Все слои связанной воды достаточно быстро (с частотой больше  $10^4 \text{ с}^{-1}$ ) обмениваются между собой молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и достаточно медленно (с частотой меньше  $10^2 \text{ с}^{-1}$ ) обмениваются с объемной водой.

Свойства воды в связанных слоях кардинальным образом отличаются от свойств объемной воды. В частности, диэлектрическая проницаемость связанной воды меньше в 14—16 раз аналогичной величины объемной воды. Это приводит (помимо всего прочего) к тому, что растворенным в воде ионам энергетически невыгодно находиться в связанных слоях, они предпочитают объемную воду. Поэтому связанные слои не способны растворять какие-либо вещества.

## **НА ЧТО ПОХОЖА ВОДА, КОГДА ЕЕ ПОЧТИ НЕТ?**

Можно ли вылить воду из пробирки? Вопрос этот кажется нелепым, однако ответить на него совсем не просто. Чешские ученые А. Чапек и Б. Натале установили, что вылить полностью воду из стеклянной пробирки практически невозможно! Они проделали довольно простые эксперименты (которые потребовали тем не менее сложных и точных измерений): заполненная водой пробирка быстро опрокидывалась, а исследователи определяли, как меняется толщина водяного слоя на стенках пробирки. Почти вся вода выливается за первую секунду, но на стенках остается тонкая пленка воды, толщина которой постепенно уменьшается, и, несмотря на то, что пробирка остается опрокинутой, через три дня на стенках сохраняется слой воды толщиной 1000 Å. Много это или мало? Размер одной молекулы воды приблизительно равен 3 Å, следовательно, на стенках пробирки остается слой толщиной в 333 молекулы воды.

Почему эти молекулы не отрываются от стекла? Какие силы удерживают их? Может быть, силы сцепления молекул воды с поверхностными молекулами стек-

ла? Подобное взаимодействие, разумеется, существует и, как известно, определяет эффекты смачиваемости, но простирается оно лишь на ближние слои молекул воды. Как же поверхность стекла удерживает 333-й слой молекул воды?

По-видимому, вода в тонких слоях, прилегающих к твердой поверхности (называемых граничными слоями), приобретает свойства, отличающиеся от свойств обычной объемной воды. Впервые этот факт был установлен еще в 30-е годы советским ученым Б. В. Дерягиным, который позднее ввел определение расклинивающего давления, как меру отклонения свойств тонких слоев жидкости от объемных. Б. В. Дерягин и его ученики провели широкое и систематическое исследование необычных свойств граничных слоев и показали, что вода в тонких пленках при комнатных температурах существенно отличается от хорошо нам знакомой обычной воды.

Например, было показано, что наличие граничных слоев приводит к необычному скачкообразному переходу между метастабильными состояниями тонких, так называемых  $\alpha$ - и  $\beta$ -пленок воды. Б. В. Дерягин, З. М. Зорин и Н. В. Чураев проделали следующий опыт. В сосуд помещалась стеклянная пластинка, покрытая водяной пленкой толщиной в несколько сот ангстрем (такая пленка и называется  $\beta$ -пленкой), из сосуда откачивался воздух. Так как вместе с воздухом из сосуда устранялся также и водяной пар, то  $\beta$ -пленка интенсивно испарялась. По достижении определенного критического давления (при этом толщина пленки равнялась приблизительно 100 Å)  $\beta$ -пленка разрывалась, распадаясь на небольшие капли, под которыми возникала более тонкая, очень устойчивая  $\alpha$ -пленка.

Свойства такой пленки существенно отличаются от свойств  $\beta$ -пленки. Оказалось, в частности, что энергия водородной связи в  $\alpha$ -пленке выше энергии обычной водородной связи.

«Все это очень интересно, — скажет иной биолог, — но не имеет никакого отношения к миру живого. Биология — это 37° С». Действительно, метастабильные состояния тонких водяных пленок вряд ли помогут выяснению таинственных механизмов жизни, но эти свойства, возможно, прояснят физическую природу особого состояния воды в граничных слоях, которое является причиной изменения таких важных для биологии характе-

ристик, как теплопроводность, растворимость и диэлектрическая проницаемость. Советский ученый Н. А. Крылов обнаружил, что реакция граничных слоев воды на внешнее электрическое поле отличается от реакции обычной воды. В тонких водяных пленках диэлектрическая проницаемость уменьшается в 10 раз и, по-видимому, становится анизотропной, т. е. ее значение для полей, направленных вдоль поверхности, отличается от значения для полей, перпендикулярных поверхности.

Выше мы рассказывали о нелокальной поляризуемости воды, эффекты которой становятся наиболее заметными именно в тонких прослойках. В частности, эффективная диэлектрическая проницаемость воды теперь зависит от толщины прослойки. Может возникнуть вопрос: какое отношение имеют к биологии эти эксперименты с тонкими пленками, содержащими почти невидимое количество воды (а в живом организме, как известно, воды довольно много)? Это действительно так, на долю воды в организме человека приходится 70—75% веса, самый сильный и мужественный атлет содежит в себе 5—6 ведер воды. Как видим, общий объем воды достаточно велик. Но похожа ли эта вода на объемную воду, ведь распределена она по огромному числу клеток?

Оценим «глубину» воды, содержащейся в человеческом организме. Для этого нам понадобится две цифры: число клеток  $N$  и характерный размер этих клеток  $d$ . «Средний» человек состоит из  $10^{18}$  клеток, размер которых меняется от 1000 Å (нейроны) до 700 Å (эритроциты). Так как нас интересует самая грубая оценка, то будем считать  $d = 4000 \text{ Å} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ см}$  и для простоты предположим, что все клетки имеют форму шара. Тогда суммарная поверхность клеток-шариков  $s = N\pi d^2 = 10^{10} \text{ см}^2 = 1 \text{ км}^2$ ! Если предположить, что вся вода в организме омывает живые клетки только изнутри (что, по-видимому, приведет лишь к завышению толщины водяного слоя в организме), то глубина водяного слоя внутри нас равна толщине слоя, который образуется, если вылить те самые 5—6 ведер воды на поле размером 1 км  $\times$  1 км.

Значение тепловых и электрических процессов в жизни любого биологического организма огромно. Так не поможет ли нам проникнуть в еще неведомые законы жизни знание того, что вода, разделяющая мембраны

клеток или окружающая аксон нейрона, в 70 раз лучше проводит тепло и в 10 раз хуже реагирует на внешнее электрическое поле, чем обычная вода?

## ЛЕЦИТИН ПРОТИВ ВОДЫ

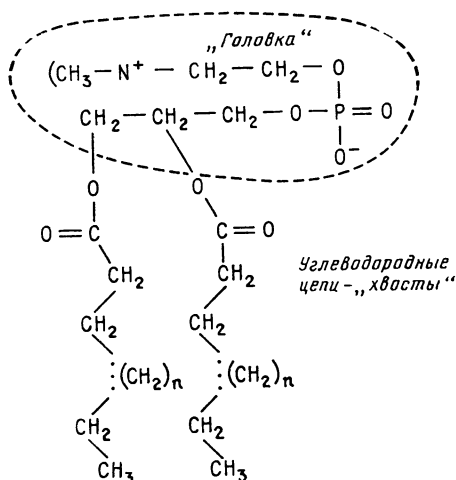
Как видим, в физике поверхностных явлений твердо установлено, что наличие поверхности резко меняет естественный порядок в объемной воде. Так, может быть, особые физические свойства воды в живых объектах — это следствие воздействия биологических поверхностей на близлежащую воду. Самыми распространенными биологическими поверхностями являются биомембраны.

Биологическая мембрана состоит из белков и липидов. Многочисленные белки, плавающие в липидном море, выполняют специфические функции транспорта важных для жизни клеток веществ. Они — окна и двери, через которые внутрь клетки и из нее непрерывно входят и выходят молекулы. Тогда липиды — это стены, ограждающие клетку от внешней среды. Именно «стены» и их взаимодействие с окружающей средой будут нас интересовать, поэтому рассмотрим их строение несколько подробнее.

Сложены эти стены из сравнительно простых фосфолипидных молекул, особое строение которых обеспечило им почетное положение основных структурообразующих компонентов мембраны. Особенность эта заключается в том, что каждая молекула фосфолипида имеет гидрофильную часть, называемую «головой», и два гидрофобных «хвоста» из углеводородной цепочки  $(\text{CH}_2)_n$  (для биомембран  $n \cong 12-16$ ). На рис. 11 приведена схема молекулы наиболее популярного в биофизических исследованиях дифосфатидилхолина, известного также под названием «лецитин».

Голова лецитина в целом электронейтральна, но имеет довольно значительный дипольный момент, благодаря которому она хорошо взаимодействует с молекулами воды, также имеющими дипольный момент. Это и определяет гидрофильность головы.

Перейдем к углеводородным хвостам фосфолипидной молекулы. Они взаимодействуют с водой довольно необычным образом, это взаимодействие имеет специальное название — «гидрофобное взаимодействие». Фи-



Р и с. 11. Схема молекулы лецитина

словлена не повышением энергии системы (как это бывает в случае растворения других веществ), а с уменьшением ее энтропии. Поэтому с ростом температуры растворимость углеводородов уменьшается. Необходимо отметить, что никаких специфических «гидрофобных сил» нет. Между молекулами воды и  $(\text{CH}_2)_n$  действуют обычные ван-дер-ваальсовы силы. Но так как сами молекулы воды образуют, как мы уже говорили, определенную молекулярную структуру, то внедрение в эту структуру чужеродных молекул приводит к изменению структуры. По-видимому, молекулы углеводородов размещаются в пустотах водородного каркаса и упорядочивают общую структуру, что, разумеется, приводит к уменьшению энтропии.

Таким образом, хвосты стремятся уйти от контакта с молекулами воды, а головы, напротив, готовы вступить с ними в прочную связь. При достаточной концентрации липида в воде образуется бислойная ламеллярная структура. Каждая ламелла состоит из двух фосфолипидных монослоев, собранных по принципу «хвосты внутрь, головы к воде».

Считается, что поведение такой бислойной структуры идентично состоянию липидной части биологической мембраны.

Работать с такой бислойной структурой, разумеет-

зическая природа гидрофобного взаимодействия до конца еще не выяснена. Любые углеводородные цепочки  $(\text{CH}_2)_n$  плохо растворяются в воде, они всегда стремятся избежать контакта с водой, например собраться в каплю или уйти на поверхность.

Своеобразие гидрофобного взаимодействия состоит в том, что плохая растворимость углеводов в воде обу-

ся, много проще, поэтому система липид — вода является удобным объектом для исследования взаимодействия бислоев между собой. Взаимодействие клеточных мембран лежит в основе многих жизненно важных процессов (эндоцитоза, пиноцитоза, оплодотворения, фагоцитоза нейросинаптической передачи и т. д.). Все они достаточно сложны, многоступенчаты и часто имеют специфическую основу. Однако в большинстве случаев во взаимодействии двух клеток наступает такой этап, когда именно липидные основы клеточных мембран определяют все происходящие с клетками события. Для нашей темы важно, что это взаимодействие осуществляется через межклеточную жидкость, т. е. водную среду.

Так как же взаимодействуют между собой два одинаковых липидных бислоя? Если расстояние между бислоями достаточно велико, то их взаимодействие подобно взаимодействию обычных коллоидных частиц — ван-дер-ваальсовы силы стремятся их сблизить, а электрические силы — развести. Баланс этих сил определяет то равновесное расстояние, на котором останутся бислои. Но этот баланс легко нарушить (и следовательно, изменить равновесное расстояние), если изменить  $pH$  омывающего раствора.

Электрические силы, разумеется, действуют только в том случае, если бислои составлены из заряженных фосфолипидов, поэтому бислои из нейтральных молекул, таких, как лецитин, будут только притягиваться. До какого расстояния они смогут сблизиться?

На этот вопрос попытались ответить американские биофизики Д. Леневье, Р. Рэнд и В. Парседжан. В 1976 г. они установили, что бислои из нейтральных липидов могут сблизиться лишь на расстояние 25—30 Å. (Для сравнения: толщина самого бислоя 40—50 Å.) Хотя и не понятно, что уравнивает ван-дер-ваальсово притяжение на этом расстоянии, в этом результате не было еще сенсации. О липидной основе биомембран еще так мало известно, что вполне можно было предположить: что-то экспериментаторы не учли. Сенсации начались тогда, когда исследователи попытались «подтолкнуть» бислои поближе друг к другу. Оказалось, что для этого нужно приложить к бислоям довольно значительное давление, и чем ближе находились бислои, тем это давление становилось больше и описывалось экспоненциальной зависимостью. Давление растет так

быстро, что на расстоянии 7 Å бислои можно удержать лишь давлением в 1000 ат!

Но как же тогда происходит фагоцитоз, оплодотворение? Как же мембраны преодолевают этот огромный барьер? Даже если специальные белки «стянут» мембраны двух клеток, то липидные основы мембран должны их оттолкнуть. И потом, что это за неведомые силы? Авторы называли их гидратационными силами, явно подозревая в их происхождении воду, находящуюся между мембранами. Однако ни название, ни подозрение не могут объяснить механизм, физику этих таинственных сил. Стали экспериментировать — разные липиды, иные условия, меняли растворы, методы. Механизм, природа сил оставались загадочными, но вопрос о способах преодоления клетками этого барьера несколько прояснился. По-видимому, обычный кальций уменьшает или даже полностью уничтожает эти силы.

Тем временем теоретики, зная «начальные условия», т. е. биофизические и биохимические свойства липидных бислоев, и «ответ» — гидратационные силы, попытались построить теорию ближнего взаимодействия липидных бислоев. Изначально ясно, что к этим силам должны быть причастны дипольные моменты голов. Поверхность каждого бислоя — это плоскость, плотно заполненная такими диполями. Величина этих диполей довольно значительна — 20—40 Д (что в 10—20 раз больше дипольного момента молекулы воды). Причем диполи одного бислоя частично ориентированы навстречу диполям другого бислоя. Не будут ли такие дипольные плоскости отталкиваться при сближении?

Однако первые же расчеты, выполненные одним из открывателей гидратационных сил В. Парседжаном, принесли разочарование: диполи противоположных бислоев на больших расстояниях не взаимодействуют, а на малых расстояниях (сравнимых с расстоянием между головами молекул) притягиваются. Видимо, дело не только в поверхностных диполях. Нужно каким-то способом учесть воду.

Югославские ученые С. Марчелья и М. Радич из Физического института в Загребе провели так называемый феноменологический анализ проблемы. Этот анализ основан на известном и широко используемом в современной физике методе, предложенном еще в 30-е годы Л. Д. Ландау. Суть его в следующем: изначально

предполагается, что в рассматриваемой системе существует некий параметр, описывающий степень упорядочения элементов системы. Тогда вне зависимости от конкретной физической природы введенного параметра основная термодинамическая функция системы — свободная энергия — может быть выражена через этот параметр.

С. Марчелья и М. Радич рассмотрели систему «бислой—вода—бислой» и предположили, что в этой системе вода имеет некую упорядоченность, т. е. у нее существует параметр порядка. Далее они проделали обычный для метода Ландау термодинамический анализ и получили, что бислои отталкиваются, а давление, необходимое для их сближения, экспоненциально зависит от расстояния, что полностью соответствует экспериментам Леновье—Рэнда—Парседжана.

Такое простое предположение — и такой сильный результат. Но проблема не решена. Ведь, по существу, они заменили вопрос «что такое гидратационные силы?» на вопрос «что такое параметр порядка?». Однако их работа указала, где надо искать: вода и только вода.

Здесь самое время вспомнить, что гидратационные силы проявляются на расстоянии 20—30 Å, т. е. вода между мембранами находится в состоянии граничных слоев.

В таких слоях обычная локальная электростатика не «работает», в тонких водных прослойках проявляются эффекты нелокальной поляризуемости. Причем для водных прослоек, на границах которой находятся электрические диполи, эти эффекты наиболее значительны. Недавно удалось показать, что гидратационные силы являются результатом нелокального электростатического взаимодействия диполей одной фосфолипидной поверхности с диполями другой поверхности. Остановимся на этом подробнее.

Если расстояние между сближающимися фосфолипидными поверхностями значительно превышает расстояние между соседними головками фосфолипидных молекул в одном бислое (которое равно 5—7 Å), то дискретной природой поверхностного дипольного слоя можно пренебречь. В этом случае дипольный слой, по существу, эквивалентен обычному конденсатору, одна обкладка которого заряжена положительно, а другая — отрицательно.

Если рассматривать такой конденсатор в рамках обычной, локальной электростатики, то можно установить, что электрическое поле существует только внутри конденсатора, а вне конденсатора поля нет. Но это утверждение справедливо лишь для тех сред, для которых можно пренебречь эффектами нелокальной поляризуемости. Как мы уже говорили, вода к таким средам не относится. В воде электрическое поле выходит из конденсатора. Это объясняется тем, что молекулы воды связаны водородными связями. Поэтому молекула воды, находящаяся внутри конденсатора и ориентирующаяся в соответствии с существующим здесь электрическим полем, навязывает определенную ориентацию молекуле вне конденсатора, с которой она связана водородной связью. Та, в свою очередь, ориентирует следующую молекулу и т. д. Так как каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  обладает значительным электрическим диполем, то такая ориентация соседних молекул приводит к тому, что вне конденсатора также существует электрическое поле. Простирается оно недалеко, на расстояние 15—20 Å от дипольного слоя, но может быть очень сильным, как в случае фосфолипидных мембран.

Таким образом, около любой, в том числе и нейтральной, фосфолипидной мембраны существует значительное электрическое поле, которое заметно отлично от нуля на расстоянии 15—20 Å от поверхности. Если две такие мембраны сближаются, то, начиная с расстояния 25—30 Å, поверхностные диполи разных мембран вступают в электростатическое взаимодействие, обусловленное нелокальной поляризуемостью воды. Дальнейшее сближение мембран приводит к значительному увеличению свободной энергии системы, что и определяет гидратационные силы.

Гидратационные силы — это первое явное проявление эффектов нелокальной поляризуемости воды в биологических системах. Сейчас начались поиски других подобных феноменов. Теория предсказывает, что благодаря этим эффектам электрические поля в непосредственной близости к поверхности мембраны могут быть значительно больше, чем считалось до сих пор. А так как именно в этой области функционируют мембранные белки, то можно предположить, что учет нелокальной поляризуемости воды и водных электролитов будет способ-

ствовать более глубокому пониманию электрогенных биологических процессов.

\* \* \*

Итак, чуть более 200 лет назад начались исследования физической природы воды. За это время многие свойства, казавшиеся такими необычными, были поняты и получили ясное физическое толкование. Но каждое десятилетие приносило все новые и новые загадки, и сейчас вопросов, пожалуй, не меньше, чем во времена Кавендиша и Лавуазье. Вода по-прежнему привлекает внимание ученых. Исследования продолжаются.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды. — М.: Изд-во МГУ, 1974.
2. Синюков В. В. Структура водных растворов. — М.: Наука, 1979.
3. Петрянов И. В. Самое необыкновенное вещество в мире. — М.: Педагогика, 1981.
4. Эйзенберг Д., Кауцман В. Строение и свойства воды. — Л.: Гидрометеониздат, 1975.
5. Самойлов О. Я. Структура водных электролитов и гидратация ионов. — М.: Изд-во АН СССР, 1957.
6. Веденов А. А., Левченко Е. Б. Успехи физических наук. — 1983. — Т. 141. — С. 3.
7. Связанная вода в дисперсных системах. — М.: Изд-во МГУ. — Вып. 1. — 1970; Вып. 2. — 1972; Вып. 3. — 1974; Вып. 4. — 1977; Вып. 5. — 1980.
8. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. — М.: Наука, 1987.
9. Ивков В. Г., Берестовский Г. Н. Динамическая структура липидного бислоя. — М.: Наука, 1981.
10. Мищенко К. П., Полорацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. — Л.: Химия, 1976.
11. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярные взаимодействия. — М.: Мир, 1972.

## **300-ЛЕТНИЙ ЮБИЛЕЙ «МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАЧАЛ НАТУРАЛЬНОЙ ФИЛОСОФИИ» И. НЬЮТОНА**

В 1987 г. мировая научная общественность отмечает 300-летие выхода в свет одной из самых известных в истории естествознания книг — «Математических начал натуральной философии» Исаака Ньютона. Эта книга действительно стала как бы началом нового, математического естествознания, о котором мечтали ученые предшествующих поколений, такие, как Г. Галилей, Й. Кеплер, Ф. Бэкон, Р. Декарт и многие другие.

Публикацию «Начал» можно рассматривать в двух аспектах. С одной стороны, в этом произведении подведен итог исследований в области механики, выполненных к концу XVII в. До Ньютона были получены многие важные результаты, относящиеся к механике: Галилей построил теорию равноускоренного движения и высказал идею о движении по инерции, Гюйгенс изучил проблему удара и, пользуясь современной терминологией, получил выражение для центростремительного ускорения, ряд ценных догадок высказал Гук. Однако потребовался гений Ньютона, чтобы объединить эти открытия и догадки в последовательную теорию, на основе которой можно было получать новые результаты. С другой стороны, Ньютон сформулировал в «Началах» целую научную программу, которую адресовал будущему. В предисловии к первому изданию «Начал» он писал:

«Было бы желательно вывести из начал механики и остальные явления природы, рассуждая подобным же образом, ибо многое заставляет меня предполагать, что все эти явления обуславливаются некоторыми силами, с которыми частицы тел, вследствие причин покуда неизвестных, или стремятся друг к другу и сцепляются в правильные фигуры, или же взаимно отталкиваются и удаляются друг от друга. Так как эти силы неизвест-

ны, то до сих пор попытки философов объяснить явления природы и оставались бесплодными».

На протяжении полутора веков, после того как были написаны эти строки, разрабатывалась ньютоновская программа — создавалась механическая картина мира. Впоследствии развитие науки показало ее ограниченность, но многие представления, восходящие к Ньютону, по-прежнему входят в арсенал современной науки.

Одним из наиболее значительных научных результатов, впервые обнародованных в «Началах», является закон всемирного тяготения. Не случайно рассмотрению проблем, связанных с этим законом, посвящена третья, заключительная часть книги. Здесь на примере задач небесной механики ученый продемонстрировал мощь построенной им системы. Благодаря Ньютону небесная механика в XVIII в. превратилась в наиболее развитый отдел естествознания. Но открытие закона всемирного тяготения по своему значению вышло далеко за рамки этого отдела. Успехи небесной механики показали, что в принципе возможно охватить единой теорией, причем не спекулятивной, а математической, огромное разнообразие природных явлений, что укрепило веру в идеалы новой науки, сформулированные учеными первой половины XVII в. От этих идеалов не отказалась и современная наука.

Большое стимулирующее воздействие книга Ньютона оказала и на математику. Ее автор для облегчений восприятия своей теории воспользовался традиционными математическими средствами, так называемым синтетическим методом, в котором сочетались элементы геометрии и кинематики. При этом Ньютону пришлось найти новые доказательства многим положениям, которые первоначально были обоснованы с помощью разработанного им же метода флюксий (дифференциального и интегрального исчисления). Однако использование синтетического метода не позволяло последователям Ньютона применить его теорию для решения многих важных задач, не рассмотренных в «Началах». Уже в первой половине XVIII в. выяснилось, что математический анализ дает возможность изложить ньютоновскую механику в более удобной форме. При разработке задач механики были получены многие важные математические результаты. Не случайно самые выдающиеся математики XVIII в. — Л. Эйлер, Ж. Даламбер, Ж. Ла-

гранж — внесли решающий вклад в развитие механики.

Таким образом, появление «Начал» Ньютона — действительно важнейшее событие в истории нового естествознания, определившее дальнейшие пути его развития. Этим и определяется то внимание, которое уделяется юбилею «Начал» во всем мире. В Англии, в США, у нас в стране прошли представительные конференции, посвященные различным аспектам проблемы — «Начала» и современное естествознание. Опубликованы сотни научных и научно-популярных статей о Ньюtone и его книге. В связи с юбилеем Президиум Академии наук СССР принял решение подготовить для серии «Классики науки», основанной в 1945 г. академиком С. И. Вавиловым, двухтомное издание «Начал» (текст и комментарии), в котором должны быть учтены основные достижения последних десятилетий в области ньютоноведения. Реализация этого проекта даст возможность широким кругам советской научной общественности ближе познакомиться с творчеством великого английского ученого.

*С. Р. Филонович*

---

#### Научно-популярное издание

**Марина Львовна Белая, Виктор Георгиевич Левадный**

### **МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ВОДЫ**

Главный отраслевой редактор *Л. А. Ерлыкин*

Редактор *К. А. Кутузова*

Мл. редактор *М. А. Гаврилова*

Обложка художника *Г. Ш. Басырова*

Художественный редактор *П. Л. Храмцов*

Технический редактор *Л. А. Солнцева*

Корректор *О. А. Лагуненко*

ИБ № 8948

Сдано в набор 30.07.87. Подписано к печати 26.10.87. Т 21830. Формат бумаги 80×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 3,36. Усл. кр.-отт. 3,57. Уч.-изд. л. 3,51. Тираж 35 153 экз. Заказ 1713. Цена 11 коп. Издательство «Знание». 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Индекс заказа 874011. Типография Всесоюзного общества «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.

**ДОРОГОЙ ЧИТАТЕЛЬ!**

Брошюры этой серии в розничную продажу не поступают, поэтому своевременно оформляйте подписку. Подписка на брошюры издательства „Знание“ ежеквартальная, принимается в любом отделении „Союзпечати“.

Напоминаем Вам, что сведения о подписке Вы можете найти в „Каталоге советских газет и журналов“ в разделе „Центральные журналы“, рубрика „Брошюры издательства „Знание“.

Цена подписки на год 1 р. 32 к.



СЕРИЯ

**ФИЗИКА**