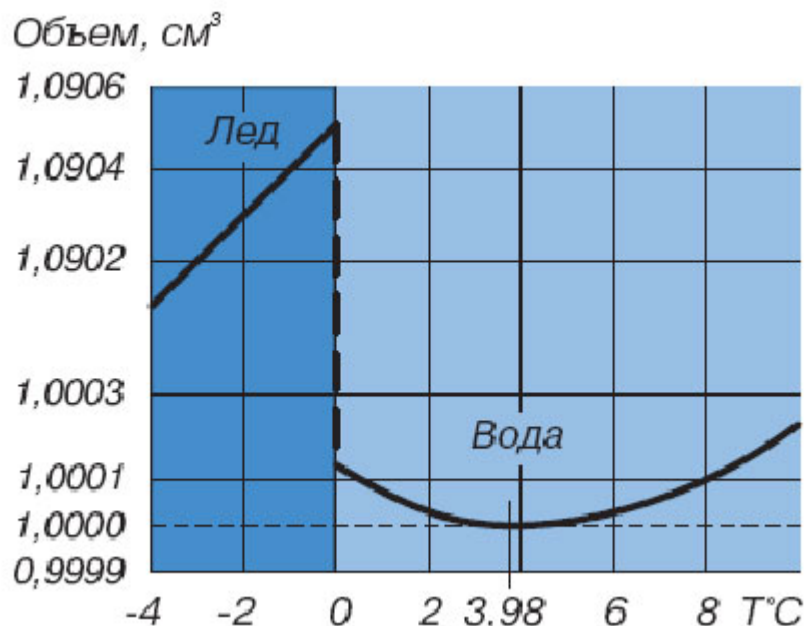


## Предложена новая теория, объясняющая, почему вода при нагревании от 0 до 4°C сжимается

9.08.09 | [Физика](#), [Юрий Ерин](#)



**Рис. 1.** Зависимость объема воды от температуры. Минимальный объем (и, соответственно, максимальную плотность) вода имеет при температуре 3,98°C. Рисунок с сайта n-t.ru

Японский физик Масакадзу Мацумото выдвинул теорию, которая объясняет, почему вода при нагревании от 0 до 4°C сжимается, вместо того чтобы расширяться. Согласно его модели, вода содержит микробразованья — «витриты», представляющие собой выпуклые пустотелые многогранники, в вершинах которых находятся молекулы воды, а ребрами служат водородные связи. При повышении температуры конкурируют между собой два явления: удлинение водородных связей между молекулами воды и деформация витритов, приводящая к уменьшению их полостей. В диапазоне температур от 0 до 3,98°C последнее явление доминирует над эффектом удлинения водородных связей, что в итоге и дает наблюдаемое сжатие воды. Экспериментального подтверждения модели Мацумото пока что нет — Впрочем, как и других теорий, объясняющих сжатие воды.

В отличие от подавляющего большинства веществ, вода при нагревании способна уменьшать свой объем (рис. 1), то есть обладает отрицательным коэффициентом теплового расширения. Впрочем, речь идет не обо всем температурном интервале, где вода существует в жидком состоянии, а лишь об узком участке — от 0°C примерно до 4°C. При больших температурах вода, как и другие вещества, расширяется.

Между прочим, вода — не единственное вещество, имеющее свойство сжиматься при увеличении температуры (или расширяться при охлаждении). Подобным поведением могут «похвастать» еще висмут, галлий, кремний и сурьма. Тем не менее, в силу своей более сложной внутренней структуры, а также распространенности и важности в разнообразных процессах, именно вода

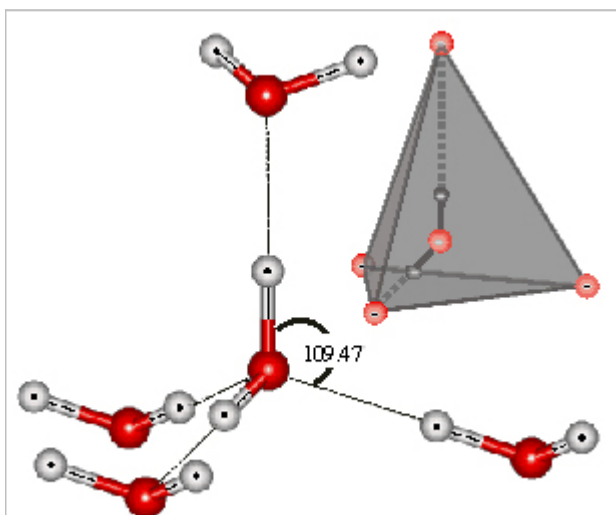
приковывает внимание ученых (см. [Продолжается изучение структуры воды](#), «Элементы», 09.10.2006).

Некоторое время назад общепринятой теорией, отвечающей на вопрос, почему вода увеличивает свой объем при понижении температуры (рис. 1), была модель смеси двух компонент — «нормальной» и «льдоподобной». Впервые эта теория была предложена в XIX веке Гарольдом Витингом и позднее была развита и усовершенствована многими учеными. Сравнительно недавно в рамках обнаруженного полиморфизма воды теория Витинга была переосмыслена. Отныне считается, что в переохлажденной воде существует два типа льдообразных нанодоменов: области, похожие на [аморфный лед](#) высокой и низкой плотности. Нагревание переохлажденной воды приводит к плавлению этих наноструктур и к появлению двух видов воды: с большей и меньшей плотностью. Хитрая температурная конкуренция между двумя «сортами» образовавшейся воды и порождает немонотонную зависимость плотности от температуры. Однако пока эта теория не подтверждена экспериментально.

С приведенным объяснением нужно быть осторожным. Не случайно здесь говорится лишь о структурах, которые напоминают аморфный лед. Дело в том, что наноскопические области аморфного льда и его макроскопические аналоги обладают разными физическими параметрами.

Японский физик Масакадзу Мацумото решил найти объяснение обсуждаемого здесь эффекта «с нуля», отбросив теорию двухкомпонентной смеси. Используя компьютерное моделирование, он рассмотрел физические свойства воды в широком диапазоне температур — от 200 до 360 К при нулевом давлении, чтобы в молекулярном масштабе выяснить истинные причины расширения воды при ее охлаждении. Его статья в журнале *Physical Review Letters* так и называется: [Why Does Water Expand When It Cools?](#) («Почему вода при охлаждении расширяется?»).

Изначально автор статьи задался вопросом: что влияет на коэффициент теплового расширения воды? Мацумото считает, что для этого достаточно выяснить влияние всего трех факторов: 1) изменения длины водородных связей между молекулами воды, 2) топологического индекса — числа связей на одну молекулу воды и 3) отклонения величины угла между связями от равновесного значения (углового искажения).



**Рис. 2.** Молекулам воды «удобнее» всего объединяться в кластеры с углом между водородными связями, равным 109,47 градуса. Такой угол называют тетраэдральным, поскольку это угол, соединяющий центр правильного тетраэдра и две его вершины. Рисунок с сайта lsbu.ac.uk

Перед тем как рассказать о результатах, полученных японским физиком, сделаем важные замечания и разъяснения по поводу вышеупомянутых трех факторов. Прежде всего, привычная химическая формула воды  $H_2O$  соответствует лишь парообразному ее состоянию. В жидкой форме молекулы воды посредством водородной связи объединяются в группы  $(H_2O)_x$ , где  $x$  — количество молекул. Наиболее энергетически выгодно объединение из пяти молекул воды ( $x = 5$ ) с четырьмя водородными связями, в котором связи образуют **равновесный**, так называемый **тетраэдральный угол**, равный 109,47 градуса (см. рис. 2).

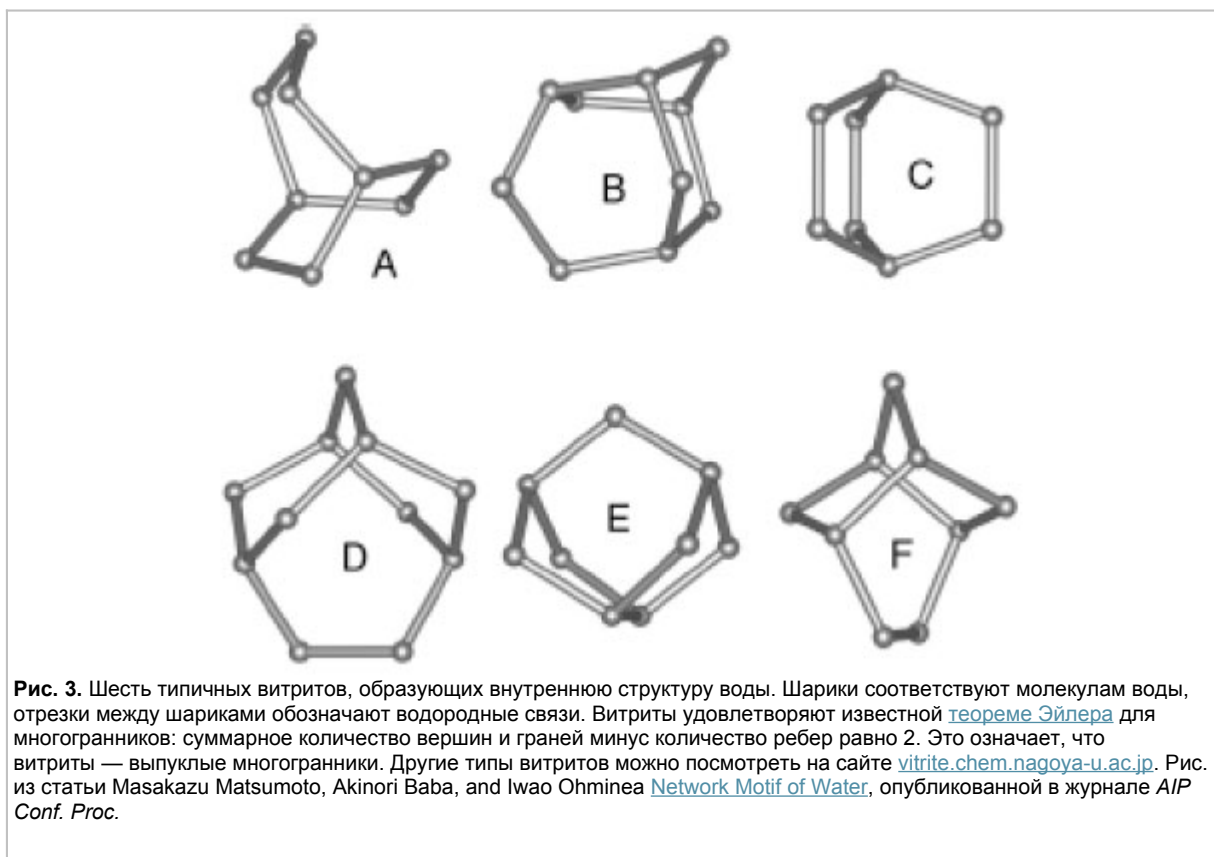
Проанализировав зависимость длины водородной связи между молекулами воды от температуры, Мацумото пришел к ожидаемому выводу: рост температуры рождает линейное удлинение водородных связей. А это, в свою очередь, приводит к увеличению объема воды, то есть к ее расширению. Сей факт противоречит

наблюдаемым результатам, поэтому далее он рассмотрел влияние второго фактора. Как коэффициент теплового расширения зависит от топологического индекса?

Компьютерное моделирование дало следующий результат. При низких температурах наибольший объем воды в процентном отношении занимают кластеры воды, у которых на одну молекулу приходится 4 водородных связи (топологический индекс равен 4). Повышение температуры вызывает уменьшение количества ассоциатов с индексом 4, но при этом начинает возрастать число кластеров с индексами 3 и 5. Проведя численные расчеты, Мацумото обнаружил, что локальный объем кластеров с топологическим индексом 4 с повышением температуры практически не меняется, а изменение суммарного объема ассоциатов с индексами 3 и 5 при любой температуре взаимно компенсирует друг друга. Следовательно, изменение температуры не меняет общий объем воды, а значит, и топологический индекс никакого воздействия на сжатие воды при ее нагревании не оказывает.

Остается выяснить влияние углового искажения водородных связей. И вот здесь начинается самое интересное и важное. Как было сказано выше, молекулы воды стремятся объединиться так, чтобы угол между водородными связями был тетраэдральным. Однако тепловые колебания молекул воды и взаимодействия с другими молекулами, не входящими в кластер, не дают им этого сделать, отклоняя величину угла водородной связи от равновесного значения 109,47 градуса. Чтобы как-то количественно охарактеризовать этот процесс угловой деформации, Мацумото с коллегами, основываясь на своей предыдущей работе [Topological building blocks of hydrogen bond network in water](#), опубликованной в 2007 году в *Journal of Chemical Physics*, выдвинули гипотезу о существовании в воде трехмерных микроструктур, напоминающих выпуклые полые многогранники. Позднее, в следующих публикациях, такие микроструктуры они назвали **витритами** (рис. 3). В них вершинами являются молекулы воды, роль ребер играют водородные связи, а угол между водородными связями — это угол между ребрами в витрите.

Согласно теории Мацумото, существует огромное разнообразие форм витритов, которые, как мозаичные элементы, составляют большую часть структуры воды и которые при этом равномерно заполняют весь ее объем.



Молекулы воды стремятся создать в витритах тетраэдральные углы, поскольку витриты должны обладать минимально возможной энергией. Однако из-за тепловых движений и локальных взаимодействий с другими витритами некоторые микроструктуры не обладают геометрией с тетраэдральными углами (или углами, близкими к этому значению). Они принимают такие структурно неравновесные конфигурации (не являющиеся для них самыми выгодными с энергетической точки зрения), которые позволяют всему «семейству» витритов в целом получить наименьшее значение энергии среди возможных. Такие витриты, то есть витриты, которые как бы приносят себя в жертву «общим энергетическим интересам», называются фрустрированными. Если у нефрустрированных витритов объем полости максимален при данной температуре, то фрустрированные витриты, напротив, обладают минимально возможным объемом.

Компьютерное моделирование, проведенное Мацумото, показало, что средний объем полостей витритов с ростом температуры линейным образом уменьшается. При этом фрустрированные витриты значительно уменьшают свой объем, тогда как объем полости нефрустрированных витритов почти не меняется.

Итак, сжатие воды при увеличении температуры вызвано двумя конкурирующими эффектами — удлинением водородных связей, которое приводит к увеличению объема воды, и уменьшением объема полостей фрустрированных витритов. На температурном отрезке от 0 до 4°C последнее явление, как показали расчеты, **преобладает**, что в итоге и приводит к наблюдаемому сжатию воды при повышении температуры.

Осталось дожидаться экспериментального подтверждения существования витритов и такого их поведения. Но это, увы, очень непростая задача.

**Источник:** Masakazu Matsumoto. [Why Does Water Expand When It Cools?](#) // *Phys. Rev. Lett.* 103, 017801 (2009).

*Юрий Ерин*