

ВОДА КАК ОРГАНИЗОВАННАЯ ПЛАЗМА

В.А.Резников

Санкт-Петербургский государственный университет, E-mail: V.Reznikov@pobox.spbu.ru

В рамках модели конденсированной фазы как совокупности динамически равновесных однотипных молекулярных центров (РМЦ) рассмотрена взаимосвязь низкоэнергетических электронных состояний воды и её химических компонент. При анализе оптических спектров некоторых содержащих фуллерен (C_{60}) соединений, включающих водород получена одинаковая величина $E_aH^+ = 2,262$ эВ получена одинаковая величина $E_aH^+ = 2,262$ эВ. Локализация $(H^+ - H^+)^-$ тетрафенилпорфирина в области коллективизированных π -состояний комплекса $C_{60} - H_2TPP - C_{60}$ позволила получить величину $E_a(2H)^+ = 1,131$ и сопоставить $\omega = 544$ cm^{-1} , с прецессией водорода между коллективизированными электронными состояниями (ЭС).

1	E_aH^0	0,754 эВ	
2	E_aH_2	~ 0,72 эВ	0,7195 (уточненное)
3	E_aH_2O E_aO_2	~ 0,9 эВ ~ 0,87 эВ	$\bar{E}\{E_aH^0 - 544$ cm^{-1} , $E_a(2H)^+ - 160$ $cm^{-1}\} = 0,898$ $E_aH_2O - kT$ (27 мэВ) 0,871 (уточненное)
4	$E_a(2H)^+$	1,131 эВ	$\sim \bar{E}(E_aO^0, H^0) + 160$ cm^{-1} $0,5 \Sigma (E_aO^0, E_aH^0) + 160$ cm^{-1}
5	$E_a(H_2O)_n$	~ 1,3 эВ	$\bar{E}\{E_a(2H)^+, E_aO^0\} = 1,299$ эВ (уточненное)
6	E_aO^0	1,467 эВ	$\sim \bar{E}\{E_aOH, E_a(2H)^+ - 160$ $cm^{-1}\}$
7	E_aOH	1,822 эВ	$\bar{E}\{E_aH_2^+, E_a(2H)^+\} - 544$ cm^{-1} $\Sigma(E_aO^0, 0,5 E_aH^0) - 184$ cm^{-1}
8	E_aH^+	2,262 эВ	
9	$E_aH_2^+$	2,65 эВ	
10	E_aOH	4,39 эВ	$2 E_a(O-O) \quad E_aH_2 - (544 + 184)$ cm^{-1}
11	E_aH_2	4,48 эВ	$\bar{E}\{E_aO_2 - (1904 + 8)$ cm^{-1} , $E_aO_2^- - (21 + 3)$ cm^{-1}
12	$E_a(O-O)$	~2,19 эВ	2,195 (уточненное) $E_aH^+ - 536$ cm^{-1}
13	$E_aO_2^-$	~4,1 эВ	4,103 (уточненное)
14	E_aO_2	~5,1 эВ	5,102 (уточненное) E_aH_2O (H – OH)
15	E_aH_3	~0,15 эВ	153 мэВ (уточненное) E_n – энергия H-связи $\Delta E = E_aO_2 - E_aH_2$
16	$E(H_2O)_n^-$	1,723 эВ = $E_{a-a}OH \uparrow E_a(H_2O)_n + 680$ cm^{-1} , $\bar{E}\{E_aH_2, E_aH^0\} \uparrow E_aO_2 + 184$ cm^{-1}	

Возможность использования энергетических характеристик H_2 , H_2^+ , O_2 , O_2^- в энергетических оценках воды без коррекции на межатомажные расстояния следует из $n(H_2O) = n(O_2) + n(H_2)$.

Модель E_aOH^0 как $\Sigma(E_aO^0, 0,5 E_aH^0) - 184$ $cm^{-1} = \Sigma\{\bar{E}(E_aH^0, O^0), 0,5 E_aO^0\} - 184$ cm^{-1}

выполняется с точностью до $\omega = 8$ cm^{-1} . Модель $\Sigma\{\bar{E}(E_aH^0, O^0), E_aH^0\} = E_a(H^+, O^0) = 1,8645$, а также $E_aOH = 2 E_a(O-O)$ и $E_aH^+ = E_a(O-O) + 184 + (21 + 3)$ cm^{-1} ($kT = 26$ мэВ) фактически соответствует суперпозиции моделей РМЦ ($-O - H^+ - O -$) и ($O - H$).

при этом $E_aOH = \bar{E}\{E_aH_2^+, E_a(2H)^+\} - 544$ cm^{-1} означает, что в энергетическое равновесие с организованными кислородно-водородными центрами существует система подвижных H-центров.

Из таблицы следует соотношение

$\bar{E}\{E_aH_2, E_a(2H)^+\} - 21$ $cm^{-1} / E_aH^+ / E_aOH / E_aO^0 = 1,2414928$ (1) кратное ($k\alpha$) изменение взаимодействия с континуумом при изменении количества протонов. аналогично соотношение $\bar{E}\{E_aO_2^-, E_a(O-O)\} / \bar{E}\{E_a(H_2 \leftrightarrow H_2^+), E_a(H^0 \leftrightarrow H^+)\} / \bar{E}\{E_aOH, E_aH^+\}$ (2)

и соотношение $E_{\text{в}}\text{O}_2^- / \bar{E}\{E_{\text{в}}\text{O}_2, E_{\text{а}}(\text{H}^0\leftrightarrow\text{H}^+)\}$ (3),

где (2) и (3) выполняются для попарно связанных водородоподобных О-центров, что отвечает «раствору» организованного кислорода в атомарно-молекулярном водородном конденсате.

По моделям РМЦ построены модели оптических и колебательных переходов, совпадающие с известными максимумами полос поглощения. Перераспределение электронной плотности (ЭП) в результате взаимодействия РМЦ находится в пределах $1,05^{\text{X}}$ - $1,07^{\text{X}}$ относительно $k_{\text{а}}$ (Н-связи и коллективизация ЭС) может быть выражено соотношениями типа

$$E_{\text{в}}\text{H}_2 - 686 \text{ см}^{-1} / \bar{E}\{E_{\text{в}}\text{O}_2, E_{\text{а}}(\text{H}^0\leftrightarrow\text{H}^+)\} = 1,3353 \text{ или } E_{\text{а}}(\text{H}^0\leftrightarrow\text{H}^+) / E_{\text{а}}(2\text{H})^+ = 1,3333 \text{ и др. } \rightarrow (n).$$

Отношения ЭС РМЦ кислородного или кислородно-водородного состава к центрам водородного состава отвечает ЭП в области сетки Н-связей по моделям РМЦ, включающих ω , понижается до $n=1,2372$, что соответствует термическому уменьшению n воды.

Соотношение $\bar{E}\{E_{\text{в}}\text{O}_2^-, E_{\text{в}}(\text{O}-\text{O}) / E_{\text{в}}(\text{O}-\text{O}) = 1,4346$ или $E_{\text{в}}\text{O}_2 / E_{\text{в}}(\text{OH}, \text{H}_2^+) = 1,45$, а также

$E_{\text{в}}\text{H}_2 - \omega / \bar{E}\{E_{\text{в}}\text{OH}, E_{\text{а}}(\text{H}^0\leftrightarrow\text{H}^+)\} = 1,4515$ отвечают ЭП структурных единиц воды в области расположения парных О-центров, где рост ЭП в $1,09^{\text{X}}$ означает, что в составе этих единиц существует два типа Н-связи и коллективизации ЭС. В рамках выбранных моделей РМЦ иной тип коллективизированных ЭС может относиться лишь к организованным парным О-центрам, а два типа Н-связи – к H^+ между этими О-центрами и совокупностью парных Н-центров. Этим условиям удовлетворяет лишь тетраэдрическое расположение атомов кислорода по толщине оболочки. При статистической пористости $\sim 3,0-3,5\%$ равновесное значение соответствует n воды, а при пористости $\sim 12-13\%$ соответствует льда 1h , где рост пористости соответствует его плотности. Получение реперных n значений воды только из оболочек n и Н конденсата указывает на электропроводность оболочек, возможную лишь за счет делокализованных ($\text{H}^+-\bar{e}$).

Смещения между оценочными величинами ЭС РМЦ или моделями переходов соответствуют характеристическим термодинамическим величинам воды. Например:

$$\{E_{\text{в}}\text{H}_2^+, E_{\text{а}}(2\text{H})^+\} \leftrightarrow E_{\text{а}}\text{OH} \text{ и } E_{\text{а}}\text{H}^+ \leftrightarrow E_{\text{в}}(\text{O}-\text{O}) \text{ скрытая теплота плавления,}$$

$E_{\text{а}}(\text{H}^0\leftrightarrow\text{H}^+) - 32 \text{ см}^{-1} \leftrightarrow E_{\text{а}}(2\text{H})^+ - 160 \text{ см}^{-1} \leftrightarrow E_{\text{а}}\text{H}_2$ скрытая теплота парообразования, отвечающая сумме энергий Н-связи ($E_{\text{н}}$) и делокализации ЭС (E°) – разрушение Н-связей.

$$E_{\text{в}}(\text{H}_2\leftrightarrow\text{H}_2^+) \leftrightarrow E_{\text{в-а}}\text{OH} (\Delta E = E_{\text{н}} + E^{\circ} + 67 \text{ мЭВ}, \omega = 3672 \text{ см}^{-1} - \text{полоса паров воды}),$$

$$(E_{\text{н}} + E^{\circ}) + (64 + 20) \text{ см}^{-1} = 3220 \text{ см}^{-1} - \text{полоса льда.}$$

Тем самым, энергетические оценки наиболее вероятных моделей регулярных молекулярных центров согласуются с данными оптической и колебательной спектроскопии воды.

Энергетический критерий водородоподобия ($3E_{\text{а}}\text{M} = E_{\text{а}}\text{M}^+$) выполняется для ОН-групп: $3(E_{\text{а}}\text{O}^0 - 32 \text{ см}^{-1}) = E_{\text{в}}(\text{OH})$ и организованных $(\text{H}_2\text{O})_n$ -кластеров: $3E_{\text{а}}(\text{H}_2\text{O})_n = E_{\text{в}}\text{O}_2^- - 1648 \text{ см}^{-1}$.

Формально модель оболочки выражена равенством $E_{\text{в}}\text{O}_2 = E_{\text{в}}\text{H}_2\text{O}$ тогда как модель подвижной Н-подсистемы на её поверхности выражена равенством $E_{\text{в}}\text{OH} = E_{\text{в}}\text{H}_2 - (544 + 184) \text{ см}^{-1}$.