

ВОДА, ЕЕ СВОЙСТВА. ВОДОПОДГОТОВКА, ПРИМЕНЕНИЕ

WATER, ITS PROPERTIES. WATER PREPARATION, APPLICATION

Статья поступила в редакцию 31.08.15. Ред. рег. № 2315

The article has entered in publishing office 31.08.15. Ed. reg. No. 2315

УДК 556.013 + 581.1

doi: 10.15518/isjaee.2015.21.025



International Publishing House for scientific periodicals "Space"



Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПЕРЕСТРОЕК КЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР ВОДЫ

А.С. Холманский

Заключение совета рецензентов: 05.09.15 Заключение совета экспертов: 10.09.15 Принято к публикации: 15.09.15

Несмотря на интенсивные исследования структуры и молекулярной динамики жидкой воды, до сих пор не известен термодинамический механизм дифференцирования экстремальных точек в температурных зависимостях ряда свойств воды. В настоящей работе изучили аномалии температурных зависимостей, применив метод линейных аппроксимаций. Оценили температурный градиент и энергию активации для каждой зависимости и сопоставили их с энергией водородной связи и энергиями собственных и кооперативных движений молекул воды в кластерах. Установили, что реакция разрыва водородной связи лимитирует в основном термодинамику аномалий динамической вязкости, самодиффузии и электропроводности воды. Термодинамика кооперативных и резонансных эффектов в кластерных структурах лежит в основе аномалий плотности, адиабатической теплоемкости, скорости звука, поверхностного натяжения и сжимаемости. Практически все линейные аппроксимации имели излом в районе 25 °С. С учетом известных данных предположили, что в этой точке происходит фазовый переход между состояниями воды с различной степенью спиральности сетки водородных связей.

Ключевые слова: свойства воды, зависимость от температуры, кластеры, структура, энергия активации.

ACTIVATION ENERGY OF REARRANGEMENTS CLUSTER STRUCTURES OF WATER

A.S. Kholmanskiy

Despite intensive research on the structure and molecular dynamics of liquid water is still not known thermodynamic mechanism of differentiation of the extreme points of the temperature dependences of the properties of water. In the present work studied the anomalous temperature dependencies, by using the method of linear approximations. Estimated temperature gradient and the activation energy for each dependency and compared them with the energy of hydrogen bonds and energies of their own and cooperative motions of water molecules in clusters. Found that the reaction rupture of hydrogen bonds limit mainly thermodynamics anomalies dynamic viscosity, self-diffusion and conductivity of water. Thermodynamics cooperative and resonance effects in the cluster structures is the basis of density anomalies, adiabatic heat capacity, speed of sound, surface tension and compressibility. Almost all linear approximation had a fracture in the area of 25 °C. Given the known data suggested that at this point, a phase transition occurs between States of water with varying degrees of helicity of hydrogen bonds.

Keywords: water properties, temperature dependence, cluster, activation energy.

International Scientific Journal for
Alternative Energy and Ecology
© Scientific Technical Centre «TATA», 2015



№ 21 (185)
2015

Международный научный журнал
«Альтернативная энергетика и экология»
© Научно-технический центр «TATA», 2015

1. ВВЕДЕНИЕ

К аномалиям жидкой воды относятся, прежде всего, экстремальные температурные зависимости (ТЗ) ее плотности (ρ), изобарной теплоемкости (C_p), сжимаемости (γ) и скорости звука (V). Экстремумы этих ТЗ расположены в точках 4, 35, 45 и 75°C, соответственно.

Термодинамический механизм дифференцирования экстремальных точек ($T_{\text{Э}}$) и формы ТЗ до конца не ясен [1]. В принципе, $T_{\text{Э}}$ можно сравнить с критическими точками фазовых переходов второго рода, в которых меняется только структура системы при постоянстве внутренней энергии (изоэнергетические переходы) [1-4]. Такой механизм перестройки структуры воды в $T_{\text{Э}}$ возможен, поскольку вода является кооперативной квантовой системой молекул, связанных в трехмерные сетчатые структуры НВ [5]. Тетраэдрическая геометрия сетки обусловлена sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей атома кислорода и способностью молекулы воды образовывать две донорных и две акцепторных НВ. Термодинамика сетчатой структуры определяются энергией и временем жизни НВ, а также степенью связанности сетки, т.е. числом дефектов, нарушающих ее тетраэдричность и целостность. Дефекты могут возникать при вращательно-трансляционной переориентации молекулы или при изменении числа ее НВ.

Квантовая природа межмолекулярных взаимодействий в сетчатых структурах воды проявляется, например, в зависимости реакции образования НВ от ядерного спина молекулы воды [6,7]. Вращательно возбужденная пара-молекула при образовании НВ переходит в основное состояние с нулевой вращательной энергией. Значения квантового числа для орто-молекулы в основном состоянии равно единице. Это, во-первых, препятствует образованию НВ, а во-вторых, повышает вероятность разрыва или деформации сетчатой структуры при конверсии пара-молекулы в орто-молекулу. Согласно спиновой гипотезе [7] при резонансном совпадении квантов вращательных переходов в орто и пара изомерах воды с квантами тепловой энергии ($kT_{\text{Э}}$) в $T_{\text{Э}}$ резко возрастает скорость термоиндуцированной конверсии между пара и орто состояниями. Увеличение концентрации орто-изомеров инициирует перестройку сетчатой структуры НВ и это приводит к изменению характера ТЗ свойства воды, имеющего в $T_{\text{Э}}$ экстремум.

Из работ по компьютерному моделированию молекулярной динамики воды при 24°C следует, что в распределении числа НВ 98% молекул имеют более одной связи, одну связь имеют менее 1%, а молекул без НВ вообще нет [8]. Исследования динамики атомов и молекул воды в конденсированной фазе подтверждают наличие в ней двух фракций – с низкой (**A**) и высокой (**B**) плотностью [9,10]. **A**-фракцию образуют кластеры с тетраэдрической, льдоподобной структурой. К **B**-фракции относят кластеры с более плотной упаковкой молекул воды и большим числом деформированных НВ [7,11]. Переходы между

фракциями **A** и **B** в ряде работ [10,12] привлекают для объяснения аномальных свойств воды и, прежде всего, плотности.

В работе [13] для аппроксимации экспериментальной ТЗ C_p [14] применили модель «мерцающего кластера» [15] **A**-типа. Под «мерцанием» подразумевают обратимую диссоциацию кластера в результате кооперативного процесса, запускаемого выходом из сетки НВ одной молекулы воды. В работе [16] теоретически обосновали образование в тетраэдрической сетке НВ кластеров в виде спиральных цепочек из тетраэдров, в которых протоны совершают когерентные колебания. Например, для десяти протонов частота колебаний составила 6,6 ТГц, а энергия $\sim 2,6$ кДж/моль [16]. Очевидно, что образованию спиральных кластеров будет способствовать внешнее электромагнитное излучение, резонирующее с частотой колебаний протонов ν_n . Возможно также участие спиральных кластеров воды в метаболизме живых организмов, а значит, и в генезисе хиральности биосферы.

В настоящей работе для выявления особенностей в термодинамике аномальных ТЗ свойств воды оценили их средние температурные градиенты и энергии активации структурных перестроек, определяющих характер ТЗ и значение T_3 для каждого свойства воды. При этом использовали метод линейных аппроксимаций [17] и известные данные по ТЗ свойств воды.

2.МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Источники значений ρ , C_p , γ , ν , а также динамической вязкости (η), коэффициента поверхностного натяжения (σ), удельной электропроводности (λ), самодиффузии (D) и времени диэлектрической релаксации (τ) приведены в работе [17]. В работе [17] для аппроксимации ТЗ ρ , ν , C_p , γ и σ использовали функцию вида:

$$A = A_3 \pm B(1/T - 1/T_3)^2, \quad (1)$$

где A – экспериментальные значения свойств воды; A_3 – экстремальное значение A в T_3 ; B – константа. Аппроксимации (1) в соответствующих анаморфозах и интервалах температур были линейны и в T_3 претерпевали излом. Границами интервалов служили температуры 0, T_3 и 100°C.

В общем случае механизм перестройки структуры ячейки кластера воды может быть двух типов. К первому типу (I-тип) относятся перестройки, включающие разрыв НВ и выход молекулы воды из ячейки. Эффективная энергия активации (E_{ϕ}) такого типа перестроек будет одного порядка с энергией НВ (E_H), составляющей в среднем ~ 19 кДж/моль [15]. Второй тип перестройки (II-тип) относится к трансформациям конфигураций сетчатых структур НВ [15]. Величины E_{ϕ} перестроек II-типа будут одного порядка с E_H слабых НВ и с энергиями вращательно-трансляционных движений отдельных молекул и кооперативных

систем молекул. Поскольку кинетика процесса перестройки структуры воды согласно уравнению Аррениуса пропорциональна $\exp(\pm E_{эф}/RT)$, то можно полагать, что данная экспонента проявится и в аномальных ТЗ ее свойств.

Учитывая это, для аппроксимации ТЗ η , τ , λ и D применили известную функцию [15,17]:

$$A = A_0 \exp(\pm \alpha/T), \quad (2)$$

где A_0 – значение A на границе или в середине температурного интервала. Знак плюс для η и τ , а минус для λ и D . Линейные аппроксимации ТЗ ρ , ν , C_p , γ получались при использовании функции вида:

$$A = A_3 \exp(\pm \alpha^2/T^2). \quad (3)$$

Линейные анаморфозы ТЗ в координатах $\ln(A/A_0) \div 1/T$ и $|\ln(A/A_3)|^{1/2} \div 1/T$ приобретали вид $Y = \alpha/T + b$ (Рис 1, 2), что позволяло по углу их наклона (α) оценивать величины $E_{эф}$. Для η , τ , λ и D $E_{эф} = \alpha R$, а для ρ , ν , C_p и γ величину $E_{эф}$ оценивали по формуле:

$$E_{эф} = (\alpha^2 R)/T_{cp},$$

где T_{cp} – средняя точка температурного интервала. Эффективные энергии активации, t_3 и температурные интервалы приведены в Таблице 1. Ошибки в оценках $E_{эф}$ не превышали 10%. Построение графиков и расчеты проводили с помощью программы Microsoft Office Excel.

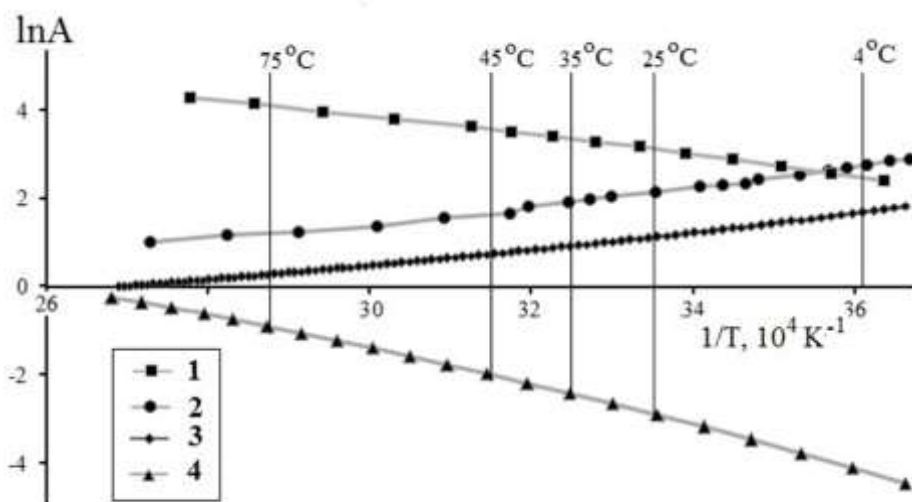


Рис 1. Анаморфозы аппроксимаций температурных зависимостей свойств воды (A): коэффициента самодиффузии (D) – 1; времени диэлектрической релаксации (τ) – 2; динамической вязкости (η) – 3; электропроводности (λ) – 4.

Дополнительную информацию о механизме структурных перестроек воды можно получить из анализа оценок среднего температурного градиента ($\delta\%$) ТЗ. Его величину для ТЗ ρ , γ , σ , C_p и ν определяли по формуле:

$$\delta = (1/A_3) [(A_t - A_3)/(t - t_3)] 100, \quad (4)$$

а для ТЗ η , D , λ и τ по формуле:

$$\delta = (1/A_{cp}) [(A_t - A_0)/(t - t_0)] 100. \quad (5)$$

В (4) и (5) A_t , A_0 , t , t_0 – значения свойств и температур на границах соответствующих интервалов; A_{cp} – значение A в T_{cp} . Величины δ приведены в Таблицах 2, 3.

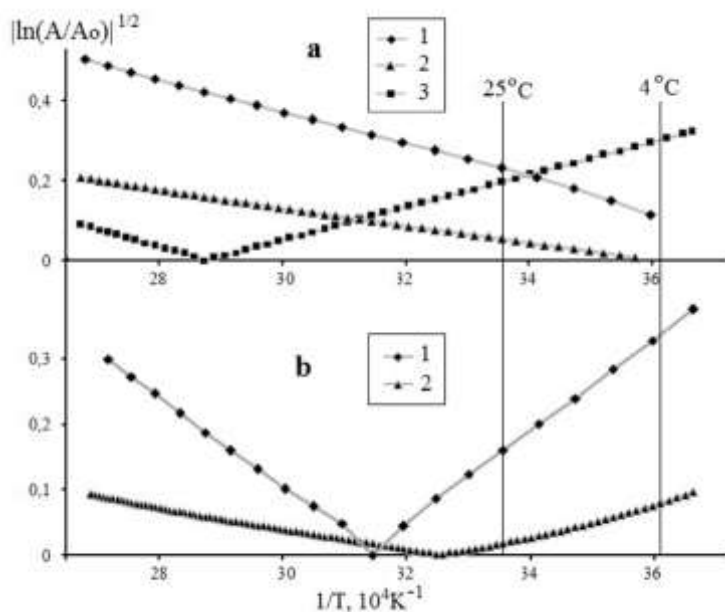


Рис. 2. Анаморфозы аппроксимаций температурных зависимостей свойств воды (A): поверхностного натяжения (σ) – 1а; плотности (ρ) – 2а; скорости звука (v) – 3а; сжимаемости (γ) – 1б; изобарной теплоемкости (C_p) – 2б. A_0 – значение A в T_{cp} или в T_{∞} .

Таблица 1

Эффективные энергии активации температурных зависимостей свойств воды

Характеристика	t_{∞} ($^{\circ}\text{C}$)	Диапазон тренда Δt ($^{\circ}\text{C}$)	$E_{\text{эф}}$ (кДж моль $^{-1}$)
Плотность (ρ , г см $^{-3}$)	4	4-373	1,3
Изобарная теплоемкость (C_p , Дж г $^{-1}$ К $^{-1}$)	4, 25, 35, 75	0 – 4	3,1
		4 – 25	1,6
		25 – 35	0,8
		35 – 74	0,6
	75	76 – 100	0,8

Сжимаемость (γ , бар ⁻¹)	45	0 – 45	13,6
		45-100	11,1
Скорость звука (V , мс ⁻¹)	75	0-74	4,4
		75-100	4,3
Пов. натяжение (σ , нм ⁻¹)	25	5-25	6,6
		25-100	4,0
Динамическая вязкость (η , сПз)	4; 25; 35; 45; 75	0-4	21,1
		4 – 25	18,3
		25 – 45	15,7
		45 – 73	13,9
		78 – 100	12,6
		0 – 100	<15,7>
Удельная электро- проводность (λ , мСсм ⁻¹)	25; 45; 75	0 – 25	42
		26-45	37
		46-75	33
		76 – 100	28
Коэффициент Самодиффузии (D , см ² с ⁻¹)	25	2-25	21
		25-87	17
Время релаксации (τ , с)	25	0-25	21
		25-93	15

Таблица 2

Приведенные температурные градиенты ТЗ I-типа

A	$t_0 - t$, °C	A_{cp}	δ (% °C ⁻¹)
η	0 - 100	1,0	-1,5
τ	0 - 94	15	-1,6
D	2 - 87	42	1,7
λ	0 - 100	0,4	2,0

Анаморфозы аппроксимаций (3) ТЗ ρ , v , C_p , γ имели экстремумы в t_0 4 (ρ), 35 (C_p), 45 (γ), 5°С (v), как и их аппроксимации (1) [17]. Кроме того, на аппроксимации ТЗ C_p обнаружился излом в точках 25, 45, 75°С. Точка 25°С проявилась и в аппроксимации функцией (3) ТЗ σ (Рис 2).

Приведенные температурные градиенты ТЗ II-типа

A	$t_3, ^\circ\text{C}$	$\delta (\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	
		0 – t_3	t_3 – 100
ρ	4 (max)	0,003	-0,042
σ	25 (излом)	-0,22	-0,24
C_p	35 (min)	-0,026	0,014
γ	45 (min)	-0,32	0,18
V	75 (max)	0,13	-0,032

Аппроксимации (2) ТЗ D , λ , τ и η заметно отклонялись от линейных и были параллельны для D и λ , а также для τ и η в диапазоне 0-100 $^\circ\text{C}$ (Рис 1). Величины $E_{\text{эф}}$ для этих свойств были близкими в соответствующих температурных интервалах. Отметим, что наши оценки $E_{\text{эф}}$ для разных интервалов хорошо согласуются с энергиями активации, приведенными в [15]: для η – 23(0 $^\circ\text{C}$), 20 (5 $^\circ\text{C}$), 18 (20 $^\circ\text{C}$), 14 (50 $^\circ\text{C}$), 12 (100 $^\circ\text{C}$) и D – 19 (1,1 – 55 $^\circ\text{C}$) кДж/моль. Полученная нами средняя величина $E_{\text{эф}}$ для C_p (1,85 кДж/моль) практически совпадает с энтальпией реакции обратимой диссоциации «мерцающего кластера» C_p (1,84 кДж/моль) [13]. Минимальные значения $E_{\text{эф}}$ для C_p (0,6-0,8 кДж/моль) можно сравнить с энергией активации реакции ассоциирования глюкозы в воде, равной 0,5 кДж/моль в интервале 20-25 $^\circ\text{C}$ и 0,1 кДж/моль в интервале 25-35 $^\circ\text{C}$ [18].

3. ОБСУЖДЕНИЕ

Отнесение точки 25 $^\circ\text{C}$ к T_3 подтверждается следующими данными. В работе [19] установлено, что ТЗ электропроводности минерализованной воды имеет выраженный максимум при 25 $^\circ\text{C}$. Точка 25 $^\circ\text{C}$ выявляется и на кривых ТЗ функций радиального распределения молекул воды, полученных с помощью рентгеновского анализа [20]. Аномальная зависимость сдвиговой вязкости от давления в районе 1 атм. имеет минимум при температурах ниже 30 $^\circ\text{C}$ [15]. В районе 25 $^\circ\text{C}$ ТЗ оптической активности водных растворов глюкозы имеют излом [18]. Эти данные и проявление точки 25 $^\circ\text{C}$ практически на всех анаморфозах позволяет отнести ее к универсальной T_3 , в которой происходит перестройка спиральных кластеров воды [16] по механизму II-типа. Учитывая наличие асимметрии в НВ тетраэдрических цепочек, можно предположить, что в точке 25 $^\circ\text{C}$ происходит фазовый переход между двумя состояниями воды, различающимися степенью спиральности тетраэдрической сетки НВ.

Параллельность аппроксимаций ТЗ D , λ , τ и η указывает на то, что механизм перестройки структуры воды, отвечающий за форму ТЗ этих свойств одинаков и относится к I-типу. Изменения величин δ и $E_{эф}$ в ряду свойств воды коррелируют между собой. Причем $|\delta|$ для параллельных аппроксимаций ТЗ I-типа в Таблице 2 близки друг к другу и более чем на порядок превышают значения $|\delta|$ в Таблице 3. Этот результат согласуется с предположением о различии термодинамических механизмов аномалий воды I- и II-типа.

Различия величин $T_{Э}$ и $E_{эф}$ у разных свойств воды, очевидно, обусловлены изменениями энергетики и природы молекулярных движений, лимитирующих механизм перестройки структуры. Для выяснения данной природы следует сопоставить величины $E_{эф}$ с известными энергиями вращательно-колебательных движений в молекулярной и надмолекулярной структуре воды. Структурная перестройка I-типа включает разрыв НВ и этот процесс сопряжен с возмущением колебательного состояния О-Н группы молекулы [21]. Действительно, величины $E_{эф}$ для D , λ , τ_D и η оказываются одного порядка с E_H и сопоставимы с квантами колебательной энергии ($h\nu$). Их величины составляют: ~ 8 (либрационные), ~ 18 (деформационные) и ~ 44 (валентные колебания) кДж/моль [22].

Вероятность заселения колебательных уровней в термодинамически равновесном состоянии воды определяется экспонентой Больцмана – $\exp(-h\nu/RT)$. Данная экспонента, лимитируя скорость разрыва НВ, будет определять и вероятность образования и концентрацию виртуально свободных молекул воды [17], отвечающих за ее подвижность. Таким путем в ТЗ D , λ , τ и η появляется экспоненциальная составляющая.

Снижение величин $E_{эф}$ D , λ , τ и η с ростом $T_{Э}$ можно связать с суммированием вкладов механизмов перестройки II-типа в механизм I-типа. Об этом говорит, в частности, близость величины $E_{эф} \gamma$ в интервале 0-45°C к значению $E_{эф} \eta$ в интервале 45-75°C. Данная корреляция обусловлена тем, что сжимаемость или модуль упругости воды пропорционален длине НВ и зависит от динамики О-Н группы. Аналогичным образом чувствительность термодинамики поверхностного натяжения к механизму перестройки I-типа объясняет повышение $E_{эф}$ для σ . Возрастание величины $E_{эф}$ и δ в случае λ можно объяснить тем, что механизм перестройки структуры воды I-типа включает наряду с разрывом НВ еще реакцию диссоциации воды на H^+ и OH^- , энергия активации которой велика ~ 54 кДж/моль [15].

Величины $E_{эф}$ ρ , V и C_p сравнимы с энергией «теплового кванта» kT и поэтому можно полагать, что в основе механизма перестроек II-типа доминирует кооперативная динамика надмолекулярных структур воды. Кооперативные движения молекул воды в мерцающих кластерах отвечают, например, за конфигурационную составляющую теплоемкости воды [15]. Термодинамика перестроек такого типа будет определяться кинетикой вращательно-трансляционных движений и переориентаций спин-изомеров

молекул воды [3,7]. Обозначим кванты энергии этих движений $h\Omega$ и определим их природу и диапазон.

Маятниковые колебания молекул воды с амплитудой $\sim 20-30^\circ$ имеют энергию 0,18-1,0 кДж/моль [8]. Асимметрия НВ обуславливает разницу в энергии колебаний О-Н групп в пределах 0,6-1,8 кДж/моль [21]. Энергия активации ассоциирования глюкозы в воде составляет 0,1-0,5 кДж/моль [18], энтальпия диссоциации мерцающего кластера равна $-1,84$ кДж/моль [13]. Спектр энергий когерентных электромагнитных колебаний в кластерах, а также вращательных и «тепловых квантов», инициирующих структурные перестройки воды, лежит в диапазоне 2,3-2,7 кДж/моль [6,16]. Вероятность возбуждения указанных движений будет пропорциональна экспоненте Больцмана $\exp(-h\Omega/RT)$. Соответственно, варьирование T_Ω можно связать с изменением природы Ω в ряду физических свойств воды. Каждой T_Ω будет отвечать своя резонансная Ω , лимитирующая механизм перестройки II-типа.

Таким образом, полученные нами величины $E_{\text{эф}}$ для C_p (0,6-3,1 кДж/моль) и ρ (1,3 кДж/моль) позволяют связать механизм перестройки II-типа, отвечающий за аномалии этих свойств воды, с кооперативными вращательно-трансляционными и ориентационными движениями молекул в сетчатой структуре воды. Увеличение $E_{\text{эф}}$ в случае V (4,4 кДж/моль) можно объяснить аналогично случаю с γ , то есть вкладом в механизм перестройки II-типа механизма I-типа. О родстве механизмов аномалий γ и V свидетельствует корреляция их значений δ . Логарифмируя, а затем, дифференцируя по температуре известную формулу $v^2 = \gamma/\rho$, получим для модулей δ соотношение:

$$|\delta_\gamma| \sim 2|\delta_v| + |\delta_\rho|,$$

которое в интервале $0-45^\circ\text{C}$ выполняется с точностью $\sim 7\%$.

4. ВЫВОДЫ

Математический и термодинамический анализ температурных зависимостей свойств воды в диапазоне $0-100^\circ\text{C}$ позволил для каждой зависимости определить средний температурный градиент и энергию активации молекулярного движения, доминирующего в перестройке структуры воды. Сравнив энергии активации с энергией водородной связи и энергиями собственных и кооперативных движений молекул воды в кластерах, подразделили термодинамику аномалий на два условных типа. Реакция разрыва водородной связи лимитирует в основном термодинамику первого типа, отвечающую за аномалии динамической вязкости, самодиффузии, релаксации и электропроводности воды. Кооперативные вращательные движения и резонансные эффекты в кластерах воды, очевидно, лежат в основе термодинамики второго типа, которая определяет механизм дифференциации экстремумов температурных зависимостей плотности, адиабатической теплоемкости, сжимаемости, поверхностного натяжения и скорости звука. Ко второму типу

отнесли термодинамика спиральных тетраэдрических кластеров. С учетом известных данных предположили, что зависимость степени спиральности сетчатой структуры водородных связей от температуры имеет экстремум при $\sim 25^{\circ}\text{C}$.

Автор благодарит профессора А.В.Пуховского за интерес к работе и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров С.Д., Мосягина И.В. Кластерная структура воды (обзор) // Препринт ФИАН. -М.: 2011; http://preprints.lebedev.ru/wp-content/uploads/2011/12/35_11_pr.pdf
2. Холманский А.С. Хиральность и квантовые эффекты как факторы морфогенеза // Математическая морфология. - Т. 9. -Вып. 4. - 2010. - URL: <http://www.smolensk.ru/user/sgma/MMORPH/N-28-html/kholmanskiy-2/kholmanskiy-2.htm>
3. Дайсон Ф., Монролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. -М.: 1973
4. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. - М.: 1987. -272 с.
5. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. О пространственной сетке водородных связей в жидкостях и растворах // Журнал структурной химии. -2006. -Т.47. Приложение. S154-S161.
6. Pershin S.M. Coincidence of Rotational Energy of H₂O Ortho-Para Molecules and Translation Energy near Specific Temperatures in Water and Ice // Phys. of Wave Phenomena. -2008, V.16. -P. 15-25
7. Захаров С.Д. Орто/пара спин-изомерия молекул H₂O как ведущий фактор формирования в воде двух структурных мотивов // <http://www.biophys.ru/archive/h2o-00025.pdf>
8. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды // Там же. -2006.- Т. 47. Приложение. -С. 5–35
9. Huang C., Wikfeldt K.T., Tokushima T., et al., The inhomogeneous structure of water at ambient conditions // PNAS, -2009.-V.106, -P.15214–15218; <http://www.biophys.ru/archive/h2o-00015.pdf>
10. Pettersson L. Water - Structure and origin of its anomalous properties. -2014. // <http://agenda.albanova.se/conferenceDisplay.py?confId=4403>
11. Nilsson A., Pettersson L. G. M., Perspective on the Structure of Liquid Water // Chem. Phys. -2011. -V. 389. -P. 1-34.
12. Mallamace F, Branca C., Broccio M., et al. The anomalous behavior of the density of water in the range $30\text{ K} < T < 373\text{ K}$. // Proc Natl Acad Sci USA. -2007. -V. 104. -P.18387–18391.
13. Braibanti A., Fiscaro E., Ghiozzi A., Compari C., et al. Isobaric heat capacity and structure of water and heavy water in the liquid state // Thermochemica Acta. -1996. -V.286. -P.51-66
14. Weast R.C. (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 565th, CRC, Cleveland. -1976, p. D-158
15. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат. -1975. – 280 с.

16. Shimkevich A., Shimkevich I. On Water Density Fluctuations with Helices of Hydrogen Bonds // Advances in Condensed Matter Physics. -2011, -Article ID 871231, 5 pages; <http://dx.doi.org/10.1155/2011/871231>
17. Холманский А.С. Кинетический фактор экстремальности температурных зависимостей свойств воды // Альтернативная энергетика и экология. -2014. -№6. -С.66-74
18. Холманский А.С., Стребков Д.С. Зависимость оптической активности растворов сахаров от температуры // Доклады РАСХН. -2007. -№5. -С.57-60.
19. Сычева Е.В., Манаков Н.А. / http://conference.osu.ru/assets/files/conf_reports/conf10/493.doc
20. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. -М.: Наука. -1973. -208 с.
21. Ефимов Ю.Я. Асимметрия молекул H₂O в жидкой фазе и ее следствия // Журнал структурной химии. -2001. -Т.42 (6). -С.1122-1132
22. Agmon N. Tetrahedral displacement: The molecular mechanism behind the Debye relaxation in water. J. Phys. Chem. -1996. -V.100. -P.1072–1080. <http://www.fh.huji.ac.il/~agmon/Fullpaper/jp9516295.pdf>