

Супранадмолекулярные комплексы воды

Смирнов А.Н. (1,2), Лапшин В.Б. (2), Балышев А.В. (2,3), Лебедев И.М. (2),
Сыроешкин А.В. (antonvs@mail333.com)(2,3)

(1) - Институт физико-технических проблем, (2) – Государственный океанографический институт, (3) –
Российский университет дружбы народов

Обнаружены супранадмолекулярные (СНМ) комплексы упорядоченной воды с размерами от 10 до 100 мкм, чередующиеся с менее упорядоченными участками. Применение лазерной интерферометрии позволило визуализировать динамику образования, осцилляции и движения СНМ комплексов. Показано, что, несмотря на время релаксации около 1-2 секунд, СНМ комплексы остаются ориентированными по направлению верх-низ. Размеры и пространственное расположение СНМ комплексов различны для легкой и тяжелой воды, а также зависят от состава водных растворов. Показано, что при смешении этанола с водой или тяжелой воды с H_2O , спирт (или D_2O) заполняет сначала участки неупорядоченной воды, а затем реагирует с СНМ комплексами. Обсуждаются условия термодинамической и кинетической стабилизации СНМ комплексов

Введение

Жидкая вода имеет очень сложную структуру, и многие ее особенности до сих пор не нашли четкого объяснения [1]. Для воды характерна ярко выраженная способность к самоорганизации вследствие образования водородных связей [2, 3]. Первичными структурами могут являться димеры, тримеры, ..., олигомеры, из которых в дальнейшем образуются циклические структуры в основном пяти- и шестичленные, которые далее формируют различные пространственные многогранники. Наиболее привлекательными являются многогранники, имеющие ось симметрии пятого порядка (додекаэдр и икосаэдр), так как это объясняет многие свойства воды, например, ее текучесть, способность образовывать газовые гидраты и др. Из этих структурных элементов в дальнейшем могут образовываться длинные цепи и пространственные структуры, заполняющие весь объем. Структура жидкой воды была предметом обширных исследований [4-10]. Предложенные различные теории и структурные модели воды обладают тем недостатком, что, с одной стороны, удовлетворительно объясняют только часть наблюдаемых явлений, с другой, - часто противоречат одна другой. Имеющихся в настоящее время экспериментальных данных недостаточно, чтобы разрешить эти противоречия. Применявшиеся ранее теоретические и экспериментальные методы исследования не позволяют детально выяснить сложную структуру воды. Поэтому актуальной является разработка новых подходов и экспериментальной аппаратуры для снятия противоречий. Изучение структуры воды в XX столетии породило множество концепций, для большинства которых признаются наличие упорядоченных доменов в воде. Эти теории (структурных дефектов Самойлова, структур Бернара-Фалуера, «гидратов» Полинга, мерцающих кластеров Франка и Вена и многие другие) интенсивно дискутировались в целом ряде монографий [4-6]. Как итог этих дискуссий можно отметить, что, с одной стороны: 1) достоверно экспериментально в воде не обнаружено дальнего порядка, 2) время жизни кластеров оценивается не более 10^{-10} - 10^{-9} сек.; и 3) есть основания полагать о наличии кооперативных процессов в воде, связанных с перемещением ориентационных L и D дефектов Бьерумма [7]. Методы рассеяния рентгеновского излучения или нейтронов [11, 12] не подтверждают образования упорядоченных структур с размерами больше десятков ангстрем, что не согласуется с данными по гистерезисным температурным аномалиям показателя преломления воды [13] или аномальным рассеянием света в водных растворах органических соединений [14]. Кластеры воды теоретически рассчитывается обычно только для десятков молекул, или вблизи межфазной границы [4, 13, 15]. Однако для воды очень существенна ярко выраженная способность к самоорганизации вследствие образования водородных связей и кооперативных эффектов. Многие свойства воды, например, ее текучесть, способность образовывать газовые гидраты, предполагают образование протяженных упорядоченных структур (см., например, континуальную модель воды [16]). Данные по акустической эмиссии из водных растворов в области от 500 Гц до 2,5 кГц предполагают источник генерации звуковых волн с линейными размерами на много порядков большими, чем молекулярные кластеры [17]. Нами было обнаружено в предыдущей работе (А.Н. Смирнов и др., «Исследовано в России», 2004), что в воде движение частиц гидрофильных суспензий, отличается от любых видов конвекции высокой степенью упорядоченности и анизотропностью и быстро восстанавливается после любых

гидродинамических возмущений. Это указывало на то, что структуры, образованные упорядоченными гигантскими СНМ комплексами воды выполняют роль направляющих, вдоль которых движутся дисперсные частицы. Для выявления этих структур, которые должны отличаться от «объемной» воды коэффициентом преломления света, мы в настоящей работе применили метод лазерной интерферометрии, особенность которой заключалась в использовании амплитудно-фазовой модуляции расширенного лазерного пучка при прохождении через слой воды. Этот метод действительно позволил обнаружить ориентированные вдоль нормали к поверхности воды супранадмолекулярные (СНМ) комплексы

Экспериментальная часть

Используемый метод лазерной интерферометрии состоял в следующем. Луч от гелий-неонового лазера (ЛГН-208А, мощность - 1,9-мВт, диаметр пучка лазерного излучения на расстоянии 40 мм ~0,6 мм, линейное отклонение пучка относительно геометрической оси посадочных мест излучателя – 0,06 мм) пропускали через систему линз (x40), на определенном расстоянии от которого располагали кювету с исследуемым раствором. Оптическую картину проецировали на экран размером 30х60 (см), так чтобы проекция кюветы занимала всю ширину экрана. Для документирования визуальных наблюдений динамики движения частиц дисперсной фазы использовали цифровую камеру TwinkleCam Pro (сенсор – CMOS, 640*480 пикселей, насыщенность цвета 24 битов, 16, 7 млн. RGB true color) или видеокамеру Sony Handycam Video 8 (CCD-TR401E PAL). Записи видеокамеры в дальнейшем оцифровывали в формате avi или mpeg4. (Результаты настоящей работы не зависели от способа видеозаписи.) Представленные в работе результаты сделаны с использованием стандартной 1-см кварцевой флуорометрической кюветы, в которую вносили 3 мл раствора. Полученные результаты не зависели от использования 1-см кварцевой кюветы или 2-см стеклянной кюветы для фотоколориметрии. Отдельные кадры видеозаписи получали остановкой фильма в программе «Arcsoft Videoimpression 1,6» в заданный момент времени. Обычная частота развертки - 15 кадров в секунду. Кадры запоминали, пользуясь указанной программой, в формате jpeg. Оптическое увеличение на лазерной установке оптимальным. Далее, если это необходимо, проводили компьютерную обработку изображения (аналогичную увеличению и проявлению фотоснимка) по методике, указанной ниже.

Компьютерная обработка цифровых кадров видеозаписи. JPEG-файл обрабатывали с помощью программы Adobe Photoshop (6 или 7 версии) по следующему алгоритму. Заданный (по программной линейке) участок изображения копировали. Далее увеличивали в 10-15 раз с сохранением пропорций и бикубическим масштабированием. Изображение делали черно-белым. Для лучшей визуализации изображения при печати использовали изменения только яркости и контрастности. Все рисунки сориентированы так, что верх и низ рисунка соответствует верхней и нижней части исследуемого раствора.

Численное и массовое распределение частиц по размерам (размерные спектры) суспензии определяли с помощью лазерного малоуглового измерителя дисперсности (particle sizer) Malvern 3600 Ес как описано в работе [18].

Реактивы. Использовали дистиллированную пирогенную воду, очищенную на системе MilliQ (Academica). После очистки воду использовали для исследования не ранее, чем через сутки. Воду и этанол квалификации х.ч. перед использованием фильтровали через ядерные фильтры (ИЯФ, Дубна) с диаметром пор 0,2 мкм. Препарат латексных 6-мкм шариков для флуоцитометрии был получен от фирмы «IDC». 99,9 % тяжелая вода соответствовала ТУ 95-1893-89.

Результаты

Визуализация супранадмолекулярных комплексов воды.

Для визуализации СНМ комплексов мы использовали модификацию лазерного метода наблюдения, описанного выше. Присутствие в воде СНМ комплексов вызывает амплитудно-фазовую модуляцию лазерного излучения. При просмотре при большом увеличении небольшого фрагмента воды с поверхностью 2х2 мм отчетливо видно закономерное чередование светлых и темных участков (рис. 1). Светлые области имеют шарообразную структуру и соединены серыми перетяжками (рис. 2), образуя непрерывную сеть сложноорганизованных фибрилл. Общая ориентация изогнутых нитей из шарообразных комплексов направлена по нормали к поверхности воды, что хорошо иллюстрирует поворот изображения на 90° (два кадра верхнего ряда на рис. 2). Нити из СНМ комплексов во многих положениях соединяются между собой поперечными мостиками, образуя сплошную пространственную сеть. Размеры отдельного СНМ комплекса составляют 30 – 80 мкм, что следует из рис. 1 и 2. При исследовании воды в 1-см кювете разумеется происходит наложение эффектов амплитудно-фазовой модуляции на различных слоях образца, однако особенности обработки изображения таковы, что

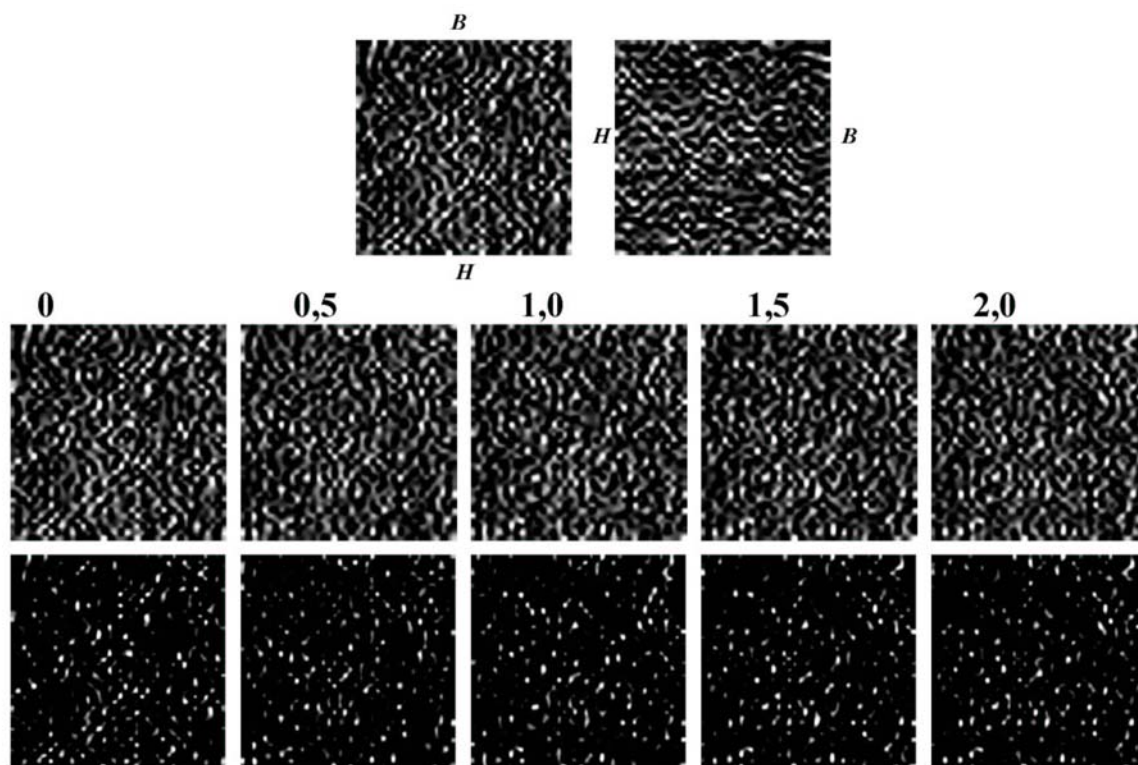


Рис. 1. Пространственная структура и динамика супрамолекулярных комплексов воды. Представлены визуализации СНМ комплексов в бидистиллированной воде. Каждый отдельный рисунок соответствует площади сечения воды 2х2 мм (1-см кубета). Верхний ряд рисунков: одно и то же изображение при повороте на 90°. «В» и «Н» - обозначают верх и низ кубеты, соответственно. Средний ряд: изменение расположения СНМ комплексов во времени. Над каждым кадром цифровой видеосъемки указано время в секундах. Нижний ряд, идентичный среднему, получен изменением яркости и контрастности.

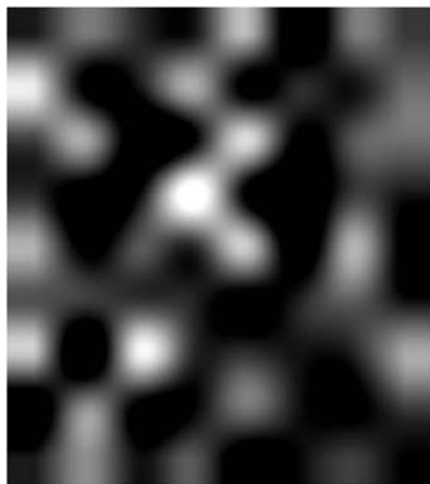


Рис. 2. Пространственное расположение СНМ комплексов воды. Представлено увеличенное изображение 1/5 площади первого кадра из среднего ряда рис. 1 (правый верхний угол). Верхняя (горизонтальная) сторона изображения соответствует 400 мкм.

опциями «яркость»/«контрастность» можно мнемонически выделить отдельно очень тонкий слой и сделать как бы срез в толще воды, как то показано для второго и третьего ряда на рис. 1.

Пространственное расположение относительно друг друга СНМ комплексов имеет ярко выраженную динамику. Появление-исчезновение новых СНМ комплексов или их перемещение легко фиксируется цифровой видеосъемкой. Часть видеозаписи при раскадровке через 0,5 секунды представлена во втором и третьем ряду рис. 1. Как следует из этого видеоряда, динамика появления-исчезновения СНМ комплексов имеет секундную кинетику, то есть время релаксации 30-80 мкм СНМ комплекса составляет не менее 0,5 секунды. Кинетика осцилляции СНМ комплексов зависит от температуры, присутствия растворенных веществ или наличия в растворе радиоактивных соединений.

Более светлые участки воды действительно являются СНМ комплексами, то есть имеют более

упорядоченную структуру, вероятно с более плотной упаковкой, что подтверждается исследованием прохождения затопленной струи через бидистиллированную воду (рис. 3). На этом рисунке хорошо видна струя толщиной около 400 мкм и зазоры между ней и окружающей водой толщиной 100-200 мкм. Края зазоров изрезанные, причем выемки и выступы краев имеют размер 50-100 мкм. Зазоры намного более темные, чем окружающая вода или струя. Ясно, что между струей и окружающей водою возникает промежуточный слой. На фотографии отчетливо видно, как струя ударяет в сферическое образование (СНМ комплекс), который

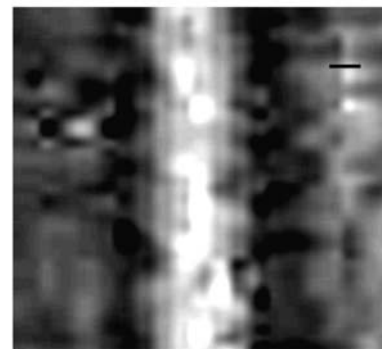


Рис. 3. Вид затопленной бидистиллированной воде струи 1 мМ раствора фенолового красного (pH ~ 7.8). Метка черного цвета соответствует 100 мкм. В 1-см кубету с 3 мл воды впрыскивали аликвоту (50 мкл) раствора фенолового красного с помощью автоматической микропипетки на 250 мкл. Использовали наконечники с фаской на 250-мкл фирмы «QSP».

оставляет вмятину на ее поверхности и получает импульс по нормали к поверхности струи.

Как будет показано ниже (рис. 9), наблюдаемые оптические неоднородности в водном растворе можно зарегистрировать и с помощью фирменного прибора на основе малоуглового измерителя дисперсности. Пространственное расположение СНМ комплексов и их организация зависит от химического состава воды. На рис. 4 представлены кадры с изображением структуры компоновки СНМ

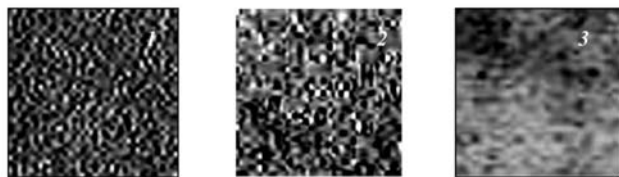


Рис. 4. СНМ комплексы в различных водных растворах. 1 – дистиллированная вода, 2 – препарат природной минеральной воды «Боржом», 3 – 70% спиртовая настойка.

комплексов в дистиллированной воде (1), многокомпонентном солевом растворе (2) и 70% спиртовом растворе (3). В препарате природной минеральной воды хорошо видна более выраженная архитектура СНМ комплексов, чередующихся с пластинчатыми участками и «пустотами». В спиртовом растворе прежней четкой организации СНМ комплексов не прослеживается – картина размыта, светлые участки не имеют четко

выраженных краев и как бы разрыхлены. Последнее наблюдение очень хорошо согласуется с потерей кооперативности при гетерогенной конвекции, описанной в предыдущей статье (Смирнов А.Н. и др., 2004) в 70% растворе этанола. Это соответствует и влиянию температуры.

Размеры СНМ комплексов различны у легкой и тяжелой воды. На кадрах мгновенного распределения это проявляется после приготовления смеси 50% H_2O и D_2O . На рис. 5, А стрелками отмечены СНМ комплексы с линейными размерами 150 и 40 мкм, возникающие после трехминутного механического перемешивания указанной смеси. Образование более крупных СНМ комплексов, то есть способность к большей кластеризации, при наличии молекул D_2O и HOD согласуется с целым рядом параметров, указывающих на большую инерционность систем, содержащих в молекуле воды дейтерий вместо протия. Так для льда D_2O по сравнению со льдом легкой воды: время релаксации в 1,5 раза выше, а подвижность меньше на порядок [5]. Более крупные размеры СНМ комплексов, содержащих дейтерий, объясняются и разницей молярных объемов легкой и тяжелой воды, различающихся на 0,6 % (Физические величины. Справочник. – М.: Энергоатомиздат. – 1991.). Именно на эту величину различаются кажущиеся радиусы 6-мкм латексных частиц при их суспендировании в легкой и тяжелой воде (рис. 5, В).

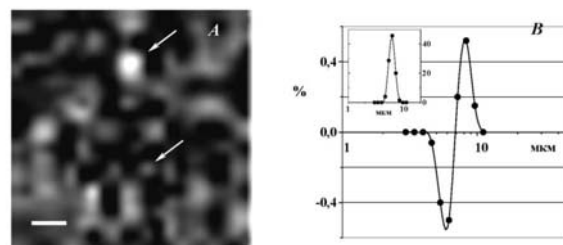


Рис. 5. СНМ комплексы легкой и тяжелой воды. А – 50% смесь легкой и тяжелой воды. Метка белого цвета соответствует 150 мкм. Стрелками указаны крупные и мелкие СНМ комплексы. В – Разностный объемный спектр 6-мкм латексных шариков, суспендированных в легкой и тяжелой воде. На вставке показан исходный объемный спектр латексных шариков в легкой воде.

Как следует из рисунков 4 и 5 компоновка СНМ комплексов, вид их чередования с участками неупорядоченной воды зависит от химического состава водного раствора. С учетом данных о секундном времени релаксации СНМ комплексов (рис. 1) следует ожидать длительной (от секунд – до десятков секунд) перестройки пространственной сети и перестройки супрамолекулярных комплексов при смешении воды и этанола, или легкой и тяжелой воды.

Динамика смешения жидкостей.

Водно-спиртовым растворам посвящено много исследований (см., например [14, 19]). Однако подавляющее большинство этих работ рассматривает уже сформировавшийся раствор. В настоящей работе мы провели цифровую видеозапись событий смешения этанола и воды с помощью лазерной интерферометрии. Покадровое изображение этого процесса приведено на рис. 5. Аликвоту этанола вносили в воду в виде капли, без резкого впрыска, что отражается на кадре «0,5». События, развивающиеся при смешении, можно разделить, как минимум, на три стадии. Первая стадия – гидродинамическое смешение растворов, которое обеспечивается в течении первых двух секунд и заканчивается образованием максимально опалесцирующей среды (на видеоряде – кадр 2 секунды). Далее по 19 секунду мутное изображение преобразуется в сеть ярких фибрилл, разделенных затемненными участками. Это – вторая стадия с длительностью 17 секунд. На третьей стадии фибриллы медленно рассасываются и полностью видимо исчезают по истечении 50-70 секунд (сравни кадры «65» и «180»). Следует особо подчеркнуть, что если на стадии рассасывания сети фибрилл (например, на 75 секунде от начала процесса) взмутить раствор трехкратным перемешиванием палочкой весь описанный процесс повторится заново, но вторая и третья стадии будут менее длительными. Это явление могло бы

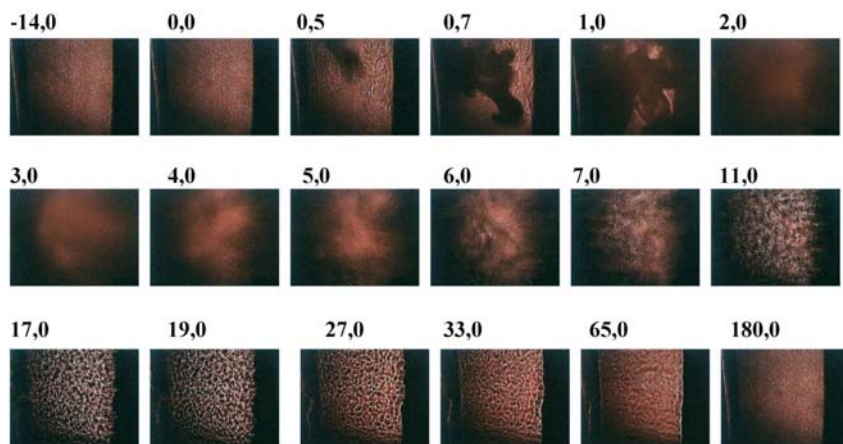


Рис. 6. Визуализация процесса образования раствора воды и этанола. Непрерывная цифровая видеосъемка, начало - до внесения аликвоты этанола. В 3 мл воды, помещенной в 1-см кювету, вносили каплю объемом 0,5 мл этанола. Над каждым кадром указано время в секундах. За нулевой момент времени выбран последний кадр, невозмущенной воды перед появлением эффектов смешения этанола с водой.

ассоциаты с образованием промежуточных зон, выглядящих более темными, как и на рис. 5–3 (рис. 7, 2). Формирование сети фибрилл (кадр «19», рис. 6) сопровождается их утолщением, разрыхлением и образованием внутренних «лакун» (рис. 7, 3). Этап помутнения является экзотермическим, а формирование разрыхленных фибрилл – эндотермическим (рис. 7, 4). Такая термохимическая кинетика согласуется со схемой процесса, включающей следующие процессы:

1) Образование водно-спиртового раствора (концентрация – C_1) в неупорядоченной воде, сопровождается выделением энергии и объединением СНМ комплексов в фибриллы.

2) Внедрение этанола в СНМ-комплексы до концентрации C_2 , что требует затрат энергии на разрушение и перестройку структуры СНМ комплексов.

Обозначим расчетную конечную концентрацию добавленного этанола как C_{ad} . Тогда повторение процесса, представленного на видеоряде (рис. 6), возможно при повторном перемешивании раствора даже после 65 секунды, если $C_1 > C_{ad} > C_2$. Рисунок 8 иллюстрирует строение сети фибрилл на стадии их максимального развития при двух увеличениях. На рис. 8, А хорошо виден

быть объяснено на основе взаимодействия этанола с двумя типами фаз воды, находящейся в составе СНМ комплексов и в неупорядоченных зонах, характеристические времена диффузии спирта в воде много меньше времени релаксации СНМ кластеров, что приведет на первом этапе к образованию водно-спиртового раствора, а на втором к внедрению этанола в состав СНМ комплексов.

Действительно, СНМ комплексы (рис. 7, 1) при добавлении этанола к окончанию стадии полного помутнения (кадр «2», рис. 6) организуются в

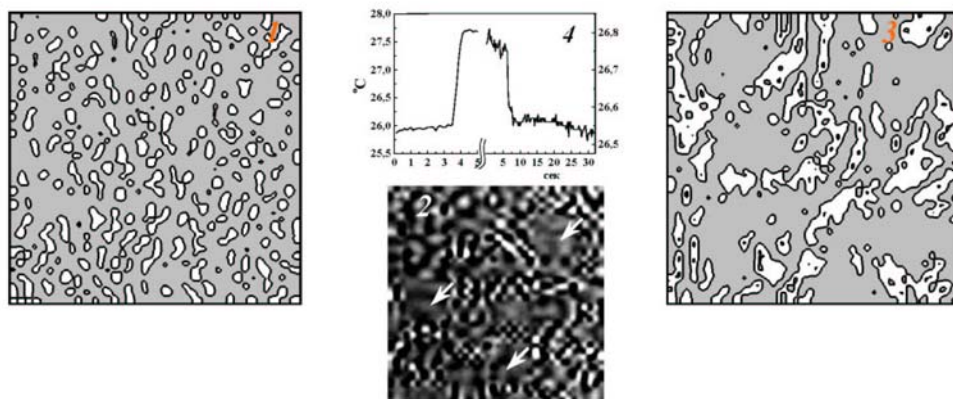


Рис. 7. Стадии смешения этанола и воды. 1 – СНМ комплексы воды до добавления спирта (изображение получено из кадра «0» на рис. 6). 2 – Упаковка СНМ комплексов воды при максимальном помутнении смеси (изображение получено из кадра «2,0» на рис. 6). Стрелками указаны «размытые» области (сравните рис. 4-2 и 4-3). 3 – Разрыхление ассоциатов СНМ комплексов на стадии образования фибриллярных структур (изображение получено из кадра «19» на рис. 6, см. также рис. 4). Участок (соответствующий площади воды 2x2 мм) кадра цифровой видеосъемки смешения этанола с водой (рис. 6) копировали и увеличивали, как описано в разделе «Экспериментальная часть». Далее для 1 и 3 изображения использовали отброс стилизации «вывести контур» (условный уровень - 129) в программе Adobe Photoshop. Участки, относящиеся к неупорядоченному водно-спиртовому раствору, закрашивали серым цветом. Для изображения 2 использованы только отброс «яркость» и «контрастность». 4 – Термохимическая кинетика смешения этанола и воды. Регистрацию температуры осуществляли с помощью безынерционного термодатчика (постоянная времени – менее 50 мсек.), покрытого защитным полимерным покрытием, соединенного с АЦП конструкции д.т.н. В.Д. Бунина (НИЦ ТБП Минздрава РФ, г. Серпухов). Регистрацию сигнала с АЦП проводили с помощью персонального компьютера с программным обеспечением В.Д. Бунина.

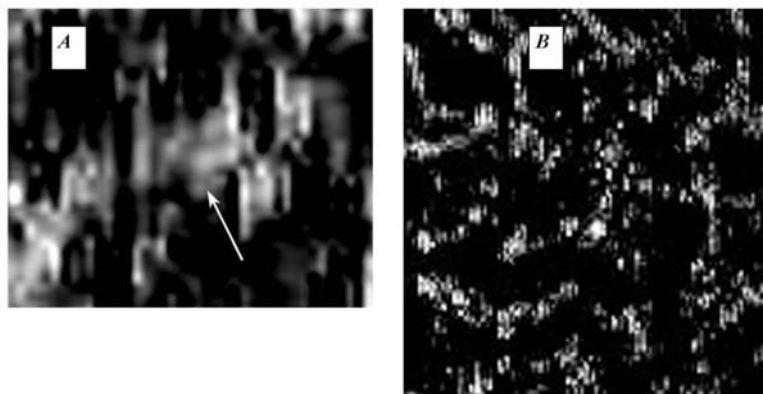


Рис. 8. Ассоциаты СНМ комплексов при смешении спирта с водой. Изображения А и В получены из кадра «17» на рис. 6, с размером по горизонтали 1,4 мм и 7,5 мм.

ассоциат из семи шарообразных СНМ комплексов, размерами более 200 мкм.

Разные концентрации C_1 и C_2 этанола в различных фазах обеспечивают большее различие в показателях преломления СНМ комплексов и неупорядоченного раствора. Это различие позволяет получить размерные спектры СНМ комплексов (на стадии рассасывания сети фибрилл – рис. 6) подобно классическим измерениям размерных спектров частиц взвешенного вещества [18, 21]. Данные по размерным спектрам – численному и объемному распределению – показаны на рис. 9. Видно, что максимум размерных спектров – около 40 мкм, но СНМ комплексы со значимой численной и массовой долей можно обнаружить при казуальном исследовании от 15 до 120 мкм (рис. 9, А). Близкие по форме кривые численного и объемного распределений указывают на то, что поверхность, в которую вписывается СНМ комплекс, близка к сферической. При механическом перемешивании такого гетерогенного раствора (рис. 9, на вставке) максимум численного распределения смещается до 15 мкм, а объемного увеличивается до 50 мкм, при этом значительно увеличивается ширина спектров (можно обнаружить частицы от 1 до 120 мкм). Увеличение максимума объемного распределения и ширины спектра подтверждает изложенные выше предположения о разбухании и разрыхлении СНМ комплексов при внедрении в них этанола. Диспергирование видимых при лазерной малоугловой дифракции СНМ комплексов вплоть до 1 мкм отражает путь получения истинного водно-спиртового раствора, в котором $C_1 = C_{ad} = C_2$. Необходимо отметить сохранение устойчивости СНМ комплексов на стадии рассасывания фибрилл: СНМ комплексы продолжают существовать десятки секунд при отсутствии механического перемешивания.

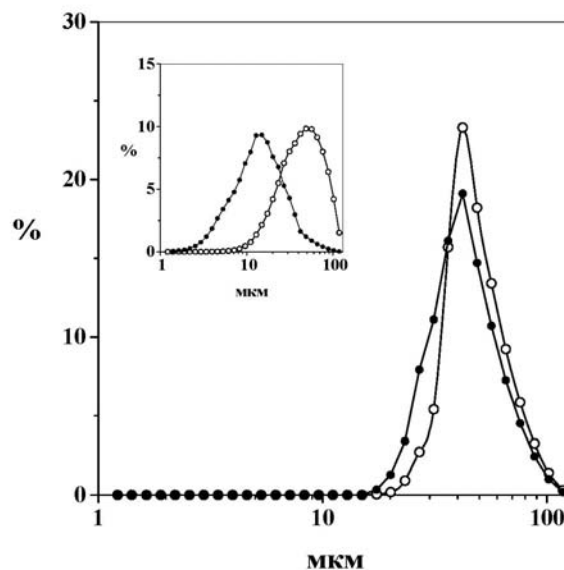


Рис. 9. Размерные спектры СНМ комплексов: объемное (открытые кружки) и численное (черные кружки) распределения. В кювету лазерного малоуглового измерителя дисперсности (particle sizer) Malvern 3600 Ес вносили 10 мл бидистиллированной воды. В качестве фона использовали пустую кювету или кювету с водой. В воду добавляли этанол в количестве 1 мл аналогично с процессом, представленным на рис. 7. Через 30-60 секунд (на стадии рассасывания фибриллярных структур) после внесения аликвоты считывали размерные спектры. Далее включали магнитную мешалку прибора (условные единицы скорости перемешивания – 3) и через 3-5 секунд перемешивания снова считывали размерные спектры СНМ комплексов, что показано на вставке.

Следует особо подчеркнуть, что события, связанные с трехстадийным взаимодействием этанола и воды, заключающиеся в последовательном проникновении спирта в фазы неупорядоченной воды и СНМ комплексов, не обусловлены спецификой смешения именно этанола с водой. Такую же последовательность событий можно наблюдать и при смешении тяжелой и легкой воды. Этот процесс отличается более быстрой кинетикой. Аликвоту D_2O этанола вносили в легкую воду в виде капли, без резкого впрыска. События, развивающиеся при смешении можно разделить, как и для смешения этанола с водой, на три стадии. Первая стадия – гидродинамическое смешение растворов, которое обеспечивается в течении первых двух секунд и заканчивается образованием максимально опалесцирующей среды через 0,6 секунд (для этанола – 2 секунды). Далее к 3 – 4,9 секунде мутное изображение преобразуется в сеть ярких фибрилл, разделенных затемненными участками. Это – вторая стадия с длительностью 2,5-4,3 секунды (для этанола – 17 секунд). На третьей стадии фибриллы медленно рассасываются и полностью видимо исчезают по истечении 20 секунд (для этанола – 50-70 секунд).

Обсуждение результатов

Изучению структуры воды посвящено множество работ и издано множество монографий [1-6, 8, 11, 19, 22]. Основные теории (кварцеподобной структуры Бернара-Фаулера, изгиба связей Попла, структурных пустот Самойлова, структурных дефектов Форслинда, «гидрата воды» Полинга, ассоциаций Эйкена, мерцающих кластеров Франка-Вена, однородной структуры Орендлихера-Фогельхута) комбинируются и дополняются и новыми идеями, призванные объяснить экспериментальные данные. Это теория водного полимера Гирера-Виртца, модели Перрама, Нартена, Зацепиной, Саймонса, Саркисова-Маленкова-Датевского и многие другие. Все эти теории рассматривают структуру воды с характерными размерами до 10^{-9} м. В настоящей работе нами показано существование супранадмолекулярных комплексов воды с размерами порядка 10^{-5} – 10^{-4} м. Полученные нами данные не вступают в противоречие с известными ранее результатами, а посвящены событиям в

воде и водных растворах tandemно независимых [23] (то есть несопряженных из-за временных различий) от событий в надмолекулярных кластерах воды, так как времена релаксации СНМ комплексов (гигантских – по сравнению с надмолекулярными комплексами) составляют от одной до десятков секунд (табл. 1). Изложим совокупность возможных факторов, способствующих зарождению и устойчивости столь крупных образований воды.

Таблица 1. Характерные размеры и времена релаксации молекулярных кластеров и СНМ комплексов

Название	Размеры, м	Время релаксации, сек	Ссылка
Молекулярные кластеры	$<10^{-9}$	$\sim 10^{-10}$	[4, 11]
СНМ комплексы воды (I тип)	$10^{-5}-10^{-4}$	1	Рис. 1 и 2
СНМ комплексы водно-спиртовые (II тип)	10^{-4}	10 - 30	Рис. 8 и 9

Условия формирования супранадмолекулярных комплексов воды.

Инициирование образования СНМ комплексов можно ожидать при возникновении в воде устойчивых локальных неоднородностей, подобных центрам конденсации при образовании водных аэрозолей, с концентрацией 10^8 штук в литре, что соответствует концентрации кластеров, оцениваемая с точностью до порядка по данным на рис. 2. При исследованиях сверхчистых по аэрозолям помещений было обнаружено, что образование водных аэрозолей происходит даже при максимальной очистке вследствие конденсации дипольных молекул воды на наноаэрозолях и ионах, возникающих при действии космических лучей и радиоактивного фона [24, 25]. Эту же роль могут выполнять и ионы H^+ или OH^- : вокруг иона, формирующего неоднородное электрическое поле, немедленно ориентируются диполи воды с образованием плотной гидратной оболочки.

Образующиеся СНМ комплексы, вероятно, имеют дипольный момент (как и надмолекулярные кластеры) подобно микронным частицам водных аэрозолей [26, 27]. Это способствует их ориентации вдоль нормали к поверхности воды (рис. 1) и образованию связей (рис. 2) между отдельными кластерами. Такое формирование протяженной (вплоть до см) пространственной сети фрактальной структуры способствует стабилизации СНМ комплексов вследствие минимизации свободной энергии во фрактальных структурах [28]. Нами уже упоминалось образование фрактальных структур в гранулярных газах [29] (см. предыдущую работу - А.Н. Смирнов и др.). Следует подчеркнуть, что ряд фрактальной структурной организации «диполи воды – нанометровый кластер с дипольным моментом – СНМ комплексы» не заканчивается. В природных водах (крупных озерах, морях и океанах) следовало бы ожидать формирование более крупных структур, о чем в нашей группе получены первые предварительные результаты.

Термодинамической и кинетической стабилизации образовавшегося СНМ комплекса способствуют следующие явления. Хорошо известно, что между упорядоченной приповерхностной и объемной водой возникает скачок электрохимического потенциала порядка 100 мВ [30]. Таким образом, между упорядоченной фазой СНМ комплекса и фазой неупорядоченной воды возможно образование градиента потенциала до 10^6 В/см, а для поверхностного слоя СНМ комплекса эти значения могут достигать и больших величин [31]. Электрическая составляющая этого градиента приводит эффекту уплотнения упаковки диполей воды [24, 32], причем поверхностный слой СНМ комплекса сожмется и сориентируется, приводя к возникновению виртуальной мембраны, способствующей стабилизации структуры внутреннего содержимого СНМ комплекса как биологическая мембрана стабилизирует содержимое клетки. При этом на поверхности СНМ комплекса будет иная плотность водородных связей, чем во внешней фазе, что способствует стабилизации комплексов. Уплотнение гидратной оболочки способствует более плотной упаковке молекул воды, повышению плотности СНМ комплексов по сравнению с объемной водой и льдом, понижению растворяющей способности, увеличению показателя преломления и изменению других свойств (это изменение свойств воды в фазе СНМ комплекса и являются, с нашей точки зрения, основанием возможности их визуализации при использовании лазерной интерферометрии). Как более редкое событие, чем осцилляция СНМ комплексов (рис. 1, третий ряд) мы наблюдали их слипание и «обмен» содержимым при просмотре 15 секунд (225 кадров) непрерывного видеоряда, отдельные кадры которого показаны на рис. 1. При образовании СНМ комплекса II типа (табл. 1) разница в концентрации этанола внутри комплекса и во внешней неупорядоченной фазе способствует увеличению электрохимического потенциала и, как следствие, увеличивает время релаксации СНМ комплекса на порядок.

При построении фазы воды как единого ансамбля из структурных элементов (в том числе и СНМ комплексов) свойства водной системы не являются простой суммой свойств структурных элементов, но приобретает новое качество – свойство кооперативности. В таком ансамбле отдельные структурные элементы могут менять свою форму и размеры, система как бы испытывает *бесконечные структурные переходы*. Эти переходы (или процесс изменения структуры) могут происходить с генерацией солитонов. При построении различных моделей жидкой воды опускается факт постоянного наличия в ней гидратированных ионов водорода и гидроксила в количестве $6,02 \cdot 10^{16}$ в литре. По нашему мнению, эти ионы играют решающую роль в создании структуры воды. Они образуют как бы динамическую сверхрешетку и, благодаря дальнему действию электростатических сил, обеспечивают стабилизацию ансамбля и его чуткое реагирование на любые внешние воздействия (электромагнитные, акустические, тепловые и др.). При этом можно ожидать, что возмущения, вызванные этими воздействиями, распространяются в ансамбле сверхрешетки как солитоны.

Заключение

В настоящей работе изложены экспериментальные факты образования и динамики супранадмолекулярных комплексов воды с линейными размерами 30-100 мкм и временем релаксации свыше одной секунды, чередующихся с менее упорядоченными участками воды. Для их визуализации применен новый подход с использованием лазерного излучения, позволяющего уловить незначительную разницу в показателях преломления двух микрофаз воды. Как следствие существования СНМ комплексов, объединенных в пространственную сеть, описаны явления анизотропного неброуновского движения гидрофильных дисперсных частиц и трехстадийные процессы образования растворов этанол-вода и D_2O-H_2O . В обсуждении результатов рассмотрены кинетические и термодинамические особенности зарождения и стабилизации СНМ комплексов. Обнаруженные в настоящей работе супранадмолекулярные комплексы вносят существенные коррективы в представления о структуре воды. Однако они непротиворечиво включают в себя все ранее полученные экспериментальные факты, касающиеся организации H_2O в микрообъемах и временах релаксации на 5 и, соответственно, 10 порядков меньших, чем таковые для СНМ комплексов. Наличие супранадмолекулярных комплексов в воде позволяет объяснить многие экспериментальные факты, которые ранее не имели стройного, логичного обоснования, например: увеличения теплоемкости воды в интервале 10-20 °С в 5-17 раз по сравнению с другими полярными жидкостями, аномалии в скорости распространения звуковых волн и их дисперсию, и многие другие. На основании развиваемых авторами представлений можно предсказать ряд новых эффектов. Так, например, полученные результаты открывают совершенно новую страницу в изучении процессов в природных (в том числе и морских) водах. Авторы настоящей работы активно используют полученные результаты и развивают их для объяснения микростратификации поверхностного микрослоя морей и океанов, формирования цвета морской воды, энергомассообмена океана и атмосферы. В практической плане результаты настоящего исследования могут служить основой для новых простых по исполнению лазерных методов экспресс-контроля качества и оперативного определения подлинности жидких прозрачных растворов от лекарственных веществ до пищевых продуктов.

Литература

1. Pusztai L. How well do we know the structure of liquid water?// Physica B: Condensed Matter. – 2000. – 276-278. – P. 419-420.
2. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Тытик Д.Л. Структуры сеток водородных связей и динамика молекул воды в конденсированных водных системах// Российский Химический Журнал. – 2001. – Т. XLV. - № 3. <http://www.chemnet.ru/rus/journals/jvho/2001-3/31.pdf>
3. Chen B., Ivanov I., Klein M.L., Parrinello M. Hydrogen bonding in water// Phys. Rev. Lett. – 2003. – V.91(21): 215503.
4. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.С. Основы физики воды. – Киев: Наукова думка. - 1991. – 669 с.
5. Зацепина Г.Л. «Физические свойства и структура воды». – М.: Изд-во Московского университета. – 1998. – 185 с.
6. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд. АН СССР. - 1957.
7. Antonchenko V.Ya., Davydov A.S., Zolotariuk A.V. Solution and proton motion in ice-like structures// Phys. Status Solidi (B). – 1985. - V. 115. - N 2. - P. 631-640.
8. Plumridge T.H., Waigh R.D.J. Water structure theory and some implications for drug design// Pharm. Pharmacol. – 2002. – V. 54(9). – P.1155-1179.

9. Colson S.D., Dunning Jr. T.H. The structure of nature's solvent: Water// Science. – 1994. - V. 265, 5168 – P. 43-44.
10. Kusalik P.G., Svishchev I.M. The spatial structure in liquid water// Science. – 1994. - V. 265, 5176. – P. 1219-1221.
11. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир. – 1976. – 595 с.
12. Wilson K.R., Cavalleri M., Rude B.S., Schaller R.D., Nilsson A., Pettersson L.G.M., Goldman N., Catalano T., Bozek J.D., Saykally R.J. Characterization of hydrogen bond acceptor molecules at the water surface using near-edge x-ray absorption fine-structure spectroscopy and density functional theory// Journal of Physics: Condensed Matter. 2000. – V. 14, No. 8. – P. L221-L226.
13. Кочнев И.Н., Винниченко М.Б., Смирнова Л.В. Температурные аномалии спектра поглощения и показателя преломления воды// Исследование воды и водных систем физическими методами. Л.: Изд. Лен. ун-в. – 1989. - Вып. 6. – С. 42-51.
14. Вукс М.Ф. Диэлектрическая поляризация спиртов в растворах// Исследование воды и водных систем физическими методами. Л.: Изд. Лен. ун-в. – 1989. - Вып. 7. – С. 172-180.
15. Войтылов В.В., Какорин С.А., Трусков А.А. Электроориентационные исследования электропроводности вода-твердое тело// Исследование воды и водных систем физическими методами. Л.: Изд. Лен. ун-в. – 1989. - Вып. 6. – С. 75-83.
16. Жуковский А.П. Обоснование континуальной модели структуры воды методом ИК-спектроскопии// Ж. структ. химии. – 1981. – Т. 22. – С. 56-63.
17. Смирнов А.Н. Генерация акустических колебаний в химических реакциях и физико-химических процессах// Российский химический журнал. - 2001. - Т. 45. - С. 29-34.
<http://www.chemnet.ru/rus/jvho/2001-1/29.pdf>
18. Сыроешкин А.В., Синюк Т.Ф., Лебедев И.М., Плетенева Т.В., Кирьянов С.В. Изучение антагонизма в токсическом действии ионов меди и цинка в водных растворах для разработки новых методов экологического мониторинга загрязнения природных вод// Метеорология и гидрология. – 2000. - №10. - С.55-61.
19. Lamanna R., Cannistraro S. Effect of ethanol addition upon the structure and the cooperativity of the water H bond network// Chemical Physics. – 1996. – V. 213. No. 1-3. – P. 95-110.
21. Сыроешкин А.В., Гребенникова Т.В., Байкова В.Н., Ковалева А.А., Лебедев И.М., Бикетов С.Ф., Плетенева Т.В., Фролов В.А. Новый подход к исследованию патофизиологии клетки: изучение распределения клеток по размерам и форме как метод диагностики и мониторинга заболеваний// Клиническая лабораторная диагностика. – 2002. - №5. – С. 35-40.
22. Lopez E., Ortiz W., Quintana I.M. Determination of the structure and stability of water clusters using temperature dependent techniques// Chemical Physics Letters. –1998. – V.287 –No. 3-4. – P. 429-434.
23. Ершов Ю.А. Термодинамика квазиравновесий в биологических системах. - М.: ВИНТИ. - 1983. - 138 с.
24. Лапшин В.Б., Яблоков М.Ю., Палей А.А. Давление пара над заряженной каплей// Ж. физ. химии. – 2002. – Т. 76. - №10. – С. 1901-1903.
25. Лапшин В.Б., Палей А.А., Попова И.С. Танака Масаия, Ямомото Кацуки. Способ воздействия на атмосферные образования. Патент РФ № 2112357. 10.10.1997.
26. Кондратьев К.Я. Аэрозоль и климат// Экологическая химия. – 1998ю – Т. 7(2). – 73-85.
27. Ширяева С.О. О некоторых закономерностях поляризации и диспергирования капли в электростатическом поле// ЖТФ. – 2000. –Т. 70. – Вып. 6. – С. 20-26.
<http://www.ioffe.ru/journals/jtf/2000/06/p20-26.pdf>
28. Ролдугин В.И. Фрактальные структуры в дисперсных системах// Успехи химии. – 2003. – Т. 72. - № 10. С. 931-959.
29. Puglisi A., Loreto V., Marini Bettolo Marconi U., Vulpiani A. Kinetic approach to granular gases// Phys. Rev. E Stat. Phys. Plasmas Fluids Relat. Interdiscip. Topics. – 1999. - V. 59(5Pt B). – P. 5582-5595.
30. Бродская Е.Н., Русанов А.И. Машинное моделирование микрокластеров воды// Исследование воды и водных систем физическими методами. Л.: Изд. Лен. ун-в. – 1989. - Вып. 6. – С. 29-42.
31. Coulson C.A., Maccolln A., Sutton L. Dipole sums and intermolecular interaction coefficient// Trans. Farad. Soc. - 1956. - V. 48. - No. 106.
32. Sutmann G.. Structure formation and dynamics of water in strong external electric fields// J. Electroanal. Chem. – 1998. – V. 450. – No. 2. – P. 289-302.