

УДК 535.012.2

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Шостка В. И.¹, Шостка Н. В.², Доненко И. Л.¹

¹ *Физико-технический институт, Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского, Симферополь 295007, Россия*

² *Департамент научно-исследовательской деятельности, Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского, Симферополь 295007, Россия*

**E-mail: vshostka@yandex.ru*

Вода представляет собой неупорядоченную жидкость, водородные связи в которой являются короткоживущими. В работе применены оптические методы исследования изменений, происходящих в структуре воды. Исследованы кластерные картины структуры поверхности капли воды. Показано, что вода обладает уникальными свойствами, связанными с наличием порядка в различных ее состояниях вследствие кооперативного эффекта структурного и динамического изменений в неоднородной сетке водородных связей.

Ключевые слова: кластеры, фрактально-кластерная структура воды, ассоциаты.

PACS: 42.25.Fx

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрастает интерес к вопросам исследования структуры воды как со стороны биологов, химиков или медиков, но также и со стороны физиков.

Вода, широко распространенный растворитель, обладает необычными свойствами. Благодаря межмолекулярным водородным связям она по своим свойствам отличается от других гидридов и имеет ассоциативную структуру и является в структурном отношении очень чувствительной системой, в которой имеется огромное количество метастабильных состояний. Вопрос о наличии структуры воды и водных растворов уже перешел в плоскость изучения влияния изменения структуры воды и водных растворов на различные технологические процессы, а также на уровень здоровья человека [1–8]. Отсутствие же строгих представлений о структуре воды и ее организации на молекулярном уровне тормозит развитие методов не только количественного анализа, но и качественной оценки структурированности воды.

Особенности строения воды можно объяснить наличием порядка в ее различных состояниях, который является следствием кооперативного эффекта структурно изменяющейся неоднородной сетки водородных связей. Вследствие чего структуру воды можно связать с наличием водородных связей и образованием гидратированных ионов, формирующих сложную трехмерную сетку. Тетраэдрический ближний порядок скорее всего определяется sp^3 гибридизацией электронных орбит. Число возможных способов соединения тетраэдрических молекул воды друг с другом и стабильных конфигураций на их основе огромно, в связи с чем нестационарные процессы приводят к образованию кластеров.

Отдельные молекулы, соединенные водородными связями, объединяются в ассоциаты или кластеры, размеры которых зависят от разных условий, прежде всего, от температуры [9–11].

Одним из важных свойств поверхностного слоя воды является изменение коэффициентов прохождения и преломления лазерного излучения, благодаря которым появляется возможность "видеть" кластеры, определять их размеры и количество [12–13]. Считается, что время существования устойчивых нанокластеров в объемной фазе воды не превышает 10^{-10} с. Находящиеся в этой фазе кластеры с большим числом молекул ($n \leq 150$) непрерывно образуются и исчезают [14]. Попадая из объемной фазы в приповерхностную, короткоживущие кластеры стабилизируются в ней, и время их жизни существенно возрастает.

Стабилизация кластеров в приповерхностном слое воды связана с высокой структурной упорядоченностью слоя. По мере удаления от поверхности раздела вглубь жидкости степень упорядоченности понижается. На некотором расстоянии от поверхности упорядоченность соответствует состоянию жидкости в объемной фазе.

Свойства жидкой воды, которые обуславливают растворение веществ, являются результатом движений молекул воды в постоянно меняющейся структуре сетки водородных связей. Полное представление о динамике сетки водородных связей необходимо для построения адекватных моделей воды, например, для расчета химических реакций.

До последнего времени не получено полной картины структурных образований в воде. В публикациях приводятся лишь обрывочные данные о возможных видах ассоциатов, образуемых молекулами воды.

Одной из сложных задач является экспериментальная расшифровка структуры воды и доказательство существования стабильных структурных ее элементов. Т.к. вода чувствительна к внешним воздействиям, то для изучения эволюции ее свойств необходимо применять адекватные неразрушающие методы исследования.

Целью данной работы является применение оптических методов исследования изменений структуры воды, как неупорядоченной жидкости, которая, несмотря на то, что водородные связи в ней являются короткоживущими, способна к самоорганизации вследствие образования новых водородных связей и кооперативных эффектов. В результате образуются ассоциаты три-, тетра-, пента-, и гексамеров, а также и свободных молекул воды.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

Для визуализации вышеописанных структур в приповерхностном слое бидистиллированной воды, который отличается от «объемной» воды коэффициентом преломления света, в настоящей работе нами был применен метод лазерной интерферометрии, особенность которого заключалась в использовании амплитудно-фазовой модуляции расширенного лазерного пучка при прохождении через слой капли воды [15].

Капля исследуемой воды помещалась в треугольную ячейку, показанную на рис. 1. Луч от гелий-неонового лазера ЛГН-208 А с длиной волны $\lambda = 0,6328$ мкм,

мощностью 2,0 мВт, диаметром пучка лазерного излучения на расстоянии 40 мм порядка 0,6 – 0,8 мм, отраженный от плоского зеркала, пропускаться через объектив микроскопа (х8) и фокусироваться на каплю исследуемой воды, сформированной в треугольной ячейке на предметном стекле, расположенном на определенном расстоянии от объектива микроскопа.

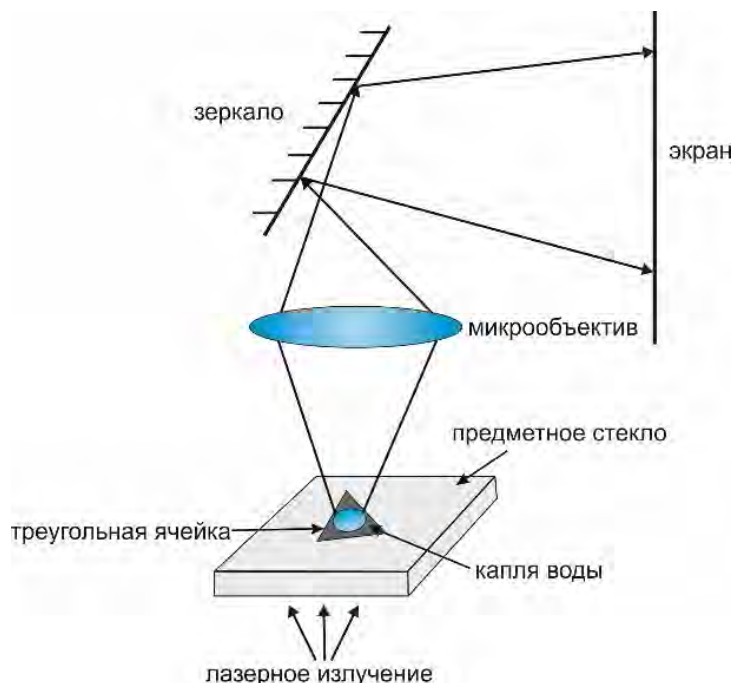


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по визуализации фрактально-кластерной структуры бидистиллированной воды в лазерном излучении

Оптическую картину при помощи второго зеркала проецировали на экран размером 300 x 500 мм, так чтобы проекция изображения занимала большую часть экрана. Для фиксирования визуальных картин эволюции структуры воды использовали цифровую фотокамеру высокого разрешения, которая фиксировала фрактальные срезы приповерхностного слоя при прохождении лазерного излучения до фокуса и после фокуса сферической водной линзы в течение испарения капли (рис. 2).

Далее фрагменты полученных изображений увеличивали примерно в 10 – 20 раз и для лучшей визуализации изображение делали черно-белым, изменяя только яркость и контрастность.

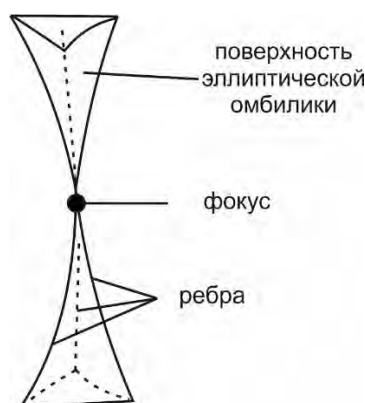


Рис. 2. Вид поверхности эллиптической омбилики вблизи фокуса системы «водяная» линза – микрообъектив, фрактальные срезы которой исследованы в данной работе

Динамика изменений фрактально-кластерной структуры поверхностного слоя бидистиллированной воды представлена на рис. 3.

На рисунке 4 приведена фотография высохшей водяной капли. Видно, что она не имеет ни пространственных, ни плоскостных кластерных структур. Присутствуют только огибающие каустические поверхности, на которых прослеживаются краевые дифракционные линии.

Таким образом, полученные картины эволюции структуры бидистиллированной воды достаточно убедительно свидетельствуют в пользу того, что в жидкой воде присутствуют весьма устойчивые полимерные структуры, что вполне согласуется с мнением американского химика Кена Джордана, предложившим в 1993 году варианты устойчивых «квантов» воды, состоящих из 6 ее молекул [14]. Интересной особенностью этой модели является то, что из нее автоматически следует, что свободно растущие кластеры воды, должны обладать шестилучевой симметрией, что наглядно подтверждается результатами проведенных нами экспериментов.

Образование кластеров, наличие их неупорядоченного броуновского движения и влияние на них различных факторов приводят к разрушению водородных связей. В результате при их взаимодействии могут образовываться радикалы $\text{OH}\cdot$ и $\text{H}_3\text{O}^+ + (\text{H}_5\text{O}_2^+)$, которые приводят к образованию атомарного водорода и новых кластеров.

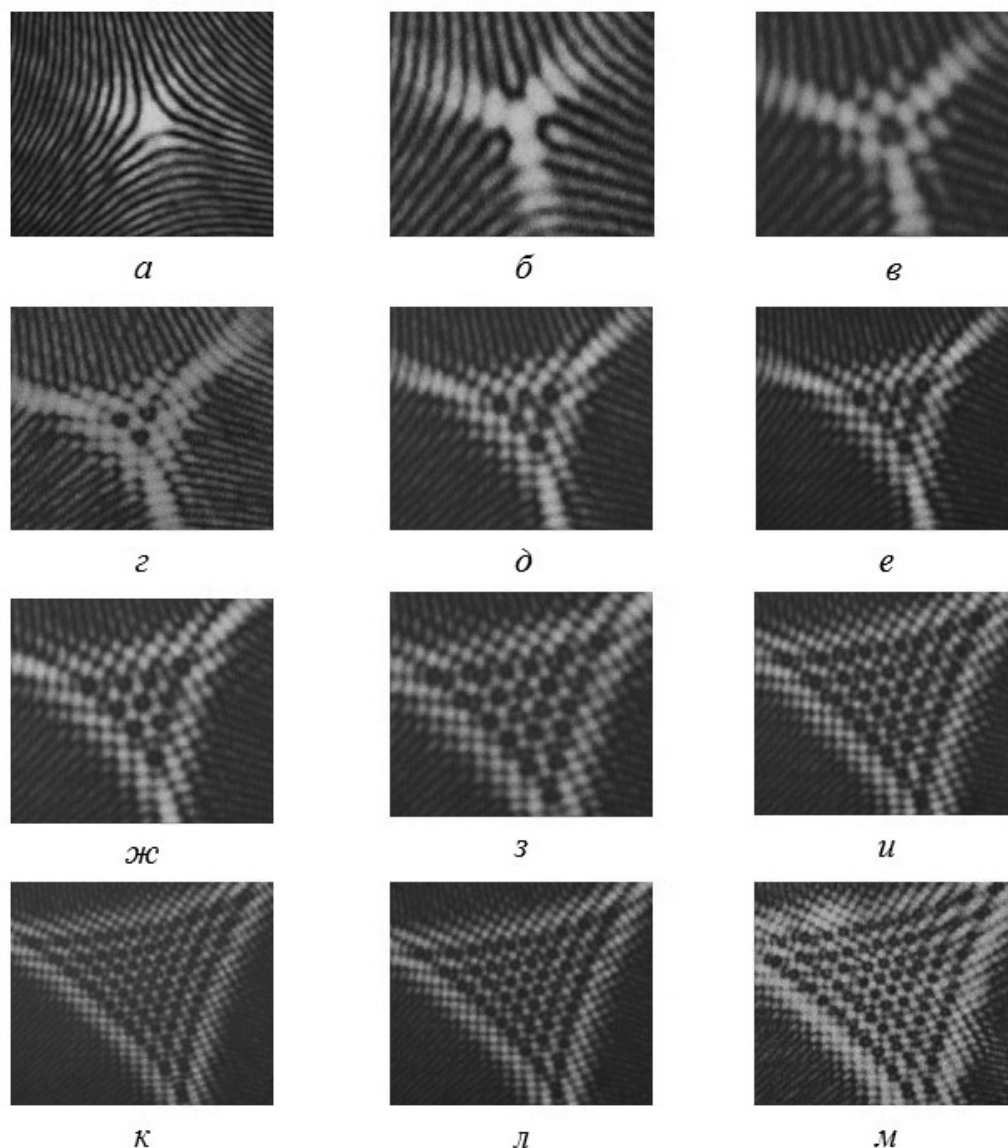


Рис. 3. Эволюция фрактально-кластерной структуры бидистиллированной воды при прохождении лазерного излучения через каплю воды вблизи фокуса системы «водяная» линза – микрообъектив при ее высыхании (время высыхания $t = 2,8-3,0$ минуты): *а* – ассоциаты тетраэдрической формы; *б*, *в* – три- и гексамеры; *д* – *м* – отображения пространственных и плоскостных фрактально-кластерных структур, сформированных в результате кооперативного эффекта структурного и динамического изменений в неоднородной сетке водородных связей: в основном проявляются гексациклы $(H_2O)_6$, L-кластеры – $(H_2O)_{20}$ и Т-кластеры – $(H_2O)_{27}$, которые соответствуют моделям, приведенным в работе [14]



Рис. 4. Вид водяной капли после высыхания

Г. А. Домрачев и Д. А. Селивановский предложили гипотезу существования механохимических реакций радикальной диссоциации воды [16], исходя из того, что жидкая вода является динамичной нестабильной полимерной системой. Подобно реакциям в полимерах при механическом воздействии на воду энергия, необходимая для разрыва связей Н - ОН, локализуется в микрообъемах структуры воды по схеме : $(\text{H}_2\text{O})_n (\text{H}_2\text{O} \dots \text{H} \dots \text{OH}) (\text{H}_2\text{O})_m \rightarrow \cdot + e (\text{H}_2\text{O})_{(n+1)} (\cdot\text{H}) + (\cdot\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_m$, где e – неспаренный электрон. Поскольку диссоциация молекул воды и реакции радикалов и происходят в ассоциированном состоянии жидкой воды, радикалы могут иметь длительные промежутки жизни (десятки секунд и более), что и подтверждает существование в воде достаточно устойчивых симметричных кластерных структур (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований подтверждено и наглядно показано, что вода обладает уникальными свойствами, которые связаны с наличием порядка в ее разнообразных состояниях вследствие кооперативного эффекта структурного и динамического изменений в неоднородной сетке водородных связей.

Структура поверхностного слоя капли воды формируется кластерами, кластеры построены из молекул воды, которые удерживаются водородными связями. В кластере может быть различное количество молекул, которые могут образовывать ассоциаты различной формы. Обнаружено (рис. 3), что, группируясь, они образуют тетраэдры молекул воды (a), из которых в процессе образования кластеров формируются разнообразные пространственные и плоскостные структуры ($b - m$). Как видно из полученных фрактальных картин кластеры представляют собой микрообъемы, которые содержат в своей структуре как ассоциированные молекулы воды, так и фрагменты, обладающие развитой структурой с сильно выраженной упорядоченностью, а также пустотами между ними.

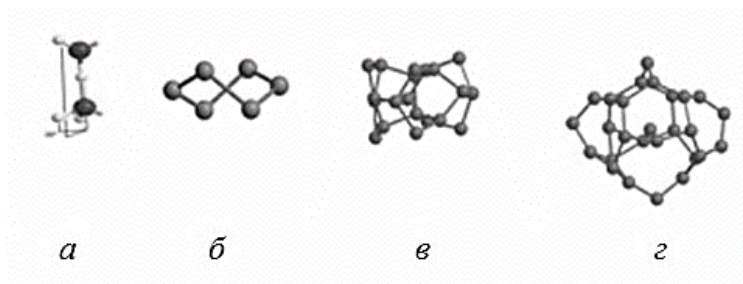


Рис. 5. Модели кластерной структуры воды: *а* – ди-мер, *б* – гексацикл $(\text{H}_2\text{O})_6$, *в* – $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ или L-кластер, *г* – $(\text{H}_2\text{O})_{27}$ или Т-кластер [14].

Таким образом можно констатировать, что структура воды является фрактальной, в ней молекулы воды объединены в кластеры с определенным их переменным количеством. Кластеры чередуются с пустотами («дырками»). Основным структурным элементом кластеров является тетраэдры, которые образуют довольно устойчивые симметричные сетки. Иерархия модулей «фрактальной» структуры воды соответствует моделям, представленным на рис. 5. Первичными структурами, в которых могут являться ди-меры, три-меры, гексациклы..., олигомеры, из которых в дальнейшем образуются циклические структуры в основном пяти- и шестичленные, которые формируют различные пространственные многогранники [14, 15]. 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. [9]

В практическом плане результаты настоящего исследования могут служить основой для новых простых по исполнению лазерных методов оперативного определения структуры бидистиллированной воды, применяемой в качестве растворителя в различных жидких растворах от лекарственных веществ до пищевых продуктов.

Авторы выражают благодарность доценту Лапаевой С. В. и заведующему лабораториями кафедры общей физики Вершицкому В. И. за ценные советы и помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

1. How well do we know the structure of liquid water? / L. Pusztai // *Physica B: Condensed Matter*. 2000. Vol. 276. P. 419–420.
2. Структуры сеток водородных связей и динамика молекул воды в конденсированных водных системах / В. П. Волошин, Е. А. Желиговская, Г. Г. Маленков, Ю. И. Наберухин, Д. Л. Тытик // *Российский Химический Журнал*. 2001. Т. XLV. № 3.
3. Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. С. Основы физики воды. Киев : Наукова думка, 1991. 669 с.
4. Зацепина Г. Л. Физические свойства и структура воды. М. : Изд-во Московского университета, 1998. 185 с.

5. Solution and proton motion in ice-like structures / V. Ya. Antonchenko, A. S. Davydov, A. V. Zolotariuk // *Phys. Status Solidi (B)*. 1985. Vol. 115. No. 2. P. 631–640.
 6. Water structure theory and some implications for drug design / T. H. Plumridge, R. D. J. Waigh // *Pharm. Pharmacol.* 2002. Vol. 54(9). P. 1155–1179.
 7. The structure of nature's solvent: Water / S. D. Colson, Jr. T. H. Dunning // *Science*. 1994. Vol. 265, 5168. P. 43–44.
 8. The spatial structure in liquid water / P. G. Kusalik, I. M. Svishchev // *Science*. 1994. Vol. 265, 5176. P. 1219–1221.
 9. Обоснование континуальной модели структуры воды методом ИК-спектроскопии / А. П. Жуковский // *Ж. структ. химии*. 1981. Т. 22. С. 56–63.
 10. Фрактальные структуры в дисперсных системах / В. И. Ролдугин // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 10. С. 931–959.
 11. Машинное моделирование микрокластеров воды / Е. Н. Бродская, А. И. Русанов // *Исследование воды и водных систем физическими методами*. Л. : Изд. Лен. ун-в., 1989. Вып. 6. С. 29–42.
 12. Кузьмичева А. Н., Потапов А. В. Исследование влияния структурных особенностей водных систем на фотофизические процессы. М. : Изд-во МГУ, 2003.
 13. Современные представления о структуре и электропроводности воды. / А. К. Запольский, Е. Д. Першина, А. И. Герасимчук, К. А. Каздобин // *Науково-технічні вісті*. № 3(13). 2013. С. 24–40.
 14. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды / С. В. Зенин // *Журнал физ. химии*. 1994. Т. 68. С. 634–641.
 15. Формирование кластерных наноструктур в воде / В. И. Шостка, Н. В. Шостка, И. Л. Доненко // *Сб. : Взгляд молодых на проблемы региональной экономики – 2017. Материалы Всероссийского открытого конкурса студентов вузов и молодых исследователей*. Тамбов, 2017. С. 41–44.
 16. Роль нейтральных дефектов в структурной химии жидкой воды / Г. А. Домрачев, Д. А. Селивановский, Е. Г. Домрачева, Л. Г. Домрачева, А. И. Лазарев, П. А. Стунжас, С. Ф. Шишканов, В. Л. Вакс // *Ж. Структ. Хим.* 2004. Т. 45. № 4. С. 670–677.
-

VISUALIZATION OF THE CLUSTER WATER STRUCTURE WITH LASER RADIATION

Shostka V. I.¹, Shostka N. V.², Donenko I. L.¹

¹Institute of Physics and Technology, V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol 295007, Russia

²Scientific research department, V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol 295007, Russia

**E-mail: vshostka@yandex.ru*

In recent years, there has been growing interest in the study of the structure of water both from biologists, chemists or physicians, but also from physicists. The absence of strict ideas about the structure of water and its organization at the molecular level inhibits the development of methods not only for quantitative analysis, but also for a qualitative assessment of water structurization. Optical methods for studying the changes taking place in the structure of water are used in this work. Fractal patterns of clusters of the waters structure are investigated. It is shown that water has unique properties that are associated with the presence of order in its various States due to the cooperative effect of structural and dynamic changes in the heterogeneous network of hydrogen bonds. The structure of the surface layer of water droplets formed by the clusters formed from water molecules held by hydrogen bonds.

Keywords: clusters, fractal-cluster structure of water, associates.

References

1. L. Pusztai, *Physica B: Condensed Matter* **276**, 419–420 (2000).
2. V. P. Voloshin, E. A. Zheligovskaya, G. G. Malenkov, Yu. I. Naberuhin, D. L. Tytik, *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal* **XLV** (3), (2001) [in Russian].
3. V. YA. Antonchenko, A. S. Davydov, V. S. Il'in, *Osnovy fiziki vody* [Basics of water physics] (Kiev: Naukova dumka, 1991) [in Russian].
4. G. L. Zatsepina *Fizicheskiye svoystva i struktura vody* [Physical properties and water's structure] (M.: Izd-vo Moskovskogo universiteta, 1998) [in Russian].
5. V. Ya. Antonchenko, A. S. Davydov, A. V. Zolotariuk, *Phys. Status Solidi (B)* **115**, No. 2, 631–640 (1985).
6. T. H. Plumridge, R. D. J. Waigh, *Pharm. Pharmacol* **54(9)**, 1155–1179 (2002).
7. S. D. Colson, Jr. T. H. Dunning, *Science* **265**, No 5168, 43–44 (1994).
8. P. G. Kusalik, I. M. Svishchev, *Science* **265**, No 5176, 1219–1221 (1994).
9. A. P. Zhukovskiy, *Journal of Structural Chemistry* **22**, 56–63 (1981) [in Russian].
10. V. I. Roldugin, *Uspekhi khimii* **72**, No 10, 931–959 (2003) [in Russian].
11. Ye. N. Brodskaya, A. I. Rusanov, *L.: Izd. Len. univ.* **6**, 29–42 (1989) [in Russian].
12. A. N. Kuz'micheva, A. V. Potapov *Issledovaniye vliyaniya strukturnykh osobennostey vodnykh sistem na fotofizicheskiye protsessy* [Investigation of the influence of structural features of water systems on photophysical processes] (M.: M.: Izd-vo MGU, 2003) [in Russian].
13. A. K. Zapol'skiy, Ye. D. Pershina, A. I. Gerasimchuk, K. A. Kazdobin, *Scientific and Technical news* **3**, No. 13, 24–40 (2013) [in Russian].
14. S. V. Zenin, *Russian Journal of Physical Chemistry* **68**, 634–641 (1994) [in Russian].
15. Formirovanie klasternykh nanostruktur v vode. / V. I. Shostka, N. V. Shostka, I. L. Donenko in *Abstracts Vzgl'yad molodykh na problemy regionalnoy ekonomiki – 2017*. (Materialy Vserossiyskogo otkrytogo konkursa studentov vuzov i molodykh issledovateley. Tambov, 2017) p. 41–44. [in Russian].
16. G. A. Domrachev, D. A. Selivanovskiy, Ye. G. Domracheva, L. G. Domracheva, A. I. Lazarev, P. A. Stunzhas, S. F. Shishkanov, V. L. Vaks, *Journal of Structural Chemistry* **45**, No. 4, 670–677 (2004) [in Russian].

Поступила в редакцию 21.10.2017 г. Принята к публикации 22.12.2017 г.
Received October 21, 2017. Accepted for publication December 22, 2017