

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЖИДКОЙ ВОДЕ

© 2020 г. А.Н. Смирнов, А.В. Савин, А.С. Сигов

МИРЭА – Российский технологический университет, 119454, Москва, просп. Вернадского, 78

E-mail: a.n.smirnov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2015 г.

После доработки 28.05.2015 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Изложены новые экспериментальные факты, свидетельствующие об образовании надмолекулярных комплексов воды – эмулонов с линейными размерами 1–100 мкм и временем релаксации выше одной секунды, состоящих из пяти фракций. Для доказательства их существования применены метод акустической эмиссии, оптический и термический методы. Разрушение эмулонов при повышении температуры порождает в водной среде солитоны. Обнаруженные новые структурные образования – эмулоны – вносят существенные коррективы в представления о строении и свойствах жидкой фазы воды.

Ключевые слова: структура воды, эмулоны, акустическая эмиссия, оптические определения, термический анализ, солитоны.

DOI: 10.31857/S0006302920010258

Для воды характерна ярко выраженная способность к самоорганизации вследствие образования водородных связей [1,2]. Структура жидкой воды была предметом обширных исследований [3–5]. Предложенные теории удовлетворительно объясняют только часть наблюдаемых явлений. Нами в тщательно очищенной воде обнаружено пять фракций надмолекулярных комплексов диаметром от 1 до 100 мкм. Они имеют характерные свойства, и для этих надмолекулярных образований наиболее подходит название «эмулоны». Размеры и пространственная организация эмулонов зависят от состава водных растворов, предыстории образцов воды и температуры. Эмулоны в воде образуют единую систему, построенную по фрактальному принципу. Фрактальную размерность системы эмулонов определили методом box-counting. Оказалось, что она равна 1.47–1.54.

Исследование процесса плавления льда [6, 7] позволило впервые обнаружить генерацию сигналов акустической эмиссии «талой» водой. Возникновение дискретных сигналов акустической эмиссии после полного плавления льда можно объяснить только структурными перестройками в «талой» воде. Талая вода некоторое время (до суток) может находиться в «активном» метастабильном состоянии. Объясняется это тем, что при плавлении льда кристаллическая структура разрушается быстрее, чем перестраивается в устойчивое равновесное состояние образовавшаяся из него «таялая вода». В талой воде концентрация ионов водорода и гидроксидов не прерыва-

тельное время сохраняется неравновесной – такой, какой она была во льду, т. е. лед плавится конгруэнтно. Поскольку реакция диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ протекает очень медленно (константа скорости этой реакции составляет всего $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при температуре 20°C), время релаксации талой воды в равновесное состояние должно быть равно 10–17 ч, что и наблюдается на практике. Это служит причиной разговоров о «памяти» воды. «Память воды» следует понимать как зависимость ее свойств от предыстории и ничего больше. Ни о какой записи информации на воду речи быть не может. Можно перевести воду в активное состояние обработкой ультразвуком, замораживанием, нагреванием, кипячением, дезинтегрированием и др., но это всегда будут неустойчивые метастабильные состояния. Оптическим методом в талой воде обнаружено присутствие лишь фракции эмулонов с малыми размерами порядка 1–3 мкм. Этим и объясняется то, что она ускоряет биологические процессы в живых организмах [8] – мелкие структурные образования быстрее проникают через клеточные мембраны. Для визуализации эмулонов применен описанный ранее [9] метод с использованием лазерного излучения, который позволяет уловить незначительную разницу в показателях преломления двух «фаз» воды. Использовали гелий-неоновый лазер ЛГН-208А (Polyaron, Киев, Украина), мощностью 1.9 мВт, диаметр пучка лазерного излучения на расстоянии 40 мм – 0.6 мм, линей-

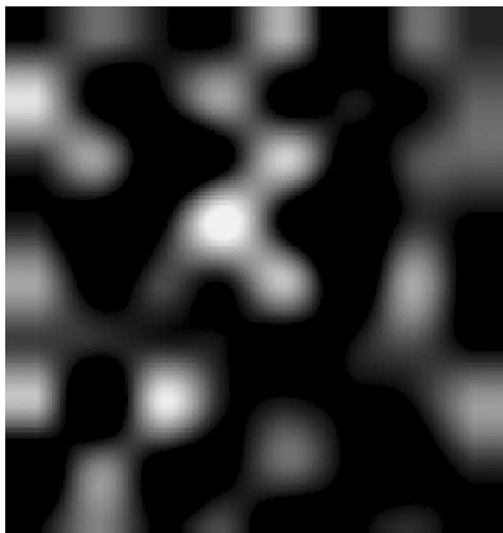


Рис. 1. Эмульоны в воде. Размер кадра 400×400 мкм.

ное отклонение луча относительно геометрической оси посадочных мест излучателя — 0.06 мм. Результаты получены в стандартных кварцевых флюорометрических кюветках. Они не зависели от использованной кюветы. Численное и массовое распределение эмульонов (размерные спектры) определяли с помощью лазерного малоуглового измерителя дисперсности Malvern 3600 Ec (Malvern, Великобритания). В опытах использована дистиллированная пирогенная вода, очищенная при помощи системы MilliQ Academic (Millipore, США). Воду фильтровали через ядерные фильтры с диаметром пор 0.2 мкм (ОИЯИ, Дубна Московской области). Для исследований ее использовали не ранее, чем через сутки. На рис. 1 приведен снимок, полученный при максимально достигнутом увеличении.

Ионы водорода $[H^+]$ и гидроксила $[OH^-]$ играют решающую роль в формировании эмульонов в воде. Гидратированные ионы $H^+ \cdot n_1 H_2O$ и $OH^- \cdot n_2 H_2O$ образуют ионные пары, из которых, вероятно, и строятся эмульоны, включающие до 10^7 – 10^9 этих частиц. На рис. 2 можно видеть постепенное уменьшение содержания в талой воде фракций эмульонов с небольшим диаметром (3–10 мкм) и увеличение количества фракций диаметром 70–100 мкм. Существование эмульонов подтверждено методом дифференциального термического анализа. На термограммах (см. рис. 3) обнаружены характерные пики, свидетельствующие о структурных изменениях, происходящих в системе. Наиболее значимые из них соответствуют температурам 75, 63, 54, 45 и 36°C. Это позволяет сделать вывод: жидкая вода является неоднородной системой, включающей как минимум

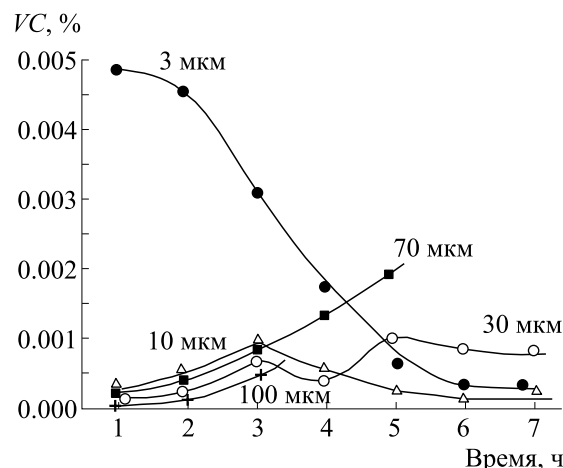


Рис. 2. Изменение содержания эмульонов в талой воде во времени.

пять типов микроструктурных образований. Повышение температуры выше порогового уровня приводит к их последовательному распаду. Самое замечательное состоит в том, что эти температуры точно совпадают с характерными температурами, при которых скорость звука в воде и плотность воды максимальны, адиабатическая сжимаемость воды и ее теплоемкость минимальны, а также с другими аномальными точками воды [10, 11], что не может быть случайным. Разрушение эмульонов может сопровождаться возникновением солитонов. Качественно это явление можно описать с помощью модели ϕ -4 с асимметрическим двухъямным потенциалом $V(u)$ [12]. Данная модель представляет цепочку из эмульонов, которая может находиться в нескольких устойчивых состояниях. При низких температурах основным будет состояние, при котором все эмульоны находятся в более глубокой яме, а при высоких — состоянии, при котором часть из них распалась, а остальные находятся в более широкой яме. Результаты численного моделирования образования солитона в цепочке из $N = 1000$ звеньев при повышении температуры $T > T_0$, где T_0 — температура основного состояния цепи, приведены на рис. 4. Такой переход сопровождается распространением по цепи топологического солитона, обусловленного локальным переходом из одного состояния в другое. Сложная организация структуры воды как единого ансамбля, включающего в себя надмолекулярные комплексы, приводит к тому, что свойства водной системы не оказываются простой суммой свойств отдельных структурных элементов, а возникает новое качество — свойство кооперативности. В таком ансамбле отдельные структурные элементы могут менять свою форму и размеры согласованно. Это подтверждается опытами. Именно такой сценарий

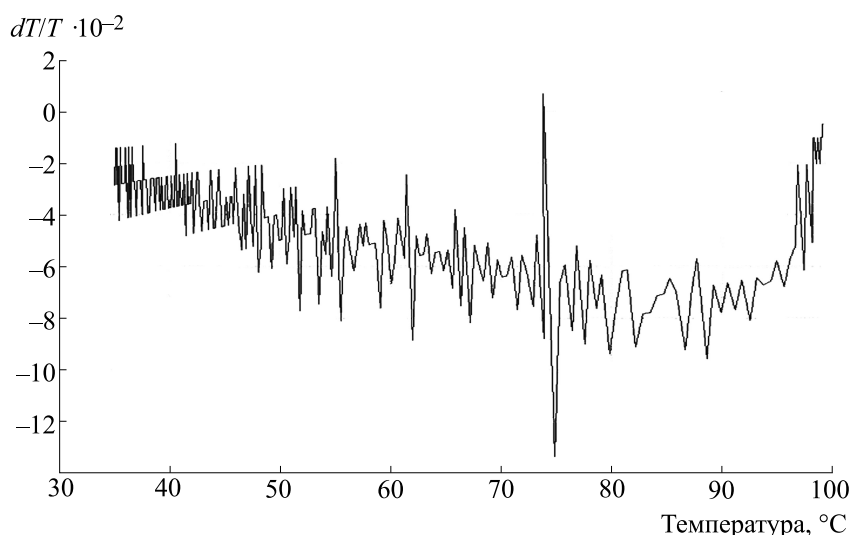


Рис. 3. Относительное изменение температуры при нагревании воды. Выше этой температуры вода становится гомогенной системой, дальнейший нагрев не приводит к генерации солитонов.

изменения структуры воды можно наблюдать экспериментально при нагреве дна длинного цилиндрического сосуда, заполненного водой и поставленного вертикально на нагреваемую поверхность. При равномерном освещении на фоне экрана с периодической структурой в некоторый момент времени образуется равномерно движущаяся вдоль сосуда светлая полоска — солитон. Эффект повторяется пять раз, до достижения температуры 75°C.

Полидисперсная структура эмулонов, существующая в воде, приводит к полимодальному отклику на внешние воздействия, проявлению гистерезисных явлений и значительным временам релаксации.

Распад эмулонов сопровождается некоторым сокращением объема воды. Это хорошо заметно на графике, представленном на рис. 5. Несколько ступенек на кривой свидетельствуют о фазовых превращениях в жидкой воде. На графике изменения объема воды при повышении температуры хорошо заметны небольшие максимумы, обусловленные последовательным распадом эмулонов. Замечательно, что они очень хорошо коррелируют с тепловыми эффектами, выявляемыми методом дифференциально-термического анализа (см. рис. 3). Это позволяет утверждать, что распад эмулонов является фазовым переходом первого рода. Небольшие расхождения связаны со значительным гистерезисом, разными объемами

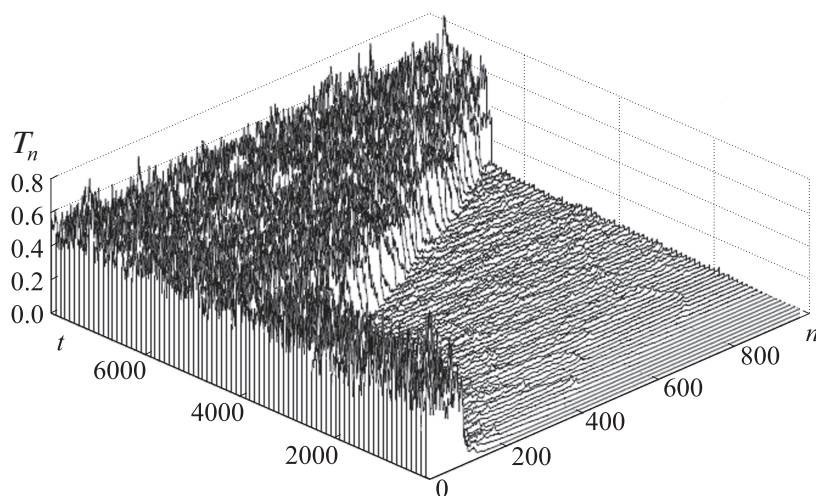


Рис. 4. Зависимость от времени t состояний M_n цепей n из $N = 1000$ эмулонов при повышении температуры.

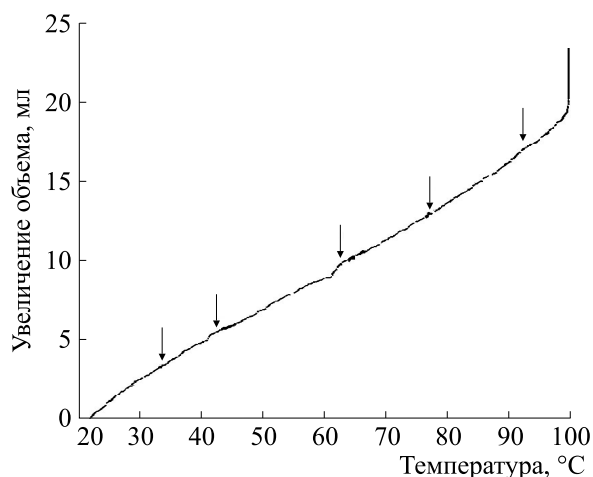


Рис. 5. Расширение воды при нагревании.

образцов, инерционностью системы измерений и другими чисто техническими моментами.

Становится понятно, почему жидкая вода легко меняет свойства при воздействии различных факторов иногда очень малой интенсивности. На изменения структуры водных растворов в процессе исследований следует обращать серьезное внимание, особенно при биологических опытах, поскольку вода, в большинстве случаев, является первичной мишенью многих воздействий на биологические системы.

Обнаруженные новые структурные образования — эмулоны — вносят существенные коррективы в представления о структуре воды. Наличие их в воде непротиворечиво включает в себя и объясняет все ранее полученные экспериментальные факты. Эмулоны позволяют объяснить многие явления, которые ранее не имели стройного, на-

учного обоснования и предсказать ряд новых эффектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая работа не содержит описания каких-либо исследований с использованием людей и животных в качестве объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Л. Зацепина, *Физические свойства и структура воды* (Изд-во МГУ, М., 1998).
2. Д. Эйзенберг и В. Кауцман, *Структура и свойства воды* (Гидрометеиздат, Л., 1975).
3. Т. Эрдеи-Груз, *Явления переноса в водных растворах* (Мир, М., 1976).
4. О. Я. Самойлов, *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (Изд-во АН СССР, М., 1957).
5. В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов и В. С. Ильин, *Основы физики воды* (Наук. думка, Киев, 1991).
6. А. Н. Смирнов, *Рос. хим. журн.* **45**, 29 (2001).
7. Д. М. Кузнецов, В. Л. Гапонов и А. Н. Смирнов, *Инженерная физика*, № 1, 16 (2008).
8. М. А. Аскоченская и Н. С. Петин, *Успехи соврем. биологии* **73** (2), 288 (1972).
9. А. Н. Смирнов, *Физика живого* **18** (2), 5 (2010).
10. *Физические величины. Справочник* (Энергоатомиздат, М., 1991).
11. E. Lopez and W. Ortiz, *Chem. Phys. Let.* **287** (3–4), 429 (1998).
12. A. V. Savin, G. P. Tsironis, and A. V. Zolotaryuk, *Phys. Rev. E* **56** (3), 2457 (1997).

Structural Transformation in Liquid Water

A.N. Smirnov, A.V. Savin, and A.S. Sigov

MIREA – Russian Technological University, prosp. Vernadskogo 78, Moscow, 119454 Russia

This study reports novel experimental evidence for the formation of water supramolecular complexes (solvent molecules) ranging from 1 to 100 μm in size with five fractions of solvent molecules the relaxation time of which was faster than one sec. Optic sensors, acoustic emission technique and thermal analysis were employed to provide a confirmation of it. When the temperature increases, the decomposition of the solvent molecule leads to generation of a solutant in an aqueous solution. The observed novel structural formations — solvent molecules considerably contribute to the understanding of a structure and properties of water liquid phase.

Keywords: structure of water, solvent molecule, acoustic emission, optic sensors, thermal analysis, solutant