

## Новые идеи и гипотезы

В соответствии с решением редколлегии редакция РХЖ—ЖРХО прекращает выпуск специальных номеров, посвященных новым идеям и гипотезам, поскольку полноценные номера, содержащие подборку действительно оригинальных крупных новых научных гипотез, собрать не удастся. Однако публикация такого рода работ будет продолжена под рубрикой «Новые идеи и гипотезы», помещаемой в текущих номерах (см. Г.В.Эрлих. РХЖ—ЖРХО, 2003, т. 47, № 2, с. 81).

Напоминаем, что ответственность за выдвигаемые гипотезы несут только авторы, и призываем читателей к критическому восприятию публикуемых материалов.

С целью организации широкого обсуждения публикуемых статей редакция планирует оперативно выставлять их полную версию в Интернете:  
[www.chem.msu.su/rus/journals/jvho/welcome.html](http://www.chem.msu.su/rus/journals/jvho/welcome.html)

УДК 546.212+541.6

### Супранадмолекулярные комплексы воды

А. Н. Смирнов, А. В. Сыроешкин

*АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ СМИРНОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Государственного института физико-технических проблем. Область научных интересов: композиционные материалы, источники энергии, физика воды.*

119034 Москва, Пречистенка 13/7, тел. (095)248-82-57, факс (095)201-24-94, E-mail [a.n.smirnov@mail.ru](mailto:a.n.smirnov@mail.ru)

*АНТОН ВЛАДИМИРОВИЧ СЫРОЕШКИН — доктор биологических наук, заведующий кафедрой фармацевтической и токсикологической химии ФПКМР Российского университета дружбы народов. Область научных интересов: кинетика биологических процессов, источники энергии, экологическая токсикология.*

119034 Москва, ул. Миклухо-Маклая, тел. (095)246-13-62, факс (095)246-13-62, E-mail [antonvs@mail333.com](mailto:antonvs@mail333.com)

Обнаружены супранадмолекулярные комплексы (СНМ-комплексы) в воде и в водных системах с размерами от 10 до 100 мкм, распределенные в «континуальной» жидкой фазе. Применение лазерной интерферометрии позволило визуализировать динамику образования, осцилляции и движение СНМ-комплексов. Показано, что, несмотря на существенное время релаксации (около 1—2 секунд), текстура из СНМ-комплексов остается ориентированной по вертикали. Размеры и пространственное расположение СНМ-комплексов различны для обычной и тяжелой воды, а для водных растворов зависят от их состава. Показано, что при смешении этанола с водой или тяжелой воды с  $H_2O$  спирт (или  $D_2O$ ) заполняет сначала области между супранадмолекулярными комплексами, а затем взаимодействует 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, тетрамеры, и т.д., из которых в дальнейшем формируются про-

странственные структуры. В результате обширных исследований структуры жидкой воды были выдвинуты различные теории и структурные модели воды [4—10]. Однако все они удовлетворительно объясняют только часть наблюдаемых явлений и, более того, часто противоречат одна другой. Имеющихся в настоящее время экспериментальных данных недостаточно, чтобы разрешить эти противоречия.

В большинстве существующих концепций признается наличие упорядоченных агрегатов в воде. Эти теории (структурные дефекты Самойлова, структуры Бернала—Фаулера, «гидраты» Полинга, мерцающие кластеры Франка и Вена и многие др.) интенсивно обсуждаются в ряде монографий [4—6]. Как итог этих дискуссий можно отметить, что 1) в структуре воды отсутствует дальний порядок, 2) время жизни молекулярных кластеров составляет не более  $10^{-10}$ — $10^{-9}$  с, 3) есть основания предполагать о протекании кооперативных процессов в воде, связанных с перемещением ориентационных L и D дефектов Бьеррума [7]. Методы рассеяния рентгеновского излучения или нейтронов не подтверждают образования упорядоченных структур с размерами более десятков ангстрем [11, 12], что не согласуется с данными по температурным аномалиям показателя преломления воды и его гистерезису [13], а также с аномальным рассеянием света в водных растворах органических соединений [14]. Кластеры воды

теоретически рассчитываются обычно только для десятков молекул или для слоев, существующих вблизи межфазной границы [4, 13, 15]. При этом не учитывается, что для воды характерна ярко выраженная способность к самоорганизации вследствие образования водородных связей и кооперативных эффектов.

Для объяснения многих свойств воды, например, таких как текучесть, способность образовывать газовые гидраты, предположена континуальная модель воды [16]. Данные по акустической эмиссии из водных растворов (в области от 100 Гц до 2,5 кГц) предполагают источник генерации звуковых волн с линейными размерами на много порядков большими, чем молекулярные кластеры [17]. Нами было обнаружено, что в некоторых гидрофильных суспензиях движение частиц отличается от любых видов конвекции высокой степенью упорядоченности и анизотропностью, причем характер движения быстро восстанавливается после любых гидродинамических возмущений. Это свидетельствует о том, что в воде могут существовать гигантские упорядоченные структуры – супранадмолекулярные комплексы. Они выполняют роль направляющих, вдоль которых в водных суспензиях движутся дисперсные частицы.

Применявшиеся ранее теоретические и экспериментальные методы исследования не позволяют детально выяснить структуру воды, поэтому изучение данного вопроса требует разработки новых исследовательских подходов и соответствующей экспериментальной аппаратуры.

#### Выбор метода исследования. Экспериментальная установка

Микрообъекты при исследовании оптическими методами в проходящем свете становятся видимыми вследствие поглощения ими света, и могут регистрироваться по снижению интенсивности светового потока. Однако существует класс микрообъектов, отличающихся от окружающей среды только показателем преломления. Такие объекты не видны не потому, что они слишком малы, а потому что они не имеют практически никакого контраста по отношению к окружающей их среде. Если объект отличается от среды показателем оптического преломления (хотя бы на незначительную величину), то он изменяет фазу падающей на него световой волны на величину

$$\Delta\varphi = (n_1 - n_2)d/\lambda$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — коэффициенты оптического преломления среды и объекта, соответственно;  $d$  — толщина микрообъекта;  $\lambda$  — длина волны света.

Глаз человека и все известные нам светочувствительные устройства (фотоматериалы, фотоэлементы и др.) способны реагировать только на изменение интенсивности световой волны. Поэтому для возможности измерения сдвига фаз световой волны эта величина с помощью какого-либо приема должна быть приведена к изменению интенсивности светового потока. Такую возможность дает интерференционный метод, принцип которого отличается от принципа фазового контраста\* и обычной оптической микроскопии. Во всех явлениях интерференции изменение

оптического пути при прохождении когерентных лучей через объект приводит к изменению интенсивности света, что делает видимыми прозрачные объекты. При использовании в качестве источника света оптического квантового генератора пространственная когерентность соблюдается по всему сечению луча. Временная когерентность определяется степенью монохроматичности (шириной полосы генерируемых колебаний).

Для выявления структур, которые должны отличаться от «объемной» воды коэффициентом преломления света, мы применили метод интерференции лазерного излучения, особенность которого заключается в использовании амплитудно-фазовой модуляции на оптических неоднородностях расширенного лазерного пучка при прохождении через жидкую систему. С помощью интерференционного метода можно определять наличие микрообъектов и проводить измерения с точностью, которой невозможно достигнуть никакими другими методами (погрешность не превышает  $0,01 \pm 0,02\lambda$ ) [18].

Для реализации этого метода нами была собрана лазерная установка (рис. 1), позволяющая исследовать образцы прозрачных веществ значительных размеров (вплоть до  $7 \times 7$  см), что обеспечивает наблюдение протяженных структур и текстур (входной зрачок обычного микроскопа имеет диаметр всего 0,7 мм). При этом появляется возможность выделять тонкий слой в объеме образца, что недостижимо в оптической микроскопии, где исследуются образцы очень малой толщины.

Работа установки состоит в следующем. Луч от гелий-неонового лазера (ЛГН-208А, мощность 1,9 мВт, диаметр лазерного пучка на расстоянии 40 мм равен  $\sim 0,6$  мм, линейное отклонение луча относительно геометрической оси посадочных мест излучателя 0,06 мм) пропускается через систему линз ( $\times 40$ ). На определенном расстоянии от объектива размещается кювета с раствором. Представленные в данной работе результаты получены с использованием стандартной кварцевой флуорометрической кюветы (длина оптического пути 1 см), в которую вносили 3 мл раствора. Оптическое изображение проецируется на экран ( $30 \times 60$  см) так, чтобы проекция кюветы занимала всю ширину экрана. Для фиксирования визуальных наблюдений и динамики движения частиц используется цифровая камера TwinkleCam Pro (сенсор — CMOS,  $640 \times 480$  пикселей или видекамера Sony Handycam Video 8, CCD-TR401E PAL). Видеозаписи в дальнейшем оцифровывали в формате avi или mpeg4.

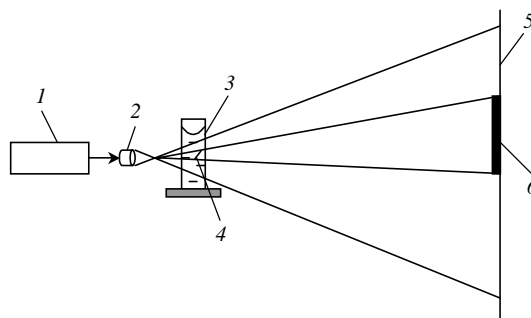


Рис. 1. Схема лазерной установки:

1 — лазер ЛГН-208А; 2 — объектив; 3 — кювета с исследуемым раствором; 4 — изучаемый микрообъект, 5 — экран, 6 — изображение микрообъекта

\* Метод фазового контраста позволяет в основном видеть контуры микрообъектов, т.е. те места, где наблюдается резкое изменение толщины исследуемого препарата. Если оптическая толщина изменяется плавно, то контур не различается.

Отдельные кадры видеозаписи получали остановкой фильма в программе «Arcsoft Videoimpression 1,6» в заданный момент времени. Обычная частота съемки — 15 кадров в секунду. Кадр запоминали, пользуясь указанной программой, в формате jpeg. Оптическое увеличение на лазерной установке подбирали оптимальным. При необходимости проводили компьютерную обработку цифровых кадров видеозаписи по программе Adobe Photoshop (6 или 7 версии) по следующему алгоритму. Заданный (по программной линейке) участок изображения копировали и увеличивали его в 10—15 раз с сохранением пропорций и с бикубическим масштабированием. Получали черно-белое изображение. Лучшей и точной передачи деталей изображения при печати добивались изменением яркости и контрастности. Все кадры, приведенные в работе (кроме оговоренных) сориентированы так, что верх и низ рисунка соответствует верхней и нижней части кюветы с исследуемым раствором.

#### Экспериментальная часть. Результаты и их обсуждение

С помощью метода интерференции лазерного излучения нами осуществлена визуализация микрообъектов. Распределение обнаруженных частиц по размерам (размерные спектры) определяли с помощью лазерного малоуглового измерителя дисперсности (particle

sizer) Malvern 3600 Ec, как описано в работе [19].

Исследовались следующие образцы: а) дистиллированная пирогенная вода, очищенная с помощью системы MilliQ (Academica), очистку проводили за сутки до исследования; б) смесь вода/этанол, воду и этанол (х.ч.) фильтровали через ядерные фильтры (Дубна) с диаметром пор 0,2 мкм; в) латексные системы, препарат латексных сфер (6 мкм) для флуоцитометрии был получен от фирмы «IDC»; г) тяжелая вода (99,9%, ТУ 95-1893-89).

#### Визуализация супранадмолекулярных комплексов воды

С использованием лазерной установки была проведена видеосъемка различных образцов водных систем. Просмотр кадров видеозаписи при большом увеличении показывает регулярное чередование светлых и темных участков (рис. 2). Светлые области имеют шарообразную форму и соединяются серыми перетяжками (см. рис. 2А). Эти области мы относим к СНМ-комплексам воды, соединяемым между собой поперечными мостиками, в результате чего образуется непрерывная сеть сложноорганизованных фибрилл. Общая ориентация изогнутых соединенных мостиками нитей из шарообразных комплексов направлена по нормали к поверхности воды, что хорошо иллюстрирует поворот изображения двух кадров верхнего ряда на 90° (рис. 2). Размеры отдельных СНМ-комплексов состав-

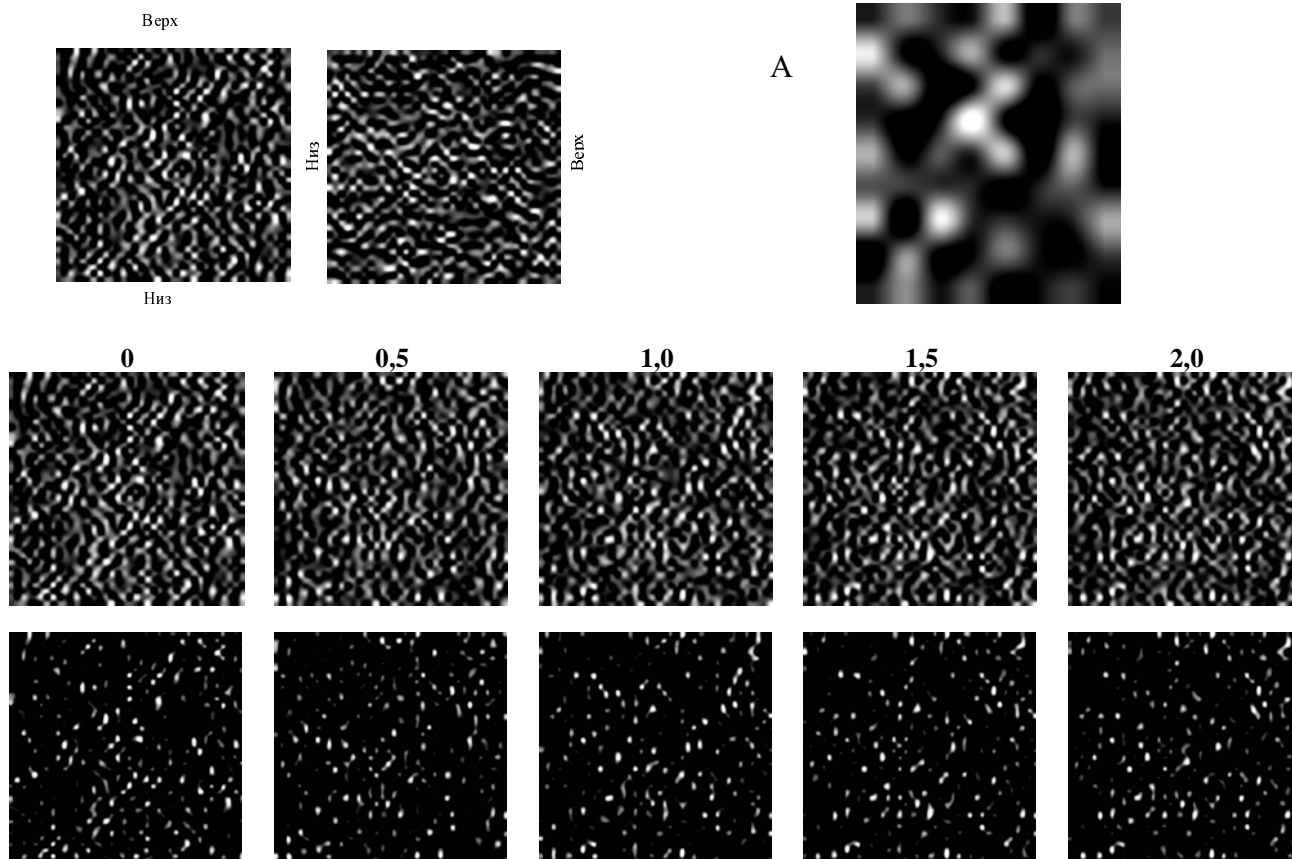
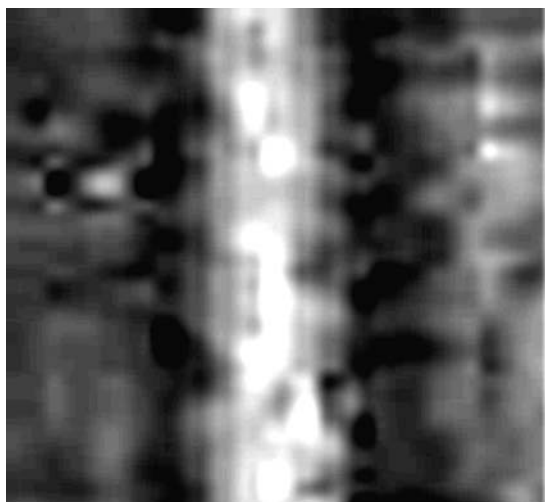


Рис. 2. Кадры видеозаписи образца бидистиллированной воды.

Каждый кадр соответствует площади сечения образца воды 2×2 мм. Верхний ряд — одно и то же изображение при повороте его на 90°. Средний ряд — кадры, иллюстрирующие изменение расположения СНМ-комплексов во времени, цифры над каждым кадром — время в секундах. Нижний ряд, идентичный среднему, получен при изменении яркости и контрастности изображения. А — увеличенное изображение 1/5 площади кадра «0» из среднего ряда (правый верхний угол), размер изображения по горизонтали соответствует 400 мкм



**Рис. 3.** Вид затопленной в бидистиллированной воде струи 1 мМ раствора фенолового красного (рН = 7,8).

В кювету (толщиной 1 см) с 3 мл воды впрыскивали аликвоту (50 мкл) раствора фенолового красного с помощью автоматической микропипетки

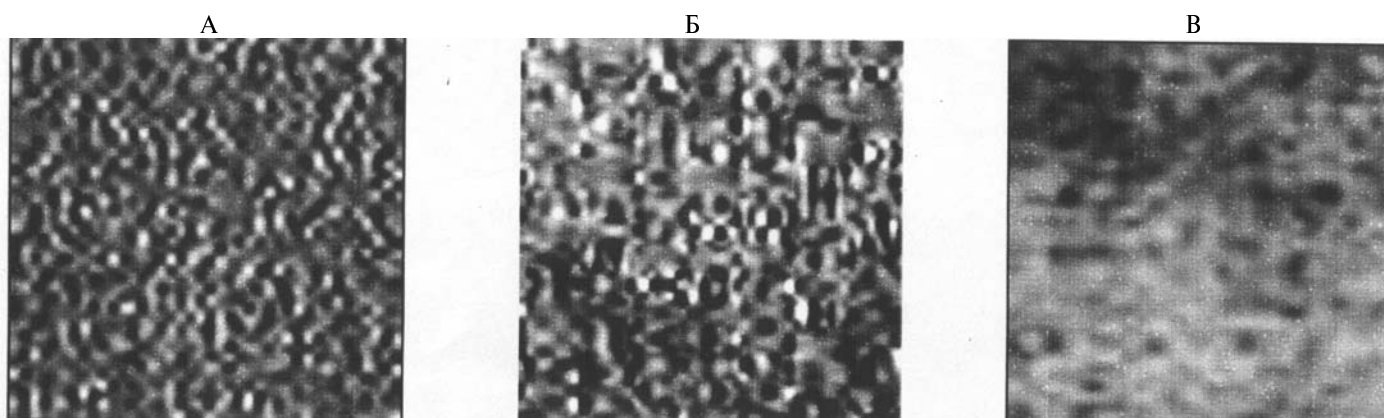
ляют 30—80 мкм. При оптическом исследовании воды в кювете, разумеется, происходит наложение изображений СНМ-комплексов, соответствующих различным слоям образца, однако особенности обработки изображения таковы, что опциями «яркость»/«контрастность» можно мнемонически выделить отдельно очень тонкий слой и сделать как бы срез в толще воды.

Пространственное расположение СНМ-комплексов непрерывно меняется во времени. Но их появление, исчезновение или перемещение легко фиксируется цифровой видеосъемкой. Как следует из видеоряда, представленного на рис. 2, время появления-исчезновения СНМ-комплексов составляет ~1,5 с, т.е. время релаксации СНМ-комплексов размерами 30—80 мкм равно приблизительно 0,5 секунды. Кинетика осцилляции СНМ-комплексов зависит от температуры, присутствия растворенных веществ и ряда других факторов.

Наличие СНМ-комплексов, т.е. образований с упорядоченной структурой и, вероятно, с более плотной упаковкой молекул воды подтверждается исследованиями прохождения затопленной струи через бидистиллированную воду (рис. 3). На рис. 3 хорошо видна струя толщиной около 400 мкм и промежуточный слой между ней и окружающей водой толщиной ≈100 мкм. Граничные слои имеют выемки и выступы с размерами 50—100 мкм. Пограничные слои намного более темные, чем окружающая вода или струя. Из фотографии следует, что струя ударяет в сферическое образование (СНМ-комплекс), который оставляет вмятину на ее поверхности и получает импульс по нормали к поверхности струи.

На рис. 4 представлены кадры с изображением структур из СНМ-комплексов в дистиллированной воде, многокомпонентном солевом растворе и 70%-ном спиртовом растворе. На кадре образца природной минеральной воды видна хорошо выраженная архитектура СНМ-комплексов, чередующихся с пластинчатыми темными областями. В спиртовом растворе четкой организации СНМ-комплексов не прослеживается — картина размыта, светлые участки не имеют четко выраженных краев и как бы разрыхлены.

Структурные исследования обычной и тяжелой воды показали, что размеры СНМ-комплексов у них различны, на кадрах видеозаписи это выявляется у образца, содержащего 50% H<sub>2</sub>O и 50% D<sub>2</sub>O (рис. 5). СНМ-комплексы с линейными размерами 150 и 40 мкм зафиксированы после трехминутного механического перемешивания этой смеси. Образование более крупных СНМ-комплексов из молекул тяжелой воды согласуется с целым рядом параметров, указывающих на большую инерционность молекул в системах, содержащих дейтерий (вместо протия). Так, для льда тяжелой воды по сравнению со льдом обычной воды время релаксации в 1,5 раза больше, а подвижность молекул на порядок меньше [5]. Более крупные размеры СНМ-комплексов, содержащих дейтерий, объясняются разницей мольных объемов обычной и тяжелой воды, составляющей 0,6% [20]. Именно на эту величину различаются кажущиеся радиусы латексных частиц (6 мкм) в приготовленных суспензиях



**Рис. 4.** Кадры видеозаписи образцов водных растворов.

А — дистиллированная вода; Б — образец природной минеральной воды «Боржом»; В — 70%-ная спиртовая настойка пиона

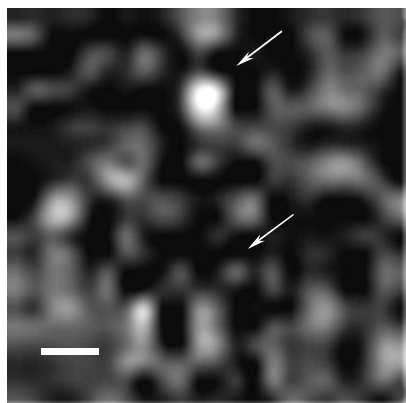


Рис. 5. Кадр видеозаписи смеси обычной (50%) и тяжелой (50%) воды.

Метка белого цвета соответствует 150 мкм. Стрелками указаны крупные (150 мкм) и мелкие (40 мкм) СНМ-комплексы

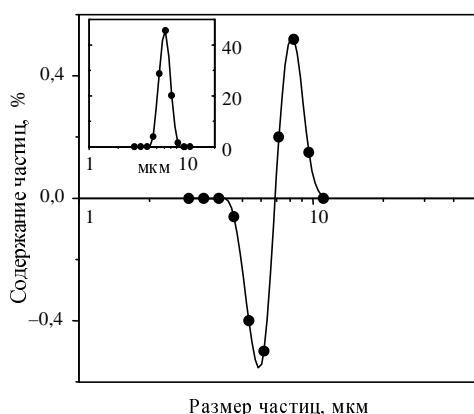


Рис. 6. Объемный спектр латексных частиц в обычной и тяжелой воде.

На вставке — исходный объемный спектр латексных шариков в обычной воде

на основе обычной и тяжелой воды (рис. 6, измерение на приборе Malvern 3600 Ec).

Как видно из рис. 4 и 5, пространственная организация и расположение СНМ-комплексов, их вид в «континуальной» воде зависят от состава водного раствора. С учетом данных о значительном времени релаксации СНМ-комплексов (см. рис. 2) следует ожидать длительного (от секунд до десятков секунд) процесса перестройки пространственной сети и изменения супранадмолекулярных комплексов при смешении воды и этанола или обычной и тяжелой воды.

#### Кинетика смешения жидкостей

Физико-химическим свойствам водно-спиртовых растворов посвящено много исследований (отметим [14, 21]). Однако в подавляющем большинстве работ рассматривается уже сформировавшийся раствор. Мы провели цифровую видеозапись событий смешения этанола и воды на лазерной установке. Покадровое изображение этого процесса приведено на рис. 7. Аликвоту этанола вносили в воду в виде капли, без резкого впрыска (кадр «0,5»). События, развивающиеся при смешении, можно разделить как минимум на две стадии. Первая стадия, включающая гидродинами-

ческое смешение растворов, длится в течение первых двух секунд и заканчивается образованием максимально опалесцирующей среды (на видеоряде — кадр «2,0»). Далее в течение 17 с мутное изображение преобразуется в сеть ярких фибрилл, разделенных затемненными участками (вторая стадия). На заключительном этапе этой стадии фибриллы медленно рассасываются и полностью исчезают по истечении 50—70 с (ср. кадры «6,50» и «180,0»). Следует отметить, что если на стадии рассасывания сети фибрилл (например, через 75 с от начала процесса) раствор перемешать (стеклянной палочкой), то весь описанный процесс повторится заново, но стадии будут менее длительными. Это явление можно объяснить, исходя из взаимодействия этанола с двумя типами фаз воды — входящей в состав СНМ-комплексов и «континуальной» водой, находящейся в зонах между комплексами. Характеристические времена диффузии спирта в объемной воде много меньше времени распада СНМ-кластеров, что приводит на первом этапе к образованию водно-спиртового раствора с вкраплениями

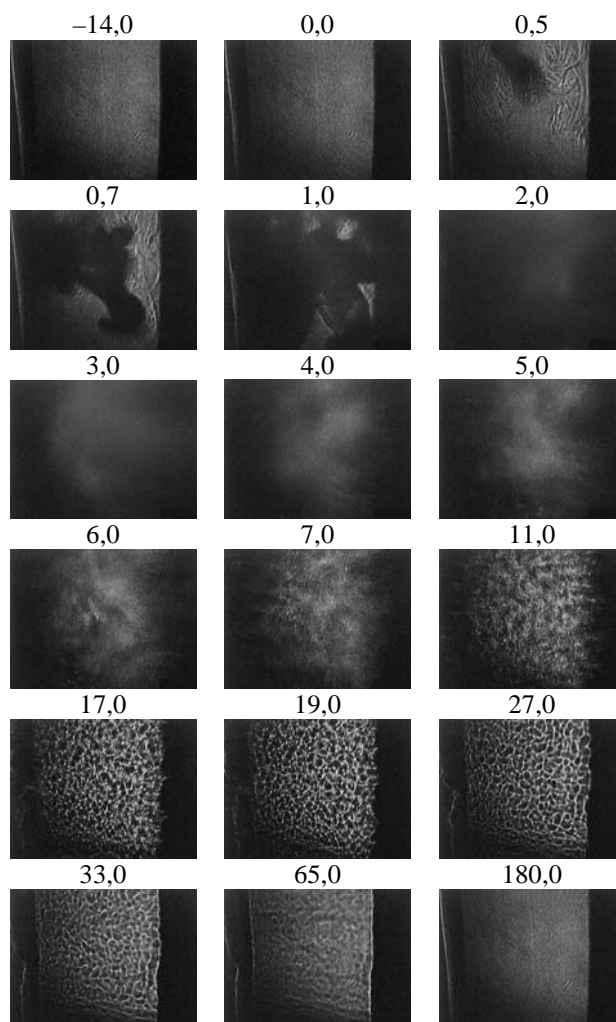


Рис. 7. Визуализация процесса образования раствора воды и этанола.

Непрерывная цифровая видеосъемка: начало — образец воды (до внесения этанола), последующие кадры — образец раствора воды (3 мл) и этанола (0,5 мл), над каждым кадром указано время в секундах. За нулевой момент времени выбран кадр «0,0», невозмущенной воды

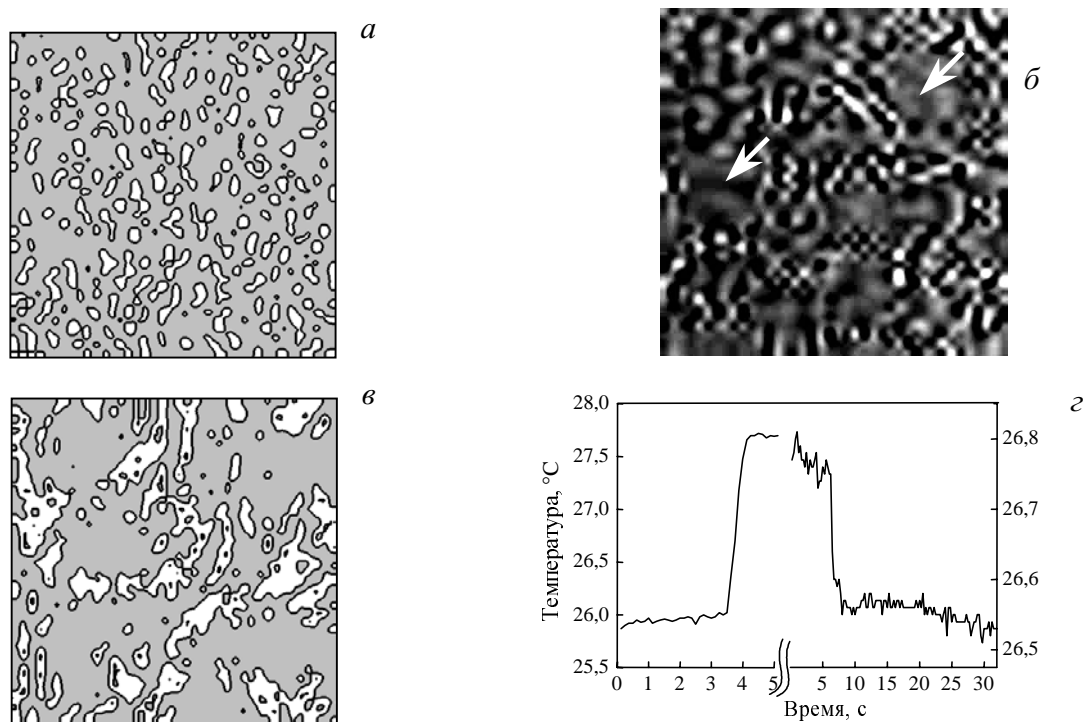


Рис. 8. Стадии смешения этанола и воды:

*a* — СНМ-комплексы воды до введения спирта (изображение получено из кадра «0,0» на рис. 7); *б* — упаковка СНМ-комплексов воды при максимальном помутнении смеси (изображение получено из кадра «2,0» на рис. 7); стрелками указаны «размытые» области; *в* — разрушение ассоциатов СНМ-комплексов на стадии образования фибриллярных структур (изображение получено из кадра «19,0» на рис. 7). Участок соответствует площади воды 2×2 мм кадра цифровой видеосъемки

СНМ-комплексов, а на втором — к внедрению этанола в состав СНМ-комплексов и их распаду.

Действительно, при введении этанола в воду, содержащую СНМ-комплексы (рис. 8*a*) на этапе помутнения организуются в ассоциаты в виде фибрилл, выглядящих более светлыми (рис. 8*б*). Формирование сети фибрилл (кадр «19,0», рис. 7) сопровождается их утолщением, разрушением и образованием внутренних лакун (рис. 8*в*). Стадия помутнения является экзотермическим процессом, а разрушение СНМ-комплексов — эндотермический процесс (рис. 8*г*). Наблюдаемая термохимическая кинетика (изменение температуры раствора в ходе его образования) согласуется со схемой процесса, включающей стадии: а) образование водно-спиртового раствора в «континуальной» воде, сопровождается выделением энергии и объединением СНМ-комплексов в фибриллы; б) внедрение этанола в СНМ-комплексы с затратой энергии на разрушение структуры СНМ-комплексов.

Обозначим начальную концентрацию спирта в «континуальной» воде через  $C_1$ , а конечную концентрацию этанола с учетом всей воды («континуальной» и содержащейся в СНМ-комплексах) через  $C_2$ . Тогда повторение процесса, демонстрируемого на видеоряде (рис. 7), возможно при повторном перемешивании раствора даже после 65 с, если  $C_1 > C_2$ . Кадры, представленные на рис. 9, показывают строение сети фибрилл на стадии их максимального развития при двух увеличениях. На рис. 9*A* хорошо виден ассоциат из семи шарообразных СНМ-комплексов размером более 200 мкм.

на рис. 9*A* хорошо виден ассоциат из семи шарообразных СНМ-комплексов размером более 200 мкм.



Рис. 9. Кадры видеозаписи, демонстрирующие ассоциаты СНМ-комплексов, образующихся при смешении спирта с водой.

Изображения А и Б получены из кадра «17,0» на рис. 7, размеры изображения по горизонтали 1,4 и 7,5 мм, соответственно

Неодинаковые концентрации спирта в разных «фазах» воды обуславливают разницу в показателях преломления СНМ-комплексов и «континуального» раствора. Это различие позволяет получить размерные спектры СНМ-комплексов (на стадии рассасывания сети фибрилл) подобно классическим измерениям распределения взвешенных частиц по размерам [19, 22]. Распределение СНМ-комплексов по их числу и объему — размерные спектры показаны на рис. 10. Видно, что максимум на спектрах приходится на размер частиц в 40 мкм. СНМ-комплексы со значительной численной долей можно обнаружить и при исследовании в диапазоне от 15 до 120 мкм. Близкие по форме кривые численного и объемного распределений указывают на то, что поверхностности, в которые вписываются СНМ-комплексы, близки к сферическим. При механическом перемешивании такого раствора (рис. 10, вставка) максимум численного распределения смещается к размеру 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 (регистрируемое прибором Malvern 3600Ес) СНМ-комплексов вплоть до размеров 1 мкм и менее отражает путь получения истинного водно-спиртового раствора. Необходимо отметить, что наблюдается сохранение устойчивости СНМ-комплексов на стадии рассасывания фибрилл: СНМ-комплексы продолжают существовать десятки секунд при отсутствии механического перемешивания.

Следует отметить, что процессы, реализуемые при двухстадийном взаимодействии этанола и воды и заключающиеся в последовательном проникновении

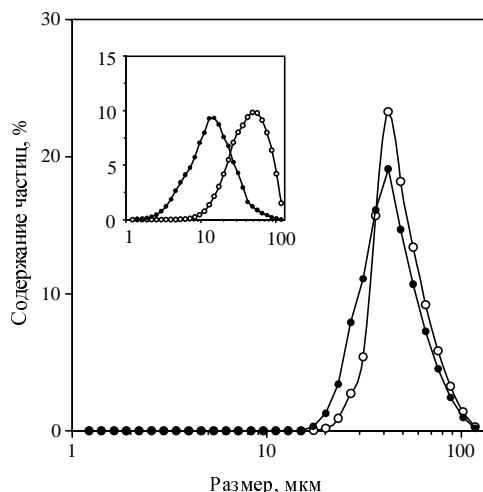


Рис. 10. Размерные спектры СНМ-комплексов в воде:

объемное (светлые кружки) и численное (черные кружки) распределения. В кювету лазерного малоуглового измерителя дисперсности Malvern 3600 Ес вносили 10 мл бидистиллированной воды, в воду добавляли 1 мл этанола. В качестве фона использовали пустую кювету или кювету с водой. Через 30–60 с (на стадии рассасывания фибриллярных структур) после внесения этанола регистрировали размерные спектры. Затем включали магнитную мешалку и через 3–5 с снова регистрировали размерные спектры СНМ-комплексов (см. вставку).

спирта в фазу «континуальной» воды и в СНМ-комплексы, не являются специфичными для смешения именно этанола с водой. Такую же последовательность событий можно наблюдать и при смешении тяжелой и обычной воды. Этот процесс отличается более быстрой кинетикой. Если аликвоту  $D_2O$  внести в обычную воду в виде капли, без резкого впрыска, то события развиваются так же, как и при смешении этанола с водой, в две стадии. Первая стадия гидродинамического смешения обычной и тяжелой воды заканчивается образованием максимально опалесцирующей среды через 0,6 с (для смеси вода/этанол — 2 с). Далее, к 3–5 с мутное изображение преобразуется в сеть ярких областей (образование фибрилл), разделенных затемненными участками (длительность процесса 2,5–4,3 с, тогда как в случае вода/этанол — 17 с). На заключительной стадии фибриллы медленно рассасываются и полностью исчезают по истечении 20 с (для смеси вода/этанол через 50–70 с).

#### Условия образования и стабилизации супраномолекулярных комплексов воды

Инициирование образования СНМ-комплексов можно ожидать при возникновении в воде устойчивых локальных неоднородностей, подобных центрам конденсации при образовании аэрозолей с водной дисперсной фазой с численной концентрацией  $10^8 \text{ л}^{-1}$ , что соответствует концентрации найденных нами СНМ-комплексов, оцениваемой с точностью до порядка. При исследованиях сверхчистых по аэрозолям помещений было обнаружено, что образование аэрозолей происходит даже при максимальной очистке помещения вследствие конденсации дипольных молекул воды на ионах, возникающих под действием космических лучей и радиоактивного фона [31, 32]. Эту же роль могут выполнять ионы  $H^+$  или  $OH^-$ , присутствующие в воде: ионы, имеющие огромное неоднородное электрическое поле ( $10^7$ – $10^9 \text{ В/м}$ ), немедленно ориентируют диполи воды с образованием плотной многослойной гидратной оболочки; гидратированные ионы  $H^+ \cdot n_1 H_2O$  и  $OH^- \cdot n_2 H_2O$  образуют ионные пары, из которых, вероятно, и строятся СНМ-комплексы, включающие до  $10^8$ – $10^9$  этих частиц. Описание этих процессов демонстрирует пример самоорганизации системы с образованием пространственно-временных структур.

СНМ-комплексы воды, вероятно, также имеют дипольный момент [33, 34], что обуславливает их ориентацию вдоль нормали к поверхности воды и образованию связей между ними. Формирование протяженной (вплоть до сантиметров) пространственной сетки с фрактальной структурой способствует стабилизации СНМ-комплексов вследствие минимизации свободной энергии [35, 36]. Следует подчеркнуть, что фрактальная организация структур «диполи молекул воды—нанометровые кластеры—СНМ-комплексы» на этом не заканчивается. В природных водах (крупные озера, моря и океаны) следовало бы ожидать формирования более крупных структур (об этом свидетельствуют полученные нами первые предварительные результаты по анализу фотоснимков поверхностей).

Термодинамической и кинетической стабилизации СНМ-комплексов воды способствуют также следующие явления. Хорошо известно, что между упорядоченной приповерхностной и объемной фазами воды

Характерные размеры и времена релаксации молекулярных кластеров и СНМ-комплексов

Частицы	Размеры, мкм	Время релаксации, с	Ссылка
Молекулярные кластеры	0,001	$10^{-11}—10^{-10}$	[4, 11, 28]
СНМ-комплексы воды (I тип)	10—100	1	Рис. 2
СНМ-комплексы водно-спиртовые (II тип)	> 100	10—30	Рис. 9 и 10

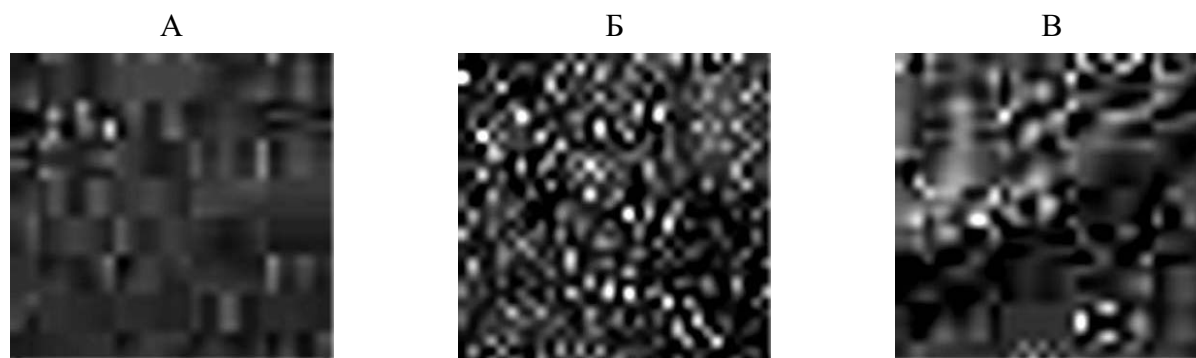


Рис. 11. Визуализации СНМ-комплексов в бидистиллированной воде при температурах 4 °С (А), 20 °С (Б), 80 °С (В). Каждое изображение соответствует площади сечения воды 1,5×1,5 мм. Температура измерялась безынерционным прибором Т4К производства НПФ «ДНК-Технология»

возникает скачок электрохимического потенциала порядка 100 мВ [37]. Следовательно, между упорядоченной фазой СНМ-комплекса и фазой объемной воды возможно образование градиента потенциала до  $10^6$  В/см, а для поверхностного слоя СНМ-комплекса эта величина может достигать еще больших значений [38]. Такой огромный градиент электрического поля приводит к очень плотной упаковке диполей воды в СНМ-комплексах [31, 39], причем поверхностный слой СНМ-комплекса будет служить в качестве виртуальной мембраны, способствующей стабилизации внутренней структуры СНМ-комплекса подобно тому, как биологическая мембрана стабилизирует содержимое клетки. При этом на поверхности СНМ-комплекса расположение диполей воды будет иным, чем во внешней фазе, что также способствует стабилизации комплексов за счет уменьшения энергии образования упорядоченных структур. Плотные гидратные оболочки из молекул воды обуславливают повышение плотности СНМ-комплексов по сравнению с объемной водой и льдом, понижение растворяющей способности, увеличение показателя преломления и изменение других свойств воды в СНМ-комплексах, и тем самым появляется возможность их визуализации методом лазерной интерферометрии. Как более редкое событие, чем осцилляция СНМ-комплексов (см. рис. 2, третий ряд), мы наблюдали их слипание и «обмен» содержимым при просмотре 15-секундного (225 кадров) непрерывного видеоряда. При образовании СНМ-комплекса II типа (см. таблицу) наличие этанола во внешней, «континуальной» фазе способствует возрастанию электрохимического потенциала и, как следствие, увеличивает время релаксации СНМ-комплекса на порядок, т.е. стабилизирует их.

#### СНМ-комплексы и аномальные свойства воды

Аномальные свойства воды часто объясняют ассоциацией ее молекул в некоторые кластеры. Однако ассоциация свойственна для целого ряда других жидкостей, но такого рода аномалии у них отсутствуют. По

нашему мнению, особое поведение воды объясняется специфическими супранадмолекулярными структурными образованиями, характерными только для воды, которые разрушаются при повышенных температурах (рис. 11). Очевидно, что образование подобных СНМ-комплексов в неполярных жидкостях исключается: на рис. 12 приведена «структура» гексана. Из рис. 11 и 12 можно также заключить, что если лазерное излучение и имеет какую-то структуру, то она не мешает исследованию жидкостей нашим методом. Из этих опытов можно также заключить, что ячейки Бенара не образуются в жидкостях под действием лазерного излучения.

Из многочисленных аномалий физических свойств воды особенно необычными являются температурные зависимости скорости звука в воде и сжимаемости воды. Скорость звука в воде сначала растет с повышением температуры, достигает максимума при 74 °С, а затем уменьшается при дальнейшем повышении температуры. Сжимаемость воды имеет минимум при 64 °С. Для тяжелой воды максимальное значение скорости звука наблюдается при 79 °С, а адиабатическая сжимаемость имеет минимум при температуре 67 °С [40].

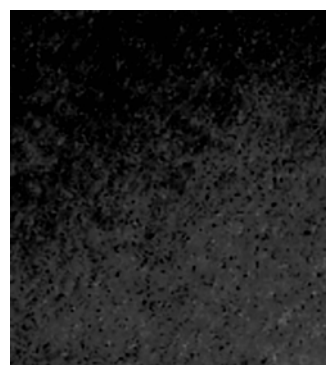


Рис. 12. «Структура» гексана при 20 °С



Зависимость вязкости воды от температуры и давления также имеет ряд интересных особенностей. Так, сдвиговая вязкость воды больше, чем вязкость четыреххлористого углерода при температурах до 23 °С, а при более высоких температурах она меньше, чем вязкость  $\text{CCl}_4$  [41, 42]. При небольших температурах (до ~30 °С) вязкость воды при повышении давления вплоть до 2000 атм уменьшается, а затем начинает расти. Для температуры 75 °С кривая  $\eta_c(p)$  уже близка к аналогичным кривым для жидкостей, не образующих водородных связей. Уменьшение вязкости воды при 2,2 °С и давлении 1500 атм до  $\sim 2 \cdot 10^{-2}$  пуаз практически равно «избыточной» вязкости воды по сравнению с вязкостью четыреххлористого углерода при той же температуре. Вязкость воды имеет минимум при всех температурах при давлении ~2000 атм, что можно объяснить только образованием структур в воде.

Примечательна и концентрационная зависимость свойств водно-спиртовых систем. Для всех смесей различных спиртов с водой максимум скорости звука и минимум адиабатической сжимаемости наблюдаются в области объемных концентраций спирта 20–25% [43]. При повышении температуры максимум скорости звука в смеси этанол/вода смещается в сторону меньших концентраций спирта и все кривые пересекаются в одной точке. При определенной концентрации спирта (17%) скорость звука не зависит от температуры. Интересно, что максимальное значение скорости звука в водно-спиртовой системе (1590 м/с) при 36 °С достигается при концентрации спирта 13,5% (масс.), а в среде вода/формамид (1565 м/с) при 50 °С и при концентрации формамида 20% (масс.). Как показывает рис. 11, при повышении температуры начинается разрушение СНМ-комплексов воды и, следовательно, для разрушения их в системе вода/спирт требуется меньшее количество спирта. Это и обуславливает сдвиг максимума скорости звука или, соответственно, минимума сжимаемости в сторону меньших концентраций спирта. Согласно [44], добавление небольших количеств соли в систему вода/спирт может вызвать такое же изменение скорости звука, как и повышение температуры. Появление максимума на кривых поглощения звука при одних и тех же значениях концентрации спирта в воде до сих пор не находило бесспорного объяснения.

Весьма показательно изменение коэффициента поглощения звука  $2\alpha/f^2$  в воде от температуры. В области температур от 0 до 40 °С величина  $2\alpha/f^2$  уменьшается в четыре раза [45] и далее остается практически постоянной. По нашему мнению, это свидетельствует о наличии в воде СНМ-комплексов микрометровых размеров, которые распадаются при повышении температуры. Поскольку на характер взаимодействия ультразвука с веществом оказывают влияние не столько параметры сплошной среды, сколько границы раздела сред, обладающих различными акустическими свойствами, то данные по изменению  $2\alpha/f^2$  при изменении температуры можно интерпретировать как подтверждение наличия в воде структурных образований, разрушающихся при повышении температуры и добавлении спирта.

Рис. 11 демонстрирует структурные изменения, происходящие в воде при повышении температуры от 4 до 80 °С. При 4 °С СНМ-комплексы плотно упакованы и образуют текстуру, напоминающую паркет.

Как известно, вода при этой температуре имеет максимальную плотность. При повышении температуры до 20 °С в структуре воды происходят существенные изменения — число свободных СНМ-комплексов становится максимальным. Затем, при дальнейшем повышении температуры они постепенно разрушаются, число их уменьшается, и этот процесс в основном заканчивается при 75 °С, что объясняет многие аномалии воды, в том числе и указанные выше. Интересно отметить, что при сравнении кадров, представленных на рис. 11, видно, что с повышением температуры СНМ-комплексы увеличиваются в размерах, что подтверждает высказанное ранее предположение о построении их из гидратированных ионных пар.

Сложная организация структуры воды как единого ансамбля, включающего в себя СНМ-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, система как бы испытывает бесконечные структурные переходы.

При построении различных моделей жидкой воды опускается факт постоянного наличия в ней гидратированных ионов водорода и гидроксила в количестве  $6,02 \cdot 10^{16} \text{ л}^{-1}$ . По нашему мнению, эти ионы играют решающую роль в создании структуры воды. Они образуют как бы динамическую сверхрешетку из СНМ-комплексов и благодаря дальнему взаимодействию 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. Подтверждением этому могут служить простые опыты по наблюдению оптическими методами за процессом нагревания дистиллированной воды в емкости вместимостью около 1 л, помещенной на сильно нагретую поверхность (температура 300–400 °С). При температуре раствора около 36 °С вблизи дна сосуда начинают образовываться своеобразные волны, которые медленно поднимаются вверх. Их характерный вид и очень малая скорость перемещения (2–5 см/с) позволяют говорить о плавном «фазовом» переходе в такой своеобразной «дисперсной» системе, как вода, развивающемся с образованием солитонов. При дальнейшем повышении температуры раствора количество солитонов и их скорость непрерывно возрастают. Процесс образования солитонов прекращается при 75 °С, несмотря на огромный градиент температур между нагретой поверхностью и нижним слоем воды в сосуде. Опыт можно трактовать так: при температуре выше 75 °С вода превращается в «однофазную» изотропную жидкость с другими свойствами, чем при более низких температурах, когда в воде присутствуют СНМ-комплексы, образующие фрактальные структуры.

Еще более показателен следующий простой опыт: если в химическом стакане вместимостью ~1 л нагревать (с помощью нагревателя) его верхнюю часть (~0,5 л) до 95 °С, то при этом в нижней части температура не повышается выше 20 °С. Между верхней и нижней частями сосуда (нагретой и холодной водой) возникает хорошо видимая граница раздела, которая

медленно перемещается вниз. Это еще раз свидетельствует о том, что нагретая выше 75 °С вода и вода при температуре 20 °С ведут себя как различные жидкости. При покачивании сосуда на границе «структурированной» воды, т.е. содержащей СНМ-комплексы и «однофазной» воды, хорошо видны волны, которые имеют очень интересное строение.

Полосы поглощения воды в дальней ИК-области при 50, 170 и 290 см<sup>-1</sup> могут также служить подтверждением наличия в воде супранадмолекулярных структур с размерами ~200 мкм, 60 мкм и 34 мкм [46—48]. Интересно отметить, что при изотопном замещении на дейтерий эти частоты практически не изменяются, что свидетельствует о колебаниях крупных структурных единиц.

#### *Анализ результатов исследований структуры воды*

Для объяснения новых экспериментальных данных основные теории о структуре воды (кварцеподобная структура Бернала—Фаулера, теория изгиба связей Попла, структурные пустоты Самойлова, структурные дефекты Форслинда, теория «гидрата воды» Полинга, ассоциации Эйкена, мерцающие кластеры Франка—Вена, однородная структура Ортентлихера—Фогельхута) комбинируются и дополняются новыми идеями. В итоге появились теории водного полимера Гирера—Виртца, модели Перрама, Нартена, Зацепиной, Саймонса, Саркисова—Маленкова—Датевского и многие другие. Все эти теории рассматривают структуру воды с характерными размерами молекулярных образований около 0,001 мкм.

В наших исследованиях было показано существование супранадмолекулярных комплексов воды размерами 10—100 мкм и численной концентрацией порядка 10<sup>8</sup> л<sup>-1</sup>. Эти результаты не вступают в противоречие с полученными ранее данными. Дело в том, что полученные ранее результаты относятся к явлениям, происходящим в воде и водных растворах, которые тандемно независимы [24] (т.е. несопряженные из-за огромных временных различий) от процессов в молекулярных кластерах воды. Эти процессы и кластеры исследовались методами компьютерного моделирования, рентгенографии, нейтронографии, светорассеяния и др., так как времена релаксации СНМ-комплексов составляют от одной до десятков секунд. К тому же СНМ-комплексы — намного более крупные (на пять порядков) структурные образования по сравнению с описанными в литературе структурами (см. таблицу).

По причинам сравнительно небольшой концентрации СНМ-комплексов в объемной («континуальной») воде и их невысокой подвижности, небольшого различия в упаковке молекул по сравнению с «континуальной» водой, а также из-за сравнительно больших размеров СНМ-комплексов воды современные методы структурного анализа малоэффективны для исследования этих комплексов. Так, используемая в нейтронографии длина волны тепловых нейтронов (~1 Å) соизмерима с межатомным расстоянием в конденсированных средах, поэтому данный метод отражает взаимодействие нейтронов с отдельными рассеивающими центрами и дает информацию только о динамических свойствах отдельных атомов или молекул. Рассеяние нейтронов дает информацию о явлениях, завершающихся за 10<sup>-11</sup> с. Холодные нейтроны применяются для исследования медленного диффузион-

ного движения атомов и молекул. К тому же вследствие сильного поглощения ядрами в плотных веществах нейтроны существуют единицы миллисекунд [25, 26]. В рентгеновском структурном анализе применяется излучение с длиной волны приблизительно ~1 Å, т.е. также порядка размеров атомов [26]. Применение электронографии для структурных исследований затрудняет сильное взаимодействие электронов с веществом, поэтому толщина просвечиваемых образцов должна составлять не более десятых долей микрометра. Электронография обычно применяется для исследования структур, включающих 10—20 атомов [27]. Измерения методом светорассеяния не могут дать прямой информации по колебательно-усредненной структуре жидкости. По измерению углового распределения рассеянного света можно получить информацию только об объемных свойствах [28].

Все перечисленные методы, а также математическое моделирование хорошо подходят для исследования мгновенной, колебательно-усредненной и диффузионной структуры воды (I, V и D структуры) [28, 29] с временами релаксации от 10<sup>-13</sup> до 10<sup>-7</sup> с и с характерными размерами до 0,001 мкм при усреднении как по времени, так и по пространству.

Дифракционная картина, формируемая пучком рентгеновских лучей, прошедших через образец жидкой воды, содержит детальную информацию о D-структуре жидкости. Большинство особенностей радиальной функции распределения структурных образований в воде согласуется с тетраэдрической конфигурацией ее молекул. При усреднении по большему промежутку времени для каждой молекулы воды обнаруживается четыре или несколько большее число соседей. Представленные в [28; рис. 4.3 и рис. 4.4] экспериментальные данные о реальной концентрации молекул вблизи 3,5; 4,5 и 7 Å не могут быть объяснены на основании только одной строгой тетраэдрической конфигурации. По нашему мнению, дополнительные максимумы в функции радиального распределения относятся не к объемной воде, а к воде, образующей СНМ-комплексы.

Развиваемые нами представления о существовании СНМ-комплексов позволяют объяснить не только наличие максимумов в радиальных функциях распределения молекул в жидкой воде при 3,5; 4,5 и 7 Å, но и изменение этой функции при изменении температуры: максимумы при 4,5 и 7 Å становятся менее четкими при повышении температуры и почти полностью исчезают при 75 °С, что соответствует температуре, при которой разрушаются СНМ-комплексы (рис. 11, Б, В). При 4 °С эти максимумы наиболее выражены, что согласуется с наибольшей плотностью воды и с наиболее плотной упаковкой СНМ-комплексов (рис. 11, А). Остаточные максимумы при 3,5 и 7 Å, не исчезающие на кривых функций радиального распределения жидкой воды при температурах выше 75 °С, соответствуют тетраэдрической конфигурации структур объемной воды, которая более устойчива и сохраняется при температурах до 200 °С.

В работе [30] опытным путем показано наличие тесной корреляции между рентгенографическими данными по структуре жидкости и их вязкости, что хорошо согласуется с результатами наших предварительных опытов по измерению вязкости образцов обычной дистиллированной воды и той же воды, обработанной ультразвуком, при одной и той же температуре, по скорости падения одного и того же легкого

шарика диаметром 5 мм. Скорость падения шарика в воде, обработанной ультразвуком, в 1,15 больше, чем в исходной воде.

### Заключение

В настоящей работе приведены экспериментальные факты, свидетельствующие об образовании супранадмолекулярных комплексов воды с линейными размерами 30–100 мкм и временем релаксации свыше одной секунды, распределенными в «континуальной» воде. Для их визуализации был применен новый подход с использованием лазерного излучения, позволяющего уловить незначительную разницу в показателе преломления двух «фаз» воды.

Следствием существования СНМ-комплексов, объединенных в пространственную фрактальную сеть, являются двухстадийные процессы образования растворов этанол/вода и растворов D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O.

Обнаруженные супранадмолекулярные комплексы вносят существенные коррективы в представления о структуре воды. Они непротиворечиво включают в себя все ранее полученные экспериментальные факты, касающиеся организации H<sub>2</sub>O в нанометровые кластеры с временами релаксации 10<sup>-11</sup>–10<sup>-9</sup> с, т.е. на 5 и, соответственно, 10 порядков меньшими, чем таковые для СНМ-комплексов. Наличие супранадмолекулярных комплексов в воде позволяет объяснить многие экспериментальные факты, которые ранее не имели стройного, логичного обоснования. На основании развиваемых нами представлений можно предсказать ряд новых эффектов. Полученные результаты открывают новую страницу в изучении процессов в природных водах. Так, полученные результаты, активно используются нами для объяснения микростратификации поверхностного микрослоя морей и океанов, энергомассообмена океана и атмосферы и других явлений. В практическом плане результаты настоящего исследования могут служить основой для создания новых простых по исполнению методов экспресс-контроля качества и оперативного определения подлинности жидких прозрачных растворов лекарственных веществ и пищевых продуктов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Pisztai L.* Physica B: Condensed Matter., 2000, v. 276–278, p. 419.
2. *Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Набережнин Ю.И., Тьттик Д.Л.* Росс. хим. ж. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 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.* 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.* Phys. Status Solidi (B), 1985, v. 115, № 2, p. 631–640.
8. *Plumridge T.H., Waigh R.D.J.* Pharm. Pharmacol., 2002, v. 54, № 9, p. 1155–1179.
9. *Colson S.D., Dunning Jr. T.H.* Science, 1994, v. 265, 5168, p. 43.
10. *Kusalik P.G., Svishchev I.M.* Science, 1994, v. 265, 5176, p. 1219.
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.* Journal of Physics: Condensed Matter., 2000, v. 14, № 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. *Войтлылов В.В., Какорин С.А., Трусов 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.* Ж. структ. химии, 1981, т. 22, с. 56–63.
17. *Смирнов А.Н.* Росс. хим. ж. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. 45, с. 29–34.
18. *Иваницкий Г.Р., Кунский А.С.* Исследование микроструктуры объектов методами когерентной оптики. М.: Энергия, 1974, 370 с.
19. *Сыроежкин А.В., Синюк Т.Ф., Лебедев И.М. и др.* Метеорология и гидрология, 2000, № 10, с. 55–61.
20. *Физические величины.* Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991, 1231 с.
21. *Lattana R., Cannistraro S.* Chemical Physics, 1996, v. 213, № 1–3, p. 95–110.
22. *Сыроежкин А.В., Гребенникова Т.В., Байкова В.Н. и др.* Клиническая лабораторная диагностика, 2002, № 5, с. 35.
23. *Lopez E., Ortiz W., Quintana I.M.* Chemical Physics Letters, 1998, v. 287, № 3–4, p. 429–434.
24. *Еришов Ю.А.* Термодинамика квазиравновесий в биологических системах. М.: ВИНТИ, 1983, 138 с.
25. *Динамические свойства твердых тел и жидкостей.* Исследования методом рассеяния нейтронов. М.: Мир, 1980, 254 с.
26. *Кривоглаз М.А.* Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Физмат, 1967, 158 с.
27. *Вайнштейн Б.И.* Структурная электронография. М.: Химия, 1956, 243 с.
28. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975, 206 с.
29. *Фриш И.Э.* Статистическая теория жидкостей. М.: Физмат, 1961, 471 с.
30. *Голик А.З.* ДАН СССР, 1957, т. 114, с. 361.
31. *Лапишин В.Б., Яблоков М.Ю., Палей А.А.* Ж. физ. химии, 2002, т. 76, № 10, с. 1901–1903.
32. *Способ воздействия на атмосферные образования.* Патент РФ № 2112357. 10.10.1997.
33. *Кондратьев К.Я.* Аэрозоль и климат. Экологическая химия, 1998, т. 7, № 2, с. 73–85.
34. *Ширяева С.О.* Ж. теор. физики, 2000, т. 70, вып. 6, с. 20–26. <http://www.ioffe.ru/journals/jtf/2000/06/p20-26.pdf>
35. *Ролдугин В.И.* Успехи химии, 2003, т. 72, № 10, с. 931–959.
36. *Puglisi A., Loreto V., Marini Bettolo Marconi U., Vulpiani A.* Phys. Rev. E Stat. Phys. Plasmas Fluids Relat. Interdiscip. Topics, 1999, v. 59(5Pt B), p. 5582–5595.
37. *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.
38. *Coulson C.A., Maccolln A., Sutton L.* Trans. Farad. Soc., 1956, v. 48, № 106.
39. *Latmann G. J.* Electroanal. Chem., 1998, v. 450, № 2, p. 289.
40. *Sagemann R. e. a. J. Chem. Phys.*, 1953, v. 21, p. 819.
41. *Jonas J., de Fries Ibid.*, 1977, v. 66, № 3, p. 896.
42. *Lawrence D. e. a. Ibid.*, 1971, v. 75, p. 2016.
43. *Parshad R. J.* Acoust. Soc. Amer., 1948, v. 20, p. 66.
44. *Parshad R. J.* Chem. Phys., 1947, v. 15, p. 418.
45. *Hall L.* Phys. Rev., 1947, v. 72, p. 537.
46. *Cross P. C. e. a. J. Amer. Soc.*, 1937, v. 59, p. 1134–1135.
47. *Wall T.T., Horning D.F.* J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 2079.
48. *Moskovic M., Michaelian K.H.* J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1301