

**В.В. Гончарук, В.Н. Смирнов,
А.В. Сыроешкин, В.В. Маляренко**

КЛАСТЕРЫ И ГИГАНТСКИЕ ГЕТЕРОФАЗНЫЕ КЛАСТЕРЫ ВОДЫ

Проанализирована концепция гигантских гетерофазных кластеров воды (ГГКВ) в связи с имеющимися в литературе данными о различных механизмах образования кластеров в воде. Сделаны выводы о том, что в состав ГГКВ могут входить кластеры воды малых размеров, а в образовании и стабилизации ГГКВ важную роль играет присутствие дейтерия, находящегося в воде в виде НДО.

В настоящее время признано, что благодаря межмолекулярным водородным связям вода по своим свойствам резко отличается от других гидридов и имеет ассоциативную структуру [1], наличие которой обуславливает в глобальном масштабе климат Земли, происхождение и поддержание жизни. Кластеры, т.е. упорядоченные ассоциаты молекул воды, вызывают интерес ученых в связи с тем, что они образуются именно в области температурного интервала существования живой природы и способны приводить к "мягким" локальным изменениям свойств воды, ускоряя или тормозя биологические и другие природные процессы.

Главным аргументом противники кластерообразования считают малое время оседлой жизни молекул (порядка 10^{-11} с⁻¹), препятствующее образованию структур ближнего порядка из большого числа молекул воды [2]. Устойчиво мнение [3], что структура воды описывается случайной сеткой Н-связей, содержащей деформированные и разорванные связи и постоянно перестраивающейся в процессе теплового движения молекул. Аномальные свойства объяснены наличием, с одной стороны, тенденцией к построению энергетически выгодной упорядоченной сетки Н-связей, а с другой – стремлением к плотноупакованному состоянию с разрывом и деформацией Н-связей.

Так как снижение температуры действует как упорядочивающий фактор на структуру воды, то возможно образование из молекул димеров, тримеров, ассоциатов с большим числом молекул, т. е. кластеров. В зависимости от метода исследования кластеров в их составе определяют от 2 – 15 до 50 – 60 и более молекул воды [4 – 6]. По нашему мнению, такие результаты свидетельствуют о том, что диапазон размеров существую-

© В.В. ГОНЧАРУК, В.Н. СМИРНОВ, А.В. СЫРОЕШКИН, В.В. МАЛЯРЕНКО, 2007

щих в воде кластеров достаточно широк. Противникам кластерообразования можно возразить также тем, что, несмотря на высокие скорости вращательного и поступательного движения молекул воды, существуют гидратные оболочки ионов большой протяженности, в которых макроструктура воды значительно изменена [1].

Кроме того, в соответствии с современными представлениями движение молекул малых размеров типа воды в жидкости при комнатных температурах имеет характер вращательных колебаний около положения равновесия, что, по нашему мнению, может способствовать кластерообразованию. Только при повышении температуры воды до 70 – 80°C, согласно соотношению Эйнштейна ($\tau = \tau_0 e^{U/kT}$, где τ – время корреляции вращательного движения), движение молекул уподобляется вращению в газовой фазе, существенно уменьшая стабильность кластеров. В последнее время идея кластерообразования получает все большее признание и экспериментальные подтверждения различными методами [7 – 10].

В связи с успешными экспериментами по изучению гигантских гетерофазных кластеров воды (ГГКВ) [7] определение кластеров как фрагментов воды с измененными свойствами потребовало уточнения. ГГКВ – это "микрообъемы" воды, в образовании которых принимают участие молекулы HDO. Существование ГГКВ позволяет дифференцировать упорядоченные ассоциаты меньших размеров как микрокластеры (содержащие до 6 – 20 молекул) или малые кластеры (содержащие от 20 до 80 – 100 молекул). ГГКВ содержат $10^{10} \div 10^{13}$ молекул воды [7].

Движущей силой кластерообразования по Френкелю [11] является ориентация и поляризация дипольных молекул жидкости. Для воды, находящейся в объеме образца, первичными упорядочивающими силами прежде всего являются близкие по структуре участки стенок стеклянного сосуда. Кроме того, по развиваемым нами представлениям о ГГКВ кластерообразованию способствует растворенный дейтерий. По одному из предлагаемых механизмов участие дейтерия заключается в образовании объемной сетки, составленной из цепочек, содержащих молекулы HDO.

В основе упорядочивающего действия родственной по структуре поверхности силиката лежит способность оксидов образовывать кислотные и основные поверхностные группы благодаря участию центров Льюиса и Бренстеда [12]. Сродство центров поверхности оксида к электронным парам или протонам приводит к адсорбции молекул воды в определенной конфигурации. Наилучшим образом эта конфигурация поверхностных зарядов соответствует структуре льда для оксидов кремния. При адсорбции воды полислоями вблизи поверхности силиката происходит образование зародышей и малых кластеров, а примесь HDO в воде может играть решающую роль в формировании и стабилизации

ГГКВ. Энергия гидратации ионов электролита в несколько раз превышает энергию водородной связи в воде (так, для иона Na^+ – в 5,2, Cl^- – в 4,2 раза [13]). В этой связи при добавлении первых порций электролита в воду, возможно, вследствие вхождения части НДО в гидратные оболочки ионов происходит образование новых кластеров и некоторое изменение структуры ГГКВ.

Под поляризующим действием ионов растворяемого электролита вода, находящаяся в контакте с силикатной поверхностью, изменяется по структуре, количеству и составу микрокластеров и малых кластеров. Авторы работы [14] сделали предположение о разрушении кооперативных водородных связей воды вводимым электролитом. По нашему мнению, существование кооперативных Н-связей, способных охватывать весь объем образца воды, в сочетании с поляризующим действием силикатной поверхности указывает на возможность образования кластеров больших размеров, таких, как ГГКВ.

В ряде работ [4, 15 – 17, 19 – 22] описаны методы получения кластерной воды. Так, в [15] для получения воды, содержащей микрокластеры, использовали энергию кавитации пузырьков воздуха, повторяя процесс при разогреве воды до 60°C . Авторы считают, что разрыв кавитационных пузырьков приводит к разрушению молекулярных структур жидкости, превращая их в более мелкие структуры, и таким образом образуются микрокластеры воды. В [16] кластерную воду получали путем магнитогидродинамической обработки.

Прямое наблюдение кластеров затруднено, поэтому при изучении свойств воды (спектры ЯМР, ИК, УФ, спектры интерференции лазерного луча, Рамановские спектры, вязкость, электропроводность и др.) их аномалии относят к проявлению кластеров.

В [4] для получения кластерной воды исходную воду кипятили, превращая в пар, затем его пропускали через магнитное поле, конденсировали при температуре чуть выше 0°C , облучая светом в области от ИК- до УФ- спектра (по условиям [17] излучение должно иметь длину волны в диапазоне от 610 нм до 1 мм). При этом добавляли в конденсат в качестве шаблона кристаллизации метасиликат натрия с концентрацией $< 1\%$. Таким путем получали микрокластеры воды. Наличие кластеров в воде связывали с шириной сигнала ЯМР, вязкостью и электропроводностью. Размер кластеров оценивали по ширине линии ЯМР на изотопе кислорода ^{17}O . Для этого испытуемую воду помещали в кварцевую кювету объемом 2 см^3 , размещенную в резонаторе спектрометра ЯМР. Микрокластеры воды дают сигнал ЯМР ^{17}O шириной $< 115\text{ Гц}$. Эталонном кластерной воды авторы [4] считают образцы с шириной сигнала ЯМР $60 - 70\text{ Гц}$. Электропроводность кластерной воды – $\sim 3,7\text{ мкСим/см}$, по-

верхностное натяжение – < 61 дин/см. По амплитуде и ширине сигнала ЯМР с помощью компьютерной программы оценивали концентрацию микрокластеров, содержащих от 3 до 15 молекул воды. По-видимому, существенную ошибку в такой метод определения микрокластеров могут вносить магнитогидродинамические эффекты. Взаимодействие магнитного поля высокой напряженности с пристенным слоем воды, находящейся в кварцевой кювете, особенно при использовании обычной методики вращающейся кюветы, приводит к возникновению ЭДС, электрического тока и др. [18], наличие которых ставит под сомнение достоверность получения информации об определении кластеров в воде.

В [19] высококластеризованную воду, обладающую повышенным сродством к маслам и жирам, получали обработкой чистой воды с электропроводностью 0,09 мкСим/см при помощи ряда методов (магнитным полем, слабым электрическим током, электрическим полем, керамикой, ИК-облучением, высокочастотным облучением, механической обработкой, озвучиванием, ЭДС, лазерным лучом и природными минералами).

В [20] водные кластеры получали, диспергируя воду в жидком топливе. Кластеры оценивали, используя спектры, характерные для вибрационных колебаний молекул в интервале $250^{-1} - 5^{-1}$ см. Записывали спектр комбинационного рассеяния, который далее подвергали математической обработке, и находили в жидком топливе кластеры воды размером < 2 нм, включающие $5 \div 300$ молекул воды. Авторы считают, что кластеры представлены как частицами с пентагональной симметрией, так и частицами с пентагональной додекаэдрической симметрией.

Известен метод синтеза кластерной воды путем контактирования воды с силикатной поверхностью. Например, в [21] получали микрокластеры, состоящие из 5 – 8 молекул воды. Для обнаружения кластеров применяли метод дальней ИК-спектроскопии (диапазон спектра – 50 – 200 мкм). Записывали ИК-спектры исходной и пропущенной через керамическую мембрану воды следующего состава, %: $\text{SiO}_2 - 50 - 70$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10 - 30$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 10 - 20$; $\text{MnO} - 0,1 - 0,3$; $\text{ZnO} - 0,01 - 0,05$; $\text{CoO} - 1 - 1,2$. Мембрану готовили из смеси порошков этих материалов, имеющих диаметр частиц от 1 до 5 мкм. Соотношение керамики к воде составляло 20%, продолжительность контакта – не менее 12 ч. Снижение интенсивности сигнала воды в ИК-спектре использовали для расчета количества кластеров. Кластерная вода, имеющая рН от 5 до 7,5, находит практическое применение [22].

Сторонники кластеров [19] считают, что после плавления льда остатки льдоподобной структуры, сохраняющие ближнюю упорядоченность (тетраэдрический льдоподобный каркас), продолжают существовать в

воде в некотором интервале температур. В [23] при рассмотрении аномалий предкристаллизации вблизи точки плавления был сделан вывод, что кластеры появляются в процессе "конгломератного плавления кристаллов с водородными связями". При повышении температуры происходит постепенное уменьшение доли воды, связанной в кластеры:

Доля неразорванных водородных связей	Температура, °С
0,53.....	0
0,49.....	10
0,46.....	20
0,43.....	30
0,41.....	40
0,39.....	50
0,37.....	60
0,36.....	70

Существует мнение [23], что вода, хотя и образуется из сетчатого кристалла (льда), однако не является сетчатым расплавом по следующим причинам. В воде присутствуют кластеры с разнообразными структурами, поэтому нельзя плавление льда отождествлять только с разрушением трехмерной сетки за счет равномерного разрыва водородных связей. Кроме того, водородные связи между соседними молекулами воды подвержены изменению угла, что усложняет представления об образовании однотипных дефектов при плавлении льда.

Связь плавления и кластерообразования в работе [23] раскрыта, по-видимому, не достаточно полно, так как не учитывается взаимозависимость процессов, сопровождающих оба явления. В частности, не связанные водородными связями одиночные молекулы воды могут участвовать не только в межкластерных процессах, но и внутрикластерных. Именно на учете возможности расположения одиночных молекул воды в полостях тетраэдрического льдоподобного каркаса развились представления Самойлова и двухструктурная модель Холла. Причем, согласно Самойлову, аномалии свойств воды связаны не с ассоциацией молекул, а со структурными особенностями (большой ажурностью структуры и сильно выраженной ближней упорядоченностью [24]). ГГКВ могут содержать в своей структуре фрагменты как ассоциированных молекул воды, так и фрагменты, обладающие ажурной структурой или сильно выраженной ближней упорядоченностью.

Льдоподобные фрагменты с ажурной структурой, покрытые снаружи слоями мономолекулярной воды, существуют лишь ограниченное время. Как показано методом ЯМР, в слоях толщиной ~ 4 нм на поверхности льда подвижность молекул воды на порядок ниже, чем в объеме воды [25].

Амфотерность SiO_2 , наличие на поверхности как кислотных, так и основных центров [12] и близость параметров молекулярной структуры воды и оксида кремния приводят к тому, что при взаимном контакте молекулы воды достраивают структуру оксида; в результате на поверхности стекла образуются монослои воды с измененной вязкостью и плотностью. Нарастанию слоев воды способствует поляризация частиц жидкости под влиянием электростатических сил [26]. Увеличение продолжительности контакта воды с силикатной поверхностью обеспечивает кластерообразование, так как релаксационно-протекающее перераспределение Н-связей воды в монослое охватывает близлежащие слои воды и постепенно передается в остальной объем. Влияние гидрофильной стенки на вязкость воды может распространяться на расстояния порядка 10 нм [27]. По нашему мнению, фрагменты объема воды поляризуются в пристенных областях, и по сути являются кластерами с размерами до 10 нм. При возрастании размера и массы до критической величины такой кластер преодолевает удерживающие его поверхностные силы, отрывается от стенки и переходит в объем воды, где существует некоторое время. Согласно оценкам методом ЯМР, на силикатной поверхности толщина измененного по структуре слоя воды достигает 30 нм, причем также отмечено сильное влияние степени гидрофильности поверхности [28]. В первых двух слоях на гидрофильной поверхности молекулы воды могут быть диссоциированы больше, чем в остальном объеме воде [29]. Фактически, полученные методом ЯМР результаты также являются подтверждением образования кластеров воды вблизи силикатной поверхности.

В водных слоях толщиной $> 40 - 50$ нм действуют в основном силы электростатического отталкивания [30], которые способствуют образованию под их поляризующим влиянием кластерных структур размерами до 40 – 50 нм. Упорядоченность таких структур зависит от длительности поляризующего воздействия электростатического поля и подчиняется закономерностям, характерным для миграционной поляризации [31].

Способность воды к кластерообразованию замечена и при контакте с металлической поверхностью [6] (с образованием гексамеров типа $(\text{H}_2\text{O})_6$ [32]) и подтверждает свойство молекул воды – постоянно находиться в связанном состоянии водородными связями.

Неравноценность процессов образования и таяния льда [1, 23] принято объяснять особенностями накопления концентрации дефектов в твердой фазе при приближении к температуре плавления [11, 23]. По-видимому, следует учесть влияние кластерообразования, в частности при переохлаждении. Здесь перспективна высказанная в [33] идея об участии кластеров как отдельной термодинамической фазы, влияющей на фазовый переход вода/лед. Переохлаждения воды и способность кристаллизоваться, а не образовывать аморфный лед, подтверждают ее кластерную структуру.

Поляризационные процессы играют важную роль в свойствах воды, содержащей кластеры. Микровязкость воды (т. е. вязкость воды локального окружения молекул зонда ЭПР) изменяется при длительном поляризующем воздействии [31]. Увеличение микровязкости воды обусловлено двумя поляризационными процессами. Во-первых, собственная структура кластеров малых размеров упорядочивается по механизму релаксационной ориентационной поляризации входящих в кластеры молекул воды. Во-вторых, миграционная поляризация мелких кластеров упорядочивает их в более крупные, при этом с увеличением размера последних дипольный момент и поляризуемость также увеличиваются. В работе [34] отмечается, что более крупные кластеры менее чувствительны к влиянию теплового разупорядочивания и могут быть ориентированы невысокими электрическими полями подобно коллоидным частицам.

В [31] тепловое разупорядочение кластеров воды оценивали по кинетике уменьшения времени вращательной корреляции зонда ЭПР τ_c при использовании формулы Дебая ($\tau = 4 \pi a^3 \eta / k T$, где a – размер кластера). Следует отметить, что стабилизации кластеров могут способствовать адсорбированные поверхностью газы, аналогично тому, как это происходит для частиц иной природы. Известно [12], что кислород, адсорбированный на малых частицах, связан прочнее, из-за чего менее активен, чем кислород, адсорбированный на крупных частицах. В случае связывания кислорода кластерами воды не исключено и иное влияние размеров кластеров на его активность, вопрос нуждается в экспериментальном изучении. В электрохимической ячейке кластеры имеют размеры $(1,8 - 1,7) \cdot 10^4$ нм – для катодной воды и $1 \cdot 10^4$ нм – для анодной, и медленно разрушаются невысокими электрическими полями.

Кластер (как фрагмент объема воды с измененной структурой) следует рассматривать в качестве новой фазы, находящейся в контакте с фазой воды окружающего объема, и, следовательно, для этой области раствора характерны закономерности, присущие границе раздела фаз. Известно, что на границе раздела фаз возникает поверхностный слой, окайм-

ляющий более плотную фазу. При любом способе образования кластера его поверхностный слой по структуре является переходной областью между фазами и обладает свойствами, отличными от внутрикластерной и окружающей воды. Такой поверхностный слой имеет заряд и потенциал и фактически является двойным электрическим слоем. В настоящее время сведений о свойствах поверхностного слоя кластеров в литературе нет, поэтому вопрос требует изучения, так как, по аналогии с пенами или эмульсиями, поверхностный слой кластеров может существенно влиять на их устойчивость. Как и для коллоидов, поверхностный слой выполняет роль стабилизатора структуры, увеличивая продолжительность жизни кластера, оказывая влияние на его деформируемость, текучесть, вязкость, агрегирование кластеров малых размеров в гигантские гетерофазные кластеры, а также изменяя другие свойства.

Развиваемая нами концепция о граничных слоях кластеров (независимо от модели происхождения кластерной структуры) необходима для объяснения связи строения воды с ее свойствами, например для объяснения способности к переохлаждению, перераспределению примесей типа дейтерия, растворенных газов, ПАВ, а также для объяснения свойств растворов и дисперсных систем. Использование модели воды как кластерной жидкости, в которой часть молекул с измененной структурой Н-связей выполняет роль граничного слоя, позволяет дать количественное описание переохлаждения [33], а также других явлений.

Вследствие особых свойств граничного слоя в нем могут концентрироваться примеси, компенсирующие поляризационные заряды, возникающие при образовании кластера. Концентрирование менее полярных веществ, чем H_2O , в поверхностном слое приведет к экранированию зарядов кластера, ослаблению внекластерных водородных связей и, следовательно, к стабилизации структуры кластера.

Одним из наиболее важных свойств граничного слоя ГГКВ является изменение коэффициентов прохождения и преломления лазерного света – эффекта, благодаря которому появляется возможность "видеть" кластеры, определять их размеры и количество аналогично другим дисперсным примесям [35, 36].

Методика эксперимента. При исследовании используют проекционный микроскоп, снабженный полупроводниковым лазером (длиной волны излучения – 633 нм, мощностью – 3,5 мВт), питаемым от стабилизированного источника напряжением 4,5 В. Система линз микроскопа позволяет получать увеличение 20 – 40. Микроскоп снабжен кварцевой ячейкой с толщиной слоя жидкости в рабочей камере 0,3 – 20 мм и видеокамерой типа "Video Cam Express", подключенной к компьютеру. Изобра-

жение оптического преломления лазерного луча света (рис. 1, а, б) считывается с матового экрана микроскопа видеокамерой и передается на компьютер. Затем с помощью компьютерной программы Adobe Photoshop определяют разностное изображение (рис. 1, в) и рассчитывают количество и размеры ГГКВ в образце.

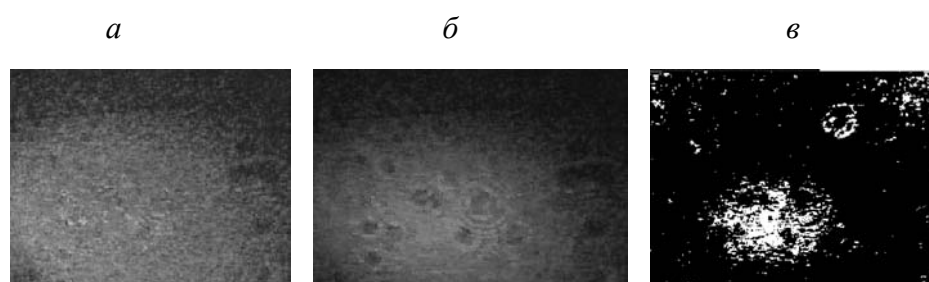


Рис. 1. Микроскопическое изображение эталонного (а), испытуемого (б) растворов и разностное изображение (в)

Дейтерий в воде практически весь связан в HDO. Согласно международным стандартам [37] содержание дейтерия составляет: SMOW (средняя океаническая вода) – 155,8; NBS-1 (дистиллированная вода р. Потомак, США) – 150,3; NBS-1A (снеговая вода Йеллоустонского парка, США) – 129,5; SLAP (антарктические атмосферные осадки) – 89,02 млн⁻¹. Вследствие того, что в молекуле HDO ион D⁺ связан с кислородом прочнее, чем ион H⁺ (подвижность иона D⁺ составляет лишь 0,7 от подвижности иона H⁺), межмолекулярные дейтериевые связи молекулы HDO выражены не так сильно, как водородные связи молекулы H₂O.

При обычных концентрациях примесь HDO, обладающая более низким поверхностным натяжением, можно рассматривать как ПАВ, локализация которого в граничном слое стабилизирует структуру кластера.

Неравноценность межмолекулярных H- и D-связей обуславливает преимущественно одну из возможных ориентаций соседних молекул HDO в воде и под влиянием сил ориентационной и миграционной поляризации приводит к образованию цепочечных ассоциатов из молекул HDO.

На рис. 2, а показана простейшая цепочка из молекул HDO в воде, а также более сложное и устойчивое цепочечное образование (в) из молекул HDO и соседних молекул H₂O.

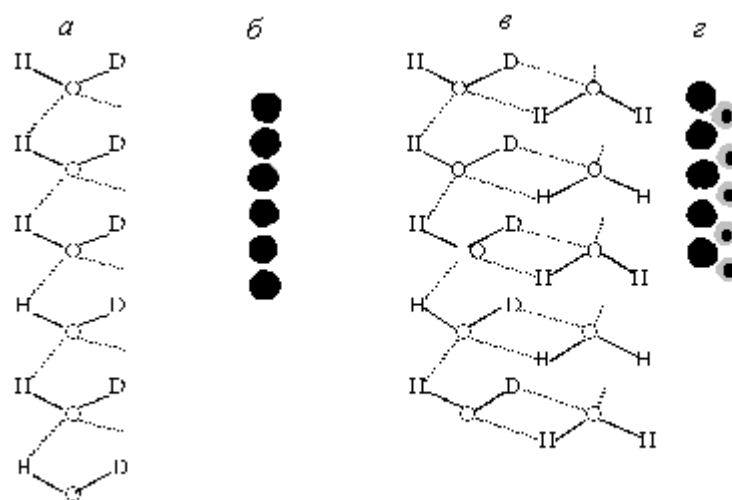


Рис. 2. Цепочки HDO в воде: а – с одной H-связью кислорода; в – цепочка, усиленная участием дейтерия; б, г – схематическое изображение

Условие для образования энергетически выгодной структуры водородных связей, на что указывается в [3], может реализоваться в воде прежде всего путем образования цепочек и объемной сетки из молекул HDO. Модельные фрагменты плоской сетки, образованной молекулами HDO в воде, показаны на рис. 3.

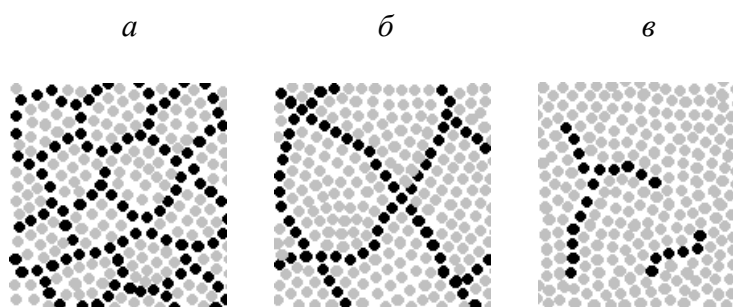


Рис. 3. Фрагмент сетки из молекул HDO (●), заполненной молекулами H₂O (■). а – Повышенное содержание дейтерия в воде; б – обычное содержание дейтерия; в – вода, сильно облегченная по содержанию дейтерия

Аналогично в объеме воды молекулы HDO образуют трехмерную сетку. При увеличении концентрации дейтерия увеличивается число фрагментов кластерной сетки в объеме воды и происходит уменьшение размера ячеек сетки. В облегченной по дейтерию воде из-за недостатка молекул HDO для построения цепочек целостность объемной сетки значительно нарушена. Пока неясно, как изменятся физико-химические свойства воды при сильном обеднении воды по содержанию дейтерия, т.е. при условии, что сетка из HDO не может быть образована (рис.3, в).

Исследования показали, что в воде образуются, как минимум, две структуры. Это подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис. 4, на котором приведены соотношения Бугера-Ламберта-Бера для рассеяния лазерного света ГГКВ для различных вод. Из рисунка видно, что практически все испытанные воды можно классифицировать по структурному состоянию двумя типами вод.

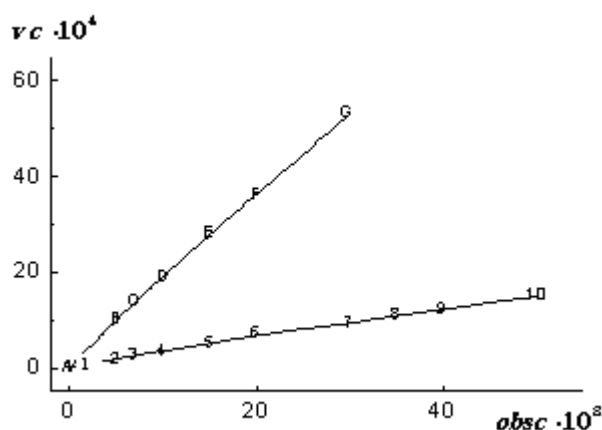


Рис. 4. Соотношение Бугера-Ламберта-Бера ($vc:obsc$) для рассеяния лазерного света ГГКВ в водах: А – бидистиллированная вода, В – раствор $NaCl$ (~0,001M), С – раствор $MgCl_2$ (~0,001 M), D – раствор $ZnCl_2$ (~0,001M), E – бидистиллированная вода (показатели дисперсности определены при использовании воды в качестве фона (4⁰C), F, G – водопроводная вода (центр Москвы); 1 – бидистиллированная вода, 2, 3 – растворы HCl (pH < 4), 4 – тяжелая вода, 5 – протиевая вода, 6 – морская вода (Черное море), 7 – 9 – промышленно-бутылируемые подземные пресные воды ("Аква минерале", "Бон аква", "Святой источник"), 10 – раствор $NaOH$ (~ 0,001M)

Для развития гипотез об участии воды в происхождении жизни [38, 39] представляет интерес изучение особой роли дейтерия в образовании

ГГКВ. Цепочки из молекул HDO и H₂O из-за неравноценности водородной и дейтериевой связей более устойчивы при упаковывании молекул в виде спиралевидных образований, состав которых усложняется, а функциональные возможности увеличиваются по мере роста избирательной адсорбции примесей.

Для модели ГГКВ, согласно которой HDO локализована на поверхности кластера, стабилизируя его, необходимо было выяснить соотношение дейтерия и протия в воде, при котором молекул HDO достаточно для образования пленки, покрывающей всю поверхность кластера. Расчеты показали, что соотношение молекул воды в объеме кластера и на его поверхности (N_V/N_S) связано с линейными размерами кластера (α) и образующих его частиц (d) следующим образом:

$$N_V/N_S = \alpha / 6d. \quad (1)$$

Из формулы следует, что при уменьшении размера кластеров соотношение N_V/N_S также уменьшается, т.е. для заполнения поверхностного слоя относительное количество молекул возрастает. В простейшем случае (для кубического ассоциата) расчеты по (1), при условии $d = 0,2$ нм, показали следующее. Для того чтобы в воде с соотношением протия и дейтерия 1:6000 молекулы HDO были сосредоточены в поверхностном монослое кластера, размеры последнего должны быть не менее 7,2 мкм. Следует отметить, что данное рассмотрение является чисто геометрическим и не касается физической стороны процесса, в частности причин локализации тяжелой воды в поверхностном слое кластеров воды.

Для выполнения соотношения в воде дейтерий/протий 1/6500 на поверхности единичной ячейки объемной сетки должно находиться $\sim 4,8 \cdot 10^9$ молекул HDO, а в объеме единичной ячейки – $\sim 3,2 \cdot 10^{13}$ молекул H₂O. Структура воды, находящейся в ячейке сетки из молекул HDO, может быть описана двухструктурной моделью с учетом возможности образования малых кластеров воды.

Таким образом, изучение структуры воды современными методами подтверждает возможность образования и существования кластеров разных размеров. Исследование структурного состояния воды, количества и концентрации кластеров в водах различного происхождения несет информацию об эволюции атмосферы и гидросферы Земли, что необходимо для стабилизации климата Земли и экологической защиты.

Резюме. Розвинута концепція гігантських гетерофазних кластерів води (ГГКВ) проаналізована у зв'язку даними, що є в літературі про різні механізми утворення кластерів у воді. Зроблено висновки про те, що у

склад ГГКВ можуть входити кластері води малих розмірів, а в утворенні і стабілізації ГГКВ важливу роль відіграє присутність дейтерію, який знаходиться у воді у вигляді HDO.

V.V.Goncharuk, V.N. Smirnov, A.V. Siroeshkin, V.V. Malyarenko.

CLUSTERS AND GIANT GETEROPHASIC CLUSTERS OF WATER

Summary

The concept, developed by the authors, giant heterophasic clusters of water (GGCW) is analyzed in connection with the data, available in the literature, on various mechanisms of clusters formation in water. The conclusions are made that into structure GGCW can enter clusters of water of the small sizes, and in formation and stabilization GGCW the important role is played by presence deuterium, taking place in water as HDO.

1. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1998. – 184 с.
2. *Lower S.K.* // Diss. Doct. Philosophy. – Blackburn, Virginia, USA, 2001.
3. *Hillinger F.H.* // Science. – 1980. – **209**, N4455. – P. 451 – 457.
4. *Pat. 6033678 USA, MKI A 61 K 031/695 / L.H. Lorenzen.* – Publ. 07.03.2000.
5. *Бушурев Ю.Г., Лященко А.К.* //Журн. физ. химии. – 1994. – **68**, №3. – С.525 –532.
6. *Daschbach J.L., Peden B.M., Smith R.S., Kay B.D.* // J. Chem. Phys. – 2004.– **120**, N3. – P. 1516 – 1523.
7. *Смирнов А.Н., Лапшин В.Б., Балышев А.Б. и др.* // Химия и технология воды.– 2005. – **27**, № 2. – С. 111 – 137.
8. *Vij J.K., Hufnagel F.* //Chem. Phys. Lett. – 1989. – **155**, N 2. – P. 153 – 156.
9. *Fajardo M.E., Tam S.* // J. Chem. Phys. – 2001.– **115**, N15.– P. 6807 – 6810.
10. *Yarwood J., Sammon C., Mura C., Pereira M.* // J. Mol. Liquids. – 1999. – 80, N 2.– P. 93 – 115.
11. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей.– Л.: Наука, 1975. – 592 с.

12. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела.– М.: Мир, 1980. – 488 с.
13. *Мищенко К.П., Равдель А.А.* Краткий справочник физико-химических величин.– Л.: Химия, 1974.– 200 с.
14. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов.– Л.: Химия, 1976. – 328 с.
15. *Pat. 6521248, USA, MKI A61K 047/00; 009/00; C02F 003/00 / M.A. Holloway, J.W. Holloway.* – Publ. 18.02. 2003.
16. *Pat. 5866010 USA, MKI C02F 001/48 / J.G. Bogatin, V. Podoyma.* – Publ. 02.02.1999.
17. *Pat. 5711950 USA, MKI A16K 031/695 / L.H. Lorenzen.* – Publ. 01.27.1998.
18. *Гончарук В.В., Маляренко В.В.* // Химия и технология воды.– 2003.– **25**, № 3. – С. 212 – 227.
19. *Pat. 20030035846 USA, MKI A61K 033/00; 007/00 /Hattori Toshimitsu, Matsushita Kazuhiro.*– Publ. 20.02.2003.
20. *Pat. 5800576 USA, MKI C01L 001/32 / К.Н.Johnson, В. Zhang, Н.С.Clark.* – Publ.12.01.1998.
21. *Pat. 5965007 USA, MKI C02F 001/46 / Uzawa Masakazu.*– Publ. 02.11.1999.
22. *Pat. 6905523 USA, MKI A61K 007//13 / A.Vainshelboim, P. Matravers, A.Ostrovskaya, K. Switlick.* – Publ.14.07.2005.
23. *Уббелоде А.Р.* Расплавленное состояние вещества. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
24. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957.– 182 с.
25. *Квливидзе В.И., Кисилев В.Ф., Ушакова Л.А.* // Вест. МГУ, Физика, астрономия.– 1974.– **15**, №6. – С.736 – 738.
26. *Борисова М.Э., Койков С.Н.* Физика диэлектриков. – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1979. – 240 с.
27. *Churaev N.V., Sobolev V.D., Zorin Z.M.* // Thin liquid films and boundary layers. – New York: Acad Press, 1971 .– P. 213 – 219.
28. *Sermon P.A* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 1. – 1980. – **76**, N 8. – P.885 – 888.
29. *Fripiat J.J.* // Bull. Groupe Franc. Argiles. – 1971.– **23**, N2. – P.1 – 8.
30. *Дерягин Б.В.* // Поверхностные силы и граничные слои жидкостей.– М.: Наука, 1983.– С.3 – 12.

31. Гончарук В.В., Маляренко В.В. // Химия и технология воды. – 2001. – **23**, № 4. – С. 343 – 347.
32. Fajardo M. E., Tam S. // J. Chem. Phys. – 2001.– **115**, N 15 – P. 6807 – 6810.
33. Маляренко В.В. // Укр. хим. журн. – 1989. – **55**, № 8.– С. 810 – 814.
34. Овчаренко Ф.Д., Маляренко В.В., Шилов В.Н. // Коллоид. журн.– 1977. – **39**, № 1.– С. 73 – 79.
35. Демидов А.А., Фадеев В.В. // Докл. АН СССР.–1980. – **255**, N 4. – С. 850 – 853.
36. Глушков С.М., Панчишин И.М., Фадеев В.В. // Квант. электроника. – 1989. – **16**, N 4. – С. 843 – 852.
37. Соботович Э.В., Бартницкий Е.Н., Цьонь О.В., Кононенко Ю.А. Справочник по изотопной геохимии. – М.: Энергоиздат, 1982.– 240 с.
38. Franks F. Water: A matrix of life. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000.– 67 p.
39. Good W. // J. Theor. Biology.– 1973. – **39**, N2. – P. 249 – 276.

Ин-т коллоид.химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 02.02.2006