— ДИСКУССИИ —

УДК 546.212: 541.12.012.3+534.14

# 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 свыше 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, опттические 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 «талая вода». В талой воде концентрация ионов водорода и гидроксила непродолжительное время сохраняется неравновесной - такой, какой она была во льду, т. е. лед плавится конгруэнтно. Поскольку реакция диссоциации воды  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$  протекает очень медленно (константа скорости этой реакции составляет всего  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ при температуре 20°С), 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.** Эмулоны 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 кюветах. Они не зависели от использованной кюветы. Численное и массовое распределение эмулонов (размерные спектры) определяли с помощью лазерного малоуглового измерителя дисперсности Malvern 3600 Ес (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<sup>+</sup>] и гидроксила [OH<sup>-</sup>] играют решающую роль в формировании эмулонов в воде. Гидратированные ионы  $H^+ \cdot n_1 H_2 O$  и  $OH^- \cdot$  $\cdot n_2 H_2 O$  образуют ионные пары, из которых, вероятно, и строятся эмулоны, включающие до 10<sup>7</sup>-10<sup>9</sup> этих частиц. На рис. 2 можно видеть постепенное уменьшение содержания в талой воде фракций эмулонов с небольшим диаметром (3-10 мкм) и увеличение количества фракций диаметром 70-100 мкм. Существование эмулонов 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°С. Это позволяет сделать вывод: жидкая вода является неоднородной системой, включающей как минимум

БИОФИЗИКА том 65 № 2 2020



**Рис. 2.** Изменение содержания эмулонов 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 эмулонов может сопровождаться возникновением солитонов. Качественно это явление можно описать с помощью модели phi-4 с асимметрическим двухъямным потенциалом V(u) [12]. Данная модель представляет цепочку из эмулонов, которая может находиться в нескольких устойчивых состояниях. При низких температурах основным будет состояние, при котором все эмулоны находятся в более глубокой яме, а при высоких – состояние, 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°С.

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, научного 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 (Гидрометеоиздат, 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. Петинов, 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  $\mu$ m 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