

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.74

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВТОРОГО ОБЕРТОНА ОН КОЛЕБАНИЯ ВОДЫ, СВЕЖЕОБРАЗОВАВШЕЙСЯ ПОСЛЕ ЗАМОРАЖИВАНИЯ

Н.Л. Лаврик¹, Е.В. Горностаева²

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: lavrik@kinetics.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 26 марта 2014 г.

Форма полосы второго обертона воды и ее температурная зависимость идентичны для талой и дистиллированной воды.

DOI: 10.15372/JSC201504021

Ключевые слова: талая вода, сетка водородных связей, ИК спектры.

В настоящее время активно дискутируется возможность наличия в воде долгоживущей сетки Н-связей между молекулами воды, которая могла бы являться информационной матрицей и служить элементом долговременной структурно-динамической памяти [1—5]. В то же время недавно появилась работа [6], в которой на основании результатов многочисленных собственных физических экспериментов и обсуждения литературных данных авторы приходят к заключению, что "вода не обладает долговременной памятью о прошлых механических, магнитных и электромагнитных воздействиях или растворяемых в ней веществах". В [6] были подробно обсуждены макро (надмолекулярные) свойства воды. Сведения о состоянии структурных свойств талой воды на молекулярном уровне в современной литературе отсутствуют. Информацию о структуре воды можно получить, изучая состояние водородных связей.

Под "структурой воды" в данном контексте подразумевается конкретное распределение Н-связей по энергиям для определенной температуры. Распределение по энергиям Н-связей отражает распределение геометрических параметров: длины Н-связи $R(\text{O}\dots\text{O})$ и угла ее изгиба $\varphi(\text{H}-\text{O}\dots\text{O})$ [7]. В соответствии с флуктуационной теорией водородной связи, контур полосы валентных колебаний молекул воды в жидкости является следствием статистического распределения геометрических параметров водородного мостика $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$. Статистическое распределение частот колебаний ОН-групп молекул воды при любой температуре T может быть описано распределением Больцмана

$$P(\nu, T) \sim W(\nu) \exp[-E(\nu)/(k_B T)], \quad (1)$$

здесь $E(\nu)$ — энергия конкретной Н-связи; $W(\nu)$ — ее вырожденность; k_B — постоянная Больцмана. Согласно [7], любое изменение расстояния $\text{O}-\text{O}$ и угла φ сопровождается изменением распределения Н-связей по энергиям. При этом большему расстоянию $\text{O}-\text{O}$ и большему углу соответствует меньшая энергия Н-связи. Изменение температуры ведет к изменению распределения энергий Н-связей $P(E, T)$ по закону, аналогичному формуле (1).

Наиболее адекватным методом, который позволяет получать информацию о состоянии Н-связей, является колебательная спектроскопия, в частности, абсорбционная [8]. Так, в настоящее время надежно установлено, что уменьшение энергии Н-связи приводит к сдвигу по-

лос поглощения в коротковолновую область спектра как в области поглощения основных колебаний, так и в области обертонов [8, 9]. Интенсивности поглощения основных тонов уменьшаются, а интенсивности поглощения обертонов увеличиваются при ослаблении Н-связи [8, 9].

Целью настоящей работы было экспериментальное сравнение распределений Н-связей свежееобразованной после замораживания воды (талой) и исходной (контрольной) при одинаковых температурах и сравнение изменения состояния Н-связей этих образцов при нагревании. В качестве параметра наблюдения за изменением распределения Н-связей была использована полоса поглощения второго обертона ОН валентного колебания молекулы воды (975 нм). Ранее в [9] с использованием спектрофотометра на ближнюю ИК область Caгу 14 было установлено, что рост температуры образца воды сопровождается сдвигом спектра в коротковолновую область и ростом интенсивности поглощения. В [10] было продемонстрировано, что за изменением этой полосы удобно наблюдать на стандартном УФ спектрофотометре. В настоящей работе в качестве спектральных параметров использовали интенсивность в максимуме полосы поглощения на 975 нм I и величину первого момента M_1 (центр тяжести спектра, средняя величина положения спектра). В результате было установлено, что в пределах экспериментальной погрешности спектры образцов талой и контрольной воды при одинаковых температурах неразличимы.

Материалы и методы. Приготовление образцов. Эксперименты проводили с использованием дистиллированной и деионизованной воды. Образцы воды замораживали при температуре $(-15 \pm 1)^\circ\text{C}$ в полиэтиленовых стаканах в морозильной камере "Бирюса", снабженной специальным программатором [11]. Исходный объем составлял 130 мл. Время замораживания ~ 3 ч. Степень замораживания $\sim 0,6$. Незамерзшую часть раствора сливали, а замерзшую часть размораживали и сразу заливали в рабочую кювету для получения спектров поглощения. Нагревание образцов проводили непосредственно в рабочей кювете за счет естественного выравнивания температуры образца воды и температуры в комнате (24°C). Для уменьшения градиента температуры в образце на дно кюветы помещали магнитную мешалку. Контроль температуры в кювете проводили ртутным термометром и термопарой. Скорость нагревания в зависимости от способа измерения температуры была разной: например, время достижения в образце температуры 18°C составляло 30 и 20 мин в экспериментах с измерением температуры термопарой и ртутным термометром соответственно. Контрольный образец воды готовили выдерживанием образца в морозильной камере до температуры 0°C , после этого заливали в рабочую кювету и затем, аналогично образцам с талой водой, в процессе нагревания проводили запись спектра. Время между заливкой образца в кювету и началом съемки спектра составляло менее 1 мин. Количество экспериментов с деионизованной и дистиллированной водой составляло не менее пяти.

Спектральная аппаратура. Использовался стандартный спектрофотометр Caгу 50, позволяющий регистрировать спектры поглощения в спектральном диапазоне 190—1100 нм. Эксперименты проводились в кварцевой кювете с длиной оптического пути 5 см.

Обработка спектров поглощения. Полоса на 975 нм находится на заметном фоне (рис. 1). В связи с этим для получения величин M_1 применяли процедуру устранения фона, в результате использования которой крылья полосы 975 нм имели одинаковую интенсивность (см. врезку рис. 1). В процедуре полагали, что фон имеет линейную зависимость от длины волны.

Величину первого момента M_1 определяли из соотношения

$$M_1 = \sum I_{\lambda_i} \cdot \lambda_i / I_{\infty}. \quad (2)$$

В (2) I_{λ_i} — интенсивность поглощения на длине волны λ_i . Величину I_{∞} определяли из соотношения

$$I_{\infty} = \sum I_{\lambda_i}, \quad (3)$$

интервал λ_i составлял от 860 до 1070 нм. Все математические операции проводились с помощью стандартной программы "Origin 8.1".

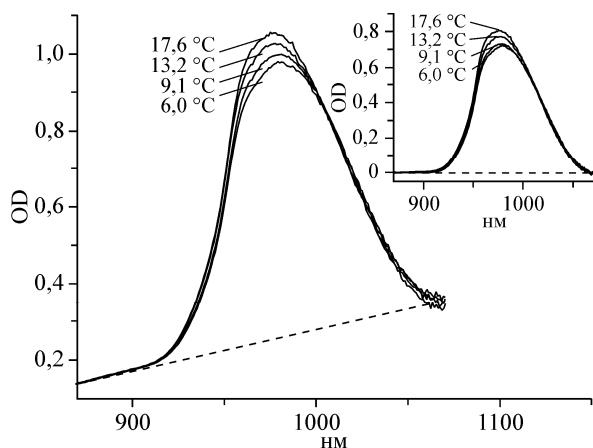


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения образцов деионизованной воды от температуры.
На врезке: спектры поглощения воды после процедуры устранения фона

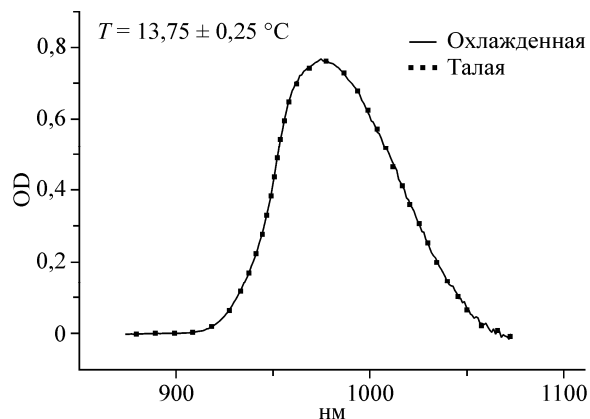


Рис. 2. Спектры образцов талой и исходной воды при температуре $13,75 \pm 0,25 \text{ }^\circ\text{C}$

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены типичные температурные изменения спектров поглощения образцов деионизованной воды (измерение температуры с помощью термометра). Специальные эксперименты показали, что результаты, полученные измерением температуры образца с помощью термометра, более воспроизводимы, чем измерение температуры с помощью термодпары. По-видимому, это обстоятельство связано с тем, что данные, полученные с помощью термометра, менее чувствительны к наличию конвекционных потоков в кювете. Спектр образцов дистиллированной воды в зависимости от температуры претерпевал аналогичные изменения. Как видно из рис. 1, повышение температуры образца воды сопровождалось сдвигом полосы в коротковолновую область спектра и ростом интенсивности поглощения, аналогично тому, как это наблюдалось в [9].

На врезке рис. 1 показан спектр поглощения воды после устранения фона. Как видно из этого рисунка, после обработки спектра его изменения при увеличении температуры образца полностью сохраняются (рост интенсивности поглощения и сдвиг положения максимума в коротковолновую область спектра).

На рис. 2 представлены спектры образцов талой и исходной (контрольной) воды при температуре $13,75 \text{ }^\circ\text{C}$. Видно, что контуры спектров поглощения в обоих образцах практически неразличимы.

На рис. 3, а показаны температурные зависимости интенсивностей поглощения в максимуме полосы, а на рис. 3, б — температурные зависимости величин M_1 спектров поглощения. Как видно из этих рисунков, температурные зависимости I и M_1 в пределах экспериментальной погрешности ($\pm 1 \%$) не различаются для талой и охлажденной воды.

Совпадение контуров спектров и температурных зависимостей M_1 образцов талой и исходной воды означает, что сетка (распределение) Н-связей как для талой, так и для контрольной воды претерпевает одинаковые температурные изменения, а совпадение абсолютных величин M_1 для одинаковых температур означает, что средние энергии Н-связей талой и исходной воды одинаковы.

Полученные результаты не означают, что талая вода ничем не отличается от исходной. Имеется ряд физико-химических свойств (изотопный состав, количество растворенных газов, рН, концентрация перекиси водорода), по которым объективно имеется различие [12]. На основании полученных данных можно лишь сделать заключение о том, что свежеприготовленная талая вода при одинаковых температурах по распределению (энергии) Н-связей неотличима от контрольной. Можно думать, что при временах хранения образцов воды более 30 мин струк-

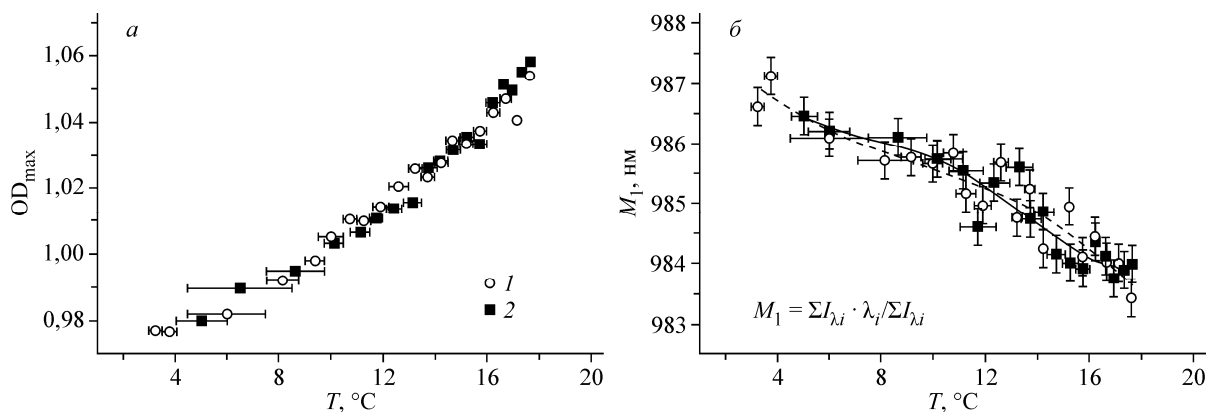


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности поглощения в максимуме полосы поглощения (а). Температурная зависимость первого момента M_1 полосы поглощения (б). Сплошные линии: фитинг температурных зависимостей M_1 с помощью полиномов 4-й степени: талая вода — 1; охлажденная вода — 2

турных различий между сравниваемыми образцами воды также не будет, поскольку реальные физические факторы, которые могли бы привести к структурному различию, отсутствуют.

Авторы признательны Ю.Я. Ефимову за интерес к работе и полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурлакова Е.Б., Конрадов А.А., Худяков И.В. // Изв. АН СССР. Сер. Биол. – 1990. – № 2. – С. 184 – 193.
2. Зенин С.В. Водная среда как информационная матрица биологических процессов. Тез. докл. I Международ. симп. "Фундаментальные науки и альтернативная медицина". 22—25 сентября 1997 г. – Пущино, 1997. – С. 12 – 13.
3. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., Коновалов А.И. // ДАН. – 2009. – **428**, № 4. – С. 487 – 491.
4. Коновалов А.И. Тезисы докл. Международ. конф. "Структура воды: физические и биологические аспекты". – Санкт-Петербург, 11—16 сентября 2013 г. – С. 5.
5. Teixeira J. // Homeopathy. – 2007. – **96**. – P. 158 – 162.
6. Иваницкий Г.Р., Деев А.А., Хижняк Е.П. // Успехи физ. наук. – 2014. – **184**, № 1. – С. 43 – 74.
7. Efimov Y.Y., Naberukhin Y.I. // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectr. – 2011. – **78**. – P. 617.
8. Пиментел Д., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
9. Luck W., Ditter W. // Z. Naturforschung. – 1969. – **B24b**. – S. 482.
10. Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У. // Современные проблемы экологии. VIII Международ. научно-техн. конф. – Т.: Инновационные технологии, 2013. – С. 106.
11. Лаврик Н.Л., Борискин В.В., Данилов К.П., Бреднев В.А. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – **17**, № 1. – С. 43.
12. Лаврик Н.Л. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – **16**, № 3. – С. 313.