

УДК 532.74

UDC 532.74

**АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ**

**WATER STRUCTURE AND DILUTE WATER
SYSTEM PROPERTIES ANALYSIS**

Хан Валерий Алексеевич
д.т.н.

Khan Valery Alekseevich
Dr.Sci.Tech.

*Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск,
Россия*

Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Tomsk, Russia

Власов Виктор Алексеевич
д.ф.-м.н., профессор

Vlasov Viktor Alekseevich
Dr.Sci.Phys.-Math., professor

Мышкин Вячеслав Федорович
д.ф.-м.н., доцент

Mishkin Viacheslav Fedorovich
Dr.Sci.Phys.-Math., associate professor

Ижойкин Дмитрий Александрович
инженер

Izhoykin Dmitry Aleksandrovich
engineer

Гамов Денис Леонидович
аспирант

Gamov Denis Leonidovich
postgraduate student

*Томский национальный исследовательский
политехнический университет, Томск, Россия*

*National Research Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia*

Рассмотрена структура кластеров в чистой воде (дистиллят) и водных растворах солей. Проанализированы экспериментальные методы регистрации структурных элементов в воде. Показано, что при концентрациях солей более 10^{-5} моль влияние кластеров на свойства воды незначительно

The cluster structure in pure water (distilled) and water salt solution was considered. The experimental methods of the structural units' registration in water were analyzed. It is shown that the clusters influence on water properties is insignificant by salt concentration more than 10^{-5} mole

Ключевые слова: ВОДА, ВОДНЫЙ РАСТВОР, ДИПОЛЬ, СТРУКТУРА, КЛАСТЕР, КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ, ИК-СПЕКТР

Keywords: WATER, WATER SOLUTION, DIPOLE, STRUCTURE, CLUSTER, SOLUBILITY, COMBINATIONAL SCATTERING, INFRARED SPECTRUM

С увеличением потребления воды все более актуальны исследования разбавленных водных систем. Цель исследования – изучение структуры воды для поиска эффективных методов водоподготовки.

Вода, широко распространенный растворитель, обладает необычными свойствами. Расчеты показывают, что жидкая вода, как совокупность сфер диаметром 0,28 нм, должна иметь плотность 1,84, а не $1,0 \text{ г/см}^3$ [1]. Аномальные свойства более выражены для переохлажденной воды.

Особенности воды связаны с наличием порядка в ее различных состояниях (кристаллов льда, жидкой воды, газовых клатратов), который является следствием кооперативного эффекта структурно и динамически

неоднородной сетки водородных связей. Тетраэдрический ближний порядок определяется sp^3 -гибридизацией электронных орбит [2]. Динамические неоднородности связывают с дефектами сетки водородных связей.

Структура чистой воды. В жидкости существует только ближний порядок [3]. К параметрам структуры можно отнести корреляционное число (число ближайших соседей) и энтропию активации. Корреляционное число связано со статической диэлектрической проницаемостью, а изменение энтропии – с временем релаксации [4]. Особенности структурного строения воды позволяют ей значимо откликаться на любое внешнее воздействие и находиться в активированном состоянии [5].

Показано, что жидкая вода является в структурном отношении очень чувствительной системой, так как благодаря водородным связям в ней имеется огромное количество метастабильных состояний [6]. Так, например, обнаружено наличие в воде кольцевых относительно стабильных ассоциатов с циклическими структурами [7, 8]. Число возможных способов соединения тетраэдрических молекул воды друг с другом и стабильных конфигураций жидких кристаллов на их основе огромно.

Благодаря межмолекулярным водородным связям вода по своим свойствам отличается от других гидридов и имеет ассоциативную структуру [9]. Различные нестационарные процессы приводят к образованию кластеров в воде. Активность воды характеризуется не числом водородных связей, а их распределением по объему. Движущей силой кластерообразования по Френкелю является ориентация и поляризация дипольных молекул воды [10].

Трудной задачей расшифровки структуры воды оказалось доказательство существования стабильных структурных элементов [11]. Воздействие методов исследования является одной из причин, из-за

которых трудно обнаружить кластеры малых размеров, деформирующее ближнюю структуру воды. В зависимости от метода исследования кластеров в их составе определяют разное количество молекул воды [12].

Понятие структуры воды обычно связывают с пространственным расположением молекул воды и взаимным расположением атомов кислорода и водорода. Еще в 1933 г. физики Дж.Бернал и Р.Фаулер выдвинули гипотезу - вода состоит не только из молекул H_2O (мономолекулы), но ещё больше их ассоциатов с формулой $(H_2O)_n$, где n может быть достаточно большим [14]. В модели воды Бьерума [13] структурным элементом воды является тетраэдр, образованный четырьмя молекулами, связанными друг с другом водородными связями.

Основой упорядочения в жидкости являются подобные по строению льду гексамеры воды $(H_2O)_6$ [15]. В клатратах наблюдаются пентамеры $(H_2O)_5$, сгруппированные в додекаэдры. На основе элементарной ячейки из 14 молекул строится икосаэдрическая структура (280 молекул), которая имеет две формы, отличающихся по плотности [16].

Известны разные модели взаимодействия между молекулами для описания различных представлений о структуре воды [2]. В клатратной модели кластера из молекул воды, конфигурация водородных связей в форме правильного додекаэдра, в каждой вершине располагается молекула воды, которая образует три водородные связи с другими молекулами додекаэдра [14]. Четвертые водородные связи всех молекул направлены наружу полости и выстраивают эту конфигурацию в общую сетку водородных связей [17].

В разных публикациях сообщается о разном количестве мономеров H_2O в кластерах воды. В работе [18] проведен обзор процессов образования кластеров в воде. Показано, что при понижении температуры возможно образование кластеров с числом молекул воды до 60.

Экспериментально установлено существование гигантских

гетерофазных кластеров воды (ГГКВ), имеющих размеры 3,5- 30 мкм. ГГКВ - фрагменты воды с измененными свойствами - это "микрообъемы" воды, в образовании которых принимают участие молекулы HDO. ГГКВ содержат 10^{10} - 10^{13} молекул воды [19].

ГГКВ могут содержать в своей структуре как ассоциированные молекулы воды, так и фрагменты, обладающие развитой структурой или сильно выраженной ближней упорядоченностью. Одним из важных свойств граничного слоя ГГКВ является изменение коэффициентов прохождения и преломления лазерного излучения, благодаря которым появляется возможность "видеть" кластеры, определять их размеры и количество [20].

С помощью метода лазерной микроскопии изучалось влияние температуры в интервале 20-40°C на ГГКВ образцов дистиллята, омагниченной воды и 0,01 М растворов хлоридов Li, Na, K, Ru. Показано, что общая концентрация кластеров с размерами от 2 до 40 мкм снижается по мере повышения температуры раствора. Крупные кластеры воды (размером 30 мкм и более) исчезают при нагревании выше 30°C. В координатах Аррениуса температурные зависимости представляют собой прямые линии, отличающиеся углом наклона. Энергия активации разрушения кластеров составляет 95-140 кДж/моль и зависит от природы водной системы [21].

Методами рефрактометрического анализа, протонного магнитного резонанса, жидкостной хроматографии показано, что молекулы воды сцепляются в полиассоциаты, состоящие из 57 молекул воды, образуя объемные фигуры правильной формы. 16 таких супермолекул соединены между собой в один структурный элемент воды, состоящий из 912 молекул H₂O, напоминающий льдинку. Из таких «льдинок»-кластеров состоит на 80% химически чистая вода, 15% представляют полиассоциаты-супермолекулы, и только 3% - отдельные молекулы H₂O. Кластеры

размерами 0,5-1,0 нм содержат 912 молекул и составляют до 80% чистой воды. Такие кластеры не исчезают даже при температурах, близких к точке кипения. При этом их концентрация немного уменьшается [22].

Считается, что время существования устойчивых нанокластеров в объемной фазе воды не превышает 10^{-10} с. Находящиеся в этой фазе кластеры с большим числом молекул ($n \leq 150$) непрерывно образуются и исчезают [23]. Попадая из объемной фазы в приповерхностную, короткоживущие кластеры стабилизируются в ней, и время их жизни существенно возрастает.

Стабилизация кластеров в приповерхностном слое воды связана с высокой структурной упорядоченностью слоя. По мере удаления от поверхности раздела вглубь жидкости степень упорядоченности понижается. На некотором расстоянии от поверхности упорядоченность соответствует состоянию жидкости в объемной фазе. Эффективная толщина частично упорядоченного слоя зависит, прежде всего, от организующего влияния нескомпенсированных кулоновских сил поверхностного монослоя на молекулы непосредственно контактирующих с ним приповерхностного слоя воды. Степень структурной упорядоченности приповерхностного слоя влияет на величину диэлектрической проницаемости, вязкости, упругости. Путем измерения относительной статической диэлектрической проницаемости пленки воды установлено, что эффективная толщина одностороннего плоского частично упорядоченного приповерхностного слоя при комнатной температуре составляет 5-20 мкм [24].

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 Гц. Эталонном кластерной воды считается образец с шириной сигнала ЯМР 60-70 Гц [25].

Образованию кластеров способствует дейтерий. По одному из предлагаемых механизмов участие дейтерия заключается в образовании объемной сетки, составленной из цепочек, содержащих молекулы HDO. Дейтерий в воде практически весь связан в HDO. Вследствие того, что в молекуле HDO ион D^+ связан с кислородом прочнее, чем ион H^+ , межмолекулярные дейтериевые связи молекулы HDO выражены не так сильно, как водородные связи молекулы H_2O .

Молекулы H_2O в жидкости охвачены водородными связями, имеющими энергии в диапазоне 0 - 23 кДж/моль. При этом две OH-группы одной молекулы, как правило, возмущены H-связями разной силы, что приводит к нарушению симметрии её равновесной конфигурации. Мерой различия двух OH-групп может служить разность частот их колебаний, превышающая 600 см^{-1} (ширина распределения частот ν_{OH} молекул HOD, разбавленных в D_2O). Первыми обратили внимание на возможность асимметрии молекул воды в жидкости Шиффер и Хорниг [26].

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

Условие для образования энергетически выгодной структуры водородных связей может реализоваться в воде путем образования цепочек и объемной сетки из изотопмера HDO [27]. Модели плоской сетки, образованной молекулами HDO в воде, показаны на рисунке 1. Аналогично в объеме воды молекулы HDO образуют трехмерную сетку.

В работе [28] приведены данные, показывающие, что образованный водородными связями при 0°C кластер состоит около из 400 молекул воды.

Компьютерным моделированием с использованием метода молекулярной динамики рассчитаны структуры и энергии кластеров $(H_2O)_n$, $n \leq 10$. Показано, что наиболее стабильным является $(H_2O)_5$ с кольцевой

структурой, в которой только один протон каждой молекулы участвует в формировании водородной связи [29].

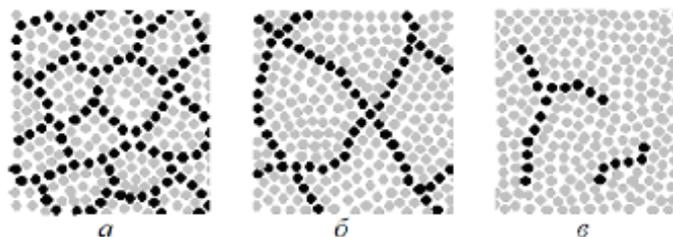


Рис. 1. Фрагмент сетки из молекул HDO, заполненной молекулами H₂O.

Концентрация дейтерия уменьшается в ряду: *а*, *б*, *в*.

Свойства жидкой воды, которые обуславливают растворение веществ, являются результатом движений молекул воды в постоянно меняющейся структуре сетки водородных связей. Полное представление о динамике сетки водородных связей необходимо для построения адекватных моделей воды, например, для расчета химических реакций [30].

Проведен расчет молекулярной динамики жидкой воды при температуре $T=290$ К для широкой области значений давления. Установлено, что при давлении 2000 атм наблюдается фазовый переход в жидкой воде из низкой плотности в высокую. Показано, что переход обусловлен структурной перестройкой молекул в пределах второй координационной сферы [31].

Кластеры в водных растворах. Известно, что каждая молекула воды состоит из положительного и отрицательного полюсов. Благодаря этому, молекулы через водородные мостики формируют кластерные структуры.

В химически чистой воде суперкластеры (похожие на льдинки) и молекулы H₂O находятся в хаосе, а энергия теплового движения больше энергии поворота «льдинки». Поэтому никакого общего рисунка вода не несет. Когда в чистую воду попадают молекулы примеси, то вокруг них начинают ориентироваться определенным образом кластеры воды, а те, в свою очередь, ориентируют следующие «льдинки», притягивая или отталкивая. Создаются различные структуры, которые зависят от

сочетания положительных и отрицательных зарядов. На поверхности полиассоциата образуются сложные пространственные узоры.

Путем измерения диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ в СВЧ-диапазоне установлено, что при концентрации $\gamma < 0,3$ моль/л в водных растворах солей одновременно присутствуют две структуры — слабо взаимодействующие между собой ионные атмосферы и водная матрица [32]. По мере увеличения концентрации водная матрица постепенно вытесняется, структура раствора постепенно превращается в плотную упаковку из ионных атмосфер.

В растворах солей имеется лишь один экстремум $\text{tg}\delta$, а свойственный чистой воде экстремум $\text{tg}\delta$ исчезает уже при $\gamma > 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, то уже при таких концентрациях влияние ионов распространяется на всю водную матрицу, изменяя ее состояние. Поэтому ионная атмосфера не ограничивается гидратными оболочками [33].

Методы формирования кластеров воды. Воду с высоким содержанием кластеров, обладающую повышенным сродством к маслам и жирам, можно получить обработкой воды с электропроводностью 0,09 мкСим/см магнитным полем, слабым электрическим током, электрическим полем, ИК-облучением, высокочастотным облучением, механической обработкой, озвучиванием, лазерным лучом, керамикой и природными минералами) [34]. Кластеры воды образуются при магнитогидродинамической обработке [38].

Известен метод синтеза кластеров путем контактирования воды с силикатной поверхностью. Например, получали микрокластеры, состоящие из 5 - 8 молекул воды [35]. Для обнаружения кластеров применяли метод ИК-спектроскопии (в области 50 - 200 мкм). Записывали ИК-спектры воды исходной и пропущенной через керамическую мембрану состава, %: SiO_2 - 50-70; Al_2O_3 - 10-30; Fe_2O_3 - 10-20; MnO - 0,1-0,3; ZnO - 0,01-6,05; CoO - 1-1,2. Мембрану готовили из смеси порошков этих

оксидов, имеющих диаметр частиц от 1 до 5 мкм. Соотношение керамики к воде составляло 20%, продолжительность контакта - не менее 12 ч. Снижение интенсивности полос воды в ИК-спектре использовали для оценки количества кластеров. Кластерная вода имеет рН от 5 до 7,5, электропроводность - 3,7 мкСим/см, поверхностное натяжение - менее 61 Дин/см.

В водных слоях толщиной более 40-50 нм действуют в основном силы электростатического отталкивания [36], которые способствуют образованию под их поляризующим влиянием кластеров размерами до 50 нм. Упорядоченность таких структур зависит от длительности поляризующего воздействия электростатического поля и подчиняется закономерностям, характерным для миграционной поляризации [37].

Амфотерность SiO_2 , наличие на поверхности как кислотных, так и основных центров [39] 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 монослой воды с измененной вязкостью и плотностью. Нарастиванию слоев воды способствует поляризация частиц жидкости под влиянием электростатических сил [40]. Продолжительный контакт воды с силикатной поверхностью обеспечивает образование кластеров, так как релаксационное 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 [41]. В пристенных областях вода поляризуется, и по сути является кластером 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 временем рассыпается. Согласно оценкам методом ЯМР, на силикатной поверхности толщина измененного

по структуре слоя воды достигает 30 нм. Отмечено сильное влияние степени гидрофильности поверхности [42].

Способность воды к кластерообразованию замечена при контакте с металлической поверхностью, с образованием гексамеров типа $(\text{H}_2\text{O})_6$ [43].

Изучение кластеров воды методами ИК спектроскопии. Молекулы воды, кластеры, гидратированные ионы совершают колебания. Простыми и информативными в техническом исполнении методами обнаружения изменения структурных свойств являются ИК- и УФ-спектроскопия.

Для подтверждения гипотезы о перестройке структуры воды под действием ВЧ излучения регистрировали ИК спектр. Упорядоченность структуры воды может быть оценена по полуширине полос поглощения.

Параметры спектров ИК-поглощения воды отражают структуру каркаса водородных связей свободной воды, сопровождаемой делокализацией электронных возбуждений и переносом заряда по координатной сетке [44]. Спектр поглощения воды в ИК-области представлен основными полосами валентных колебаний ($\sim 3000\text{-}3600\text{ см}^{-1}$), обусловленных изменениями длин связей в молекуле воды, деформационных колебаний (узкая полоса вблизи $\sim 1650\text{ см}^{-1}$, соответствующая изменениям углов валентных связей) и суммой деформационных и либрационных колебаний молекул ($\sim 2130\text{-}2150\text{ см}^{-1}$), либрационных колебаний ($\sim 700\text{ см}^{-1}$) [45]. При обработке ВЧ полем разных частот спектр дистиллята изменяется [44].

Методом молекулярной динамики рассмотрен процесс взаимодействия кластера $(\text{H}_2\text{O})_{50}$ с молекулами озона. Адсорбированные молекулы O_3 располагаются равномерно вблизи поверхности кластера, уплотняя его. Чем большее число молекул озона присоединил кластер, тем более сжатым оказывается водное ядро агрегата. Интенсивность ИК спектров уменьшается после поглощения водой озона. Пики максимальной интенсивности в спектрах системы гетерокластеров смещаются в красную

область относительно спектров системы кластеров чистой воды [46].

При адсорбции молекул O_3 изменяется вид адсорбционного спектра: ярко выраженный пик при 600 см^{-1} в ИК-спектре кластеров чистой воды исчезает в спектре поглощения водных агрегатов, адсорбировавших молекулы O_3 . При этом интегральная интенсивность снижается в 1,5 раза, а пик максимальной интенсивности при 910 см^{-1} получает красный сдвиг на 135 см^{-1} . ИК-спектр жидкой воды характеризуется двумя пиками при 200 и 700 см^{-1} . В спектрах поглощения ИК-излучения кластеров $(H_2O)_n$, полученных в молекулярно-динамическом расчете, высокочастотный пик как функция размера кластера (начиная от ИК-спектра димера до спектра кластера, содержащего 50 молекул, и затем до объемной воды) смещается в область низких частот, а достаточно интенсивный низкочастотный пик при 200 см^{-1} становится слабой репликой. По виду и местоположению пиков этот спектр оказывается близким к ИК-спектру объемной воды [46].

Изучение кластеров воды методами комбинационного рассеяния. В спектре КР чистой воды имеются выраженные полосы: симметричных колебаний сжатия-растяжения молекулы H_2O ($600\text{-}6000\text{ см}^{-1}$), изгибных (поворотных) колебаний ($100\text{-}10\text{ см}^{-1}$) и асимметричных колебаний сжатия-растяжения (по водородным связям) [47].

Изучалась температурная эволюция ОН полосы КР на валентных ОН колебаниях молекул воды (в интервале $13\text{-}99^\circ\text{C}$). Флуктуирующая часть ОН полосы, определяющая модуляцию огибающей, содержит две доминирующие компоненты ~ 3200 и $\sim 3450\text{ см}^{-1}$. Сравнение этих частот с частотами многомерных кластеров молекул воды, измеренных ранее в молекулярных пучках, показало, что они соответствуют гексамерным (льдоподобным) и тетрамерным кластерам. Установлено, что повышение температуры воды до 99°C приводит к уменьшению амплитуды компоненты льдоподобных комплексов и к увеличению амплитуды тетрамерных комплексов без заметного изменения частоты этих

компонент. При этом частота центра обобщенного среднего ОН полосы смещается в высокочастотную область пропорционально $\sim 1 \text{ см}^{-1}\text{град}^{-1}$. Эти эффекты интерпретированы как спектральное проявление в воде устойчивых водородосвязанных молекулярных комплексов подобных льду, вклад которых уменьшается при нагреве до 99°C , но остается значимым.

Наличие кластеров воды подтверждается экспериментальными данными по КР, где полосы $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 175 \text{ см}^{-1}$ приписываются колебаниям атомов кислорода, связанных водородными связями, а пик $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ широкой полосы $3200 - 3400 \text{ см}^{-1}$ - О-Н-колебаниям молекул воды в агрегатах. Интерпретация двух последних полос основано на температурной зависимости их параметров, которой практически нет для полосы $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Исследовалось влияние примесей различных солей на положения, ширины и амплитуды полос КР. Изменения параметров линий 175 и 3200 см^{-1} в спектрах КР воды зарегистрированы лишь при концентрации солей $0,1-3,0$ моль [47].

Установлено, что размеры кластеров воды изменяются от 24А при 0°C до 10А при 99°C . При повышении температуры вплоть до кипения кластеры не исчезают, а стремятся по размерам к минимальным, соответствующим $2-3$ связям О-О, возможно пентамолекулярным. Этот вывод не противоречит наличию, при высоких температурах, интенсивной компоненты $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$, ответственной за О-Н колебания ассоциированной воды. Зависимости частоты КР для растворов слабо зависят от их концентрации и близки к значению для чистой воды.

Величина и вид зависимости интенсивности КР от температуры для чистой воды и растворов резко отличаются. Наличие максимума в интенсивности КР воды свидетельствует о том, что концентрация динамических кластеров имеет экстремум при температурах $30-40^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры приводит не только к уменьшению

размеров кластеров, но и к снижению их доли в общем объеме воды.

Ионы в воде изменяют характер кластерообразования: наблюдается монотонный рост интенсивности с тенденцией к насыщению при высоких температурах. Уменьшение интегральной интенсивности КР при добавлении соли показывает, что ионы разрушают кластеры, образующиеся в чистой воде. При низких температурах, когда кластеры более устойчивы, деструктивное влияние ионов сильнее. Наблюдаемый эффект зарегистрирован при концентрации соли $\sim 10^{-5}$ моль. Увеличение концентрации не приводит к соответствующему изменению интенсивности рассеяния и не меняет качественного хода ее зависимости от температуры.

В спектре КР газообразного озона при давлениях от 0,2 до 0,4 МПа основные частоты переходов ω_1 и ω_2 для $^{16}\text{O}_3$ равны 1103,3 и 702,1 cm^{-1} [48]. Адсорбция водными кластерами молекул озона идет с уменьшением интегральной интенсивности полосы КР кластера. Интенсивность полосы КР для системы содержащих озон кластеров на 36% меньше, чем для системы кластеров, не содержащих озон.

До последнего времени не получено полной картины структурных образований в воде. В публикациях приводятся лишь обрывочные данные о возможных видах ассоциатов, образуемых молекулами воды [49].

ВЫВОД. Показано, что при концентрациях солей более 10^{-5} моль влияние кластеров на свойства воды незначительно. Поэтому при разработке методов очистки воды при высокой её загрязненности наличие кластеров можно не учитывать.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобрнауки РФ №3.3734.2011 от 24.11.2011г.

Список использованной литературы

1. Захаров С.Д., Мосягина И.В. Кластерная структура воды (обзор). Препринт № ФИ РАН. – 24с.
2. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды // УФН. – 2006. - Том 176. - № 8 - С.833-845.
3. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей воды и водных растворов электролитов. – М.: Наука, 1976. – 255 с.
4. Шапаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. – М.: Высшая школа, 1980. – 351 с.
5. Классен В.И. Омагничивание водных систем. М.: Химия. – 1973. – 239 с.
6. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. - М.: Изд-во АН СССР, 1957.
7. Liu K., Bown M.G. et al. Characterization of a cage form of the water hexamer // *Nature*, 1996. – V.381. – P.501-503.
8. Liu K., Cruzan J.D., Saycally R.J. Water Clusters // *Science*, 1996. – V.271. – P.929-933.
9. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. - 184 с.
10. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей.- Л.: Наука, 1975. -592с.
11. Зенин С.В. Комплексообразование ацетонитрила и метилового спирта с водой // *Физ. химии*.1999. - Т.73. - № 5. - С.835–839.
12. Бушуев Ю.Г., Лященко А.К. // *ЖФХ*. - 1994. - 68. №3. - С.525-532.
13. Bjerrum N. Structure and Prop. of Ice // *Science*. 1952. - V.115. - №11. - P.385.
14. Bernal J.D., Fowler R.H. // *J.Chem.Phys.* 1933. – V.1. – P.513.
15. Sun Q., Zheng H.-F. // *Chinese Phys. Lett.* – 2006. – Vol.23. – P.3022.
16. Chaplin M.F. // *Biophys. Client.* – 2000. – Vol.83. – P.211.
17. Наберухин Ю.И. Загадки воды // *Соросовский образовательный журнал*, 1995. - №5. - С.41-48.
18. Гончарук В.В., Смирнов В.Н., Сыроешкин А.В., Маляренко В.В. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды // *Химия и технология воды*, 2007. - Т.29. - №1. - С.3-17.
19. Смирнов А.Н., Лапшин В.Б., Балышев А.Б. и др. // *Химия и технология воды*. - 2005. - 27, № 2. - С. 111 - 137.
20. Глушков СМ., Панчишин И.М., Фадеев В.В. // *Квант, электроника*. -1989. – Т.16. - №4. - С. 843-852.
21. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. Влияние температуры на кластеры воды // *Химия и технология воды*, 2008 , т. 30, №2. – С.150-159.
22. Бембель Е.И., Шантарин В.Д.. Использование свойства памяти воды для энергозащиты человека / *Международная научно-техническая конференция*. Москва, 2006.
23. Бордовский О.К., Иваненков В.Н. *Океанология. Химия океана*, Т.1. Изд. «Наука», М., 1979.
24. Фурмаков Е.Ф. Диэлектрические явления в каплях, пленках и нитях жидкостей. Труды отрасли, вып. 2, изд. ОЦАОНТИ, М., 1988.
25. Pat. 6033678 USA, МКI А 61 К 031/695 / L.H. Lorenzen.- Publ. 07.03.2000.
26. Schiffer J., Hornig D.F. // *J.Chem.Phys.*, 49, 4150-4160, 1968.
27. Hillinger F.H. // *Science*. - 1980. - 209, №4455. - P.451-457.
28. Luck W.A.R. // *Molecular Structure*. - 1998. - V.448. - P.131-142.
29. Дроздов С.В. Востриков А.А. Особенности строения и энергии малых кластеров воды // *Письма в ЖТФ*, 2000, Том 26, Вып. 9. - С.81-86.

30. Вель О.В., Петренко В.Е., Антипова М.Л., Альпер Г.А. Влияние параметров состояния на свойства сверхкритической воды. Компьютерное моделирование структуры и динамики сетки водородных связей // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, 2007. - Т.2. - №2. - С.55-69.
31. Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. // J. Non-Cryst. Solids, 2011. – V.357. – P.1677.
32. Потапов А.А. Ориентационная поляризация. Поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука, 2000. - 335с.
33. Семихина Л.П. Возможности индуктивного диэлектрического метода для изучения водных растворов // Научное приборостроение, 2005. - Том 15. - № 4. - С.88-93.
34. Pat. 20030035846 USA, МКIА61К 033/00; 007/00 / Hattori Toshimitsu, Matsushita Kazuhiro.- Publ. 20.02.2003.
35. Pat. 5965007 USA, МКI С02F 001/46 / Uzawa Masakazu.- Publ. 02.11.1999.
36. Дерягин Б.В. Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. - М.: Наука, 1983.- С.3-12.
37. Гончарук В.В., Маляренко В.В. // Химия и технология воды. - 2001. – 23. - № 4. - С.343 - 347.
38. Pat. 5866010 USA, МКI С02F 001/48/ J.G. Bogatin, V. Podoyma. – Publ. 02.02.1999.
39. Моррисом С. Химическая физика поверхности твердого тела. Мир, 1980.-488 с.
40. Борисова М.Э., Котов С.Н. Физика диэлектриков. Л.: Изд-во Лен. ун-та, 1979. - 240 с.
41. Churaev N.V., Sobolev V.D., Zorin Z.M. // Thin liquid films and boundary layers. - New York: Acad Press, 1971 .- P. 213 - 219.
42. Sermon P.A // J. Chem. Soc. Faraday Trans. - 1980. – 76. - №8. - P.885-888.
43. Daschbach J.L., Peden B.M., Smith R.S., Kay B.D. // J. Chem. Phys. -2004.- 120, N3.-P. 1516-1523.
44. http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/pv2008_03/pdf/305bessonova.pdf
45. Карякин А.В., Кривецова Г.А., Соболева Н.В. Структурные исследования воды по инфракрасным спектрам поглощения // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 221, № 5. – С. 1096 – 1099.
46. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Новрузова О.А. Молекулярно-динамическое изучение механизмов взаимодействия кластеров воды с молекулами озона // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology № 6 (86). - 2010. – P.106-113.
47. Ефимова Е.А., Ковалев Ю.С., Тютюнников С.И. Исследование структуры воды с помощью лазерного конфокального сканирующего микроскопа // Письма в ЭЧАЯ. - 2008. - Т.5. - №1(143). - С.99-108.
48. Andrews L., Spiker R.C. Jr. Argon matrix Raman and infrared spectra and vibrational analysis of ozone and the oxygen-18 substituted ozone molecules // J. Phys. Chem. - 1972. - V.76. - № 9. - P.3208-3212.
49. Зенин С.В. Структурно-информационные представления о состоянии водной среды // Вестник РАН. - 2010. - №3. – С. 56-63.