

Е.Д. Першина, К.А. Каздобин

ПРОВОДИМОСТЬ ВОДНЫХ СРЕД КАК АЛЬТЕРНАТИВА ЭЛЕКТРОННОГО И ИОННОГО ПЕРЕНОСА

Рассмотрена эволюция представлений об электропроводности и кислотно-основных свойствах жидкой воды на основании данных о ее кластерном строении. Обсуждены механизмы проводимости в присутствии различных ионов и влияние физических полей на электропроводность и рН-статус воды.

В последнее время все большее внимание уделяется изучению структурированности воды [1 – 3]. Физиками, биологами, медиками и химиками накоплен обширный экспериментальный материал и теоретический базис, на основании которого вода рассматривается не только как среда, но и как основополагающее начало многих происходящих в ней процессов. Однако в настоящее время отсутствие строгих представлений о структуре воды и ее организации на молекулярном уровне тормозит развитие методов анализа и оценки степени структурированности воды. Именно она определяет воду как основу формирования различных растворов: от классических электролитов до природных и биологических систем, представляющих собой, с одной стороны, сильно разбавленные многокомпонентные растворы, с другой – сложные гетерогенные системы, в которых происходит трансформация химических соединений с образованием новых. Поэтому внесение более строгого физико-химического смысла в понятие "структурированности", а самое главное – в ее качественную и количественную оценку является одной из насущных задач. Здесь, на наш взгляд, использование электрохимических методов является одним из перспективных направлений. Однако для этого требуется внести ясность в некоторые теоретические аспекты измерений, в частности, в механизмы ионизации и проводимости водной среды.

Электропроводность и ионизация воды объясняется тремя типами механизмов переноса электрического заряда в электрическом поле:

– конвективный перенос заряда (закон Фарадея). При этом механизме структура воды не учитывается, во внимание принимается только единственный диполь воды [4];

– эстафетный перенос заряда. Сольватированный протон, покидая свою оболочку, переносится полем к соседним аморфным молекулам воды с образованием новой гидратной оболочки [5]. Современные исследования механизмов протонизации имеют следующую трактовку: молекулы воды

ионизируются эндотермически в результате колебаний электромагнитного поля, вызванного колебательной составляющей близлежащих диполей [6]. Колебания диполей вызываются тепловыми эффектами перестройки водородных связей, совершаемые в результате возбуждения вибрации в обертоном притяжения в О–Н [7]. При этом высока вероятность образования ионов по эстафетному (Гроттгусову) механизму. Однако время существования таких ионов очень невелико, всего несколько фемтосекунд, при этом продолжительность жизни гидратированных H^+ -, O^- - ионов составляет ~ 70 пс [6]

– крокетный перенос заряда. Пространственный перенос положительного заряда протона в электрическом поле происходит с участием ассоциированных молекулярных комплексов (кластеров) [7 – 9] (рис. 1).

Именно крокетный механизм в последнее время наиболее часто упоминается в работах, посвященных электропроводности воды и водных растворов в биологических системах [7 – 10]. При этом подчеркивается, что имеющиеся проблемы в данной области связаны с различными подходами к пониманию самой структуры воды.

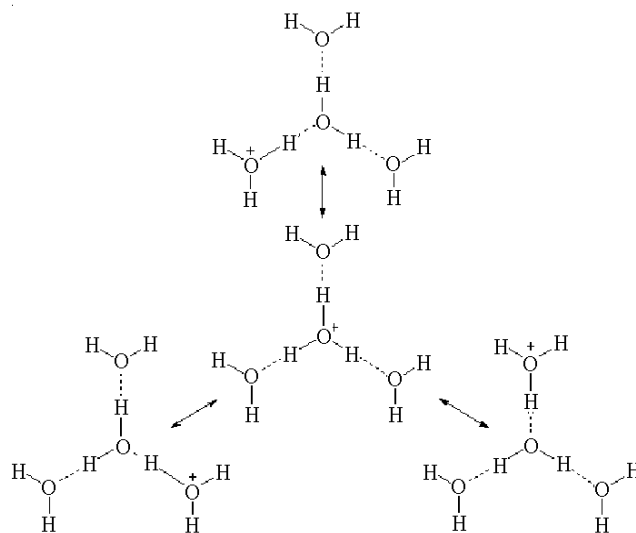


Рис.1. Крокетный механизм переноса протонов. В центре – структура с минимальной энергией

Считается, что вблизи гидрофобной поверхности структура слоев воды приближается к структуре льда, а вблизи гидрофильной – аналогична структуре воды в газогидратах, в которых предполагается форми-

рование микропузырей. Основным источником проводимости в этом случае являются заряженные пузыри, формирующие электрокинетический потенциал вблизи плоскости скольжения двойного электрического слоя, образованного за счет выделяющегося газообразного кислорода или водорода, окруженного H^+ - или OH^- -ионами. Повышение концентрации этих ионов вблизи поверхности раздела фаз приводит к изменению структуры воды и меняет электропроводность раствора [11, 12]. Поэтому решение проблемы реализации того или иного механизма проводимости непосредственно связано с выбором должной модели.

Рассмотрим основные современные модели строения воды.

Льдоподобная модель и однородно-континуальная модель. При детальном рассмотрении модели льдоподобной воды представления о тетраэдрическом окружении молекул воды привели к выводу о ее высокой ажурности и наличии в ней пустот, размеры которых равны или превышают размеры молекул самой воды (рис. 2).

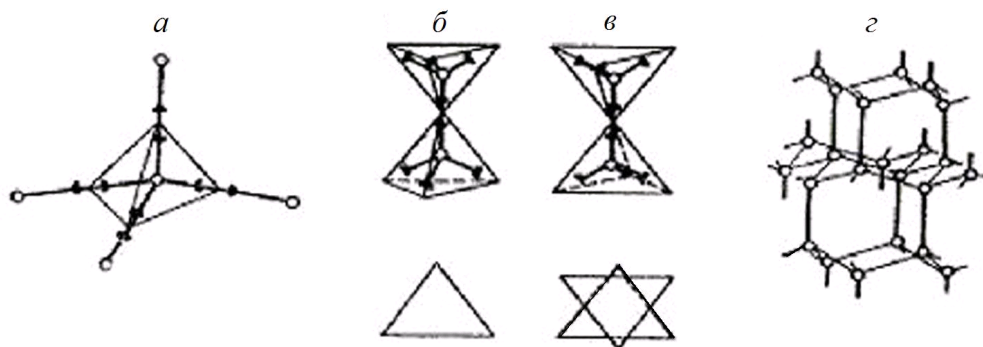


Рис. 2. Льдоподобная модель воды: а – элементарный водный тетраэдр (\ddot{O} – атомы кислорода, H – возможные положения протонов на водородной связи); б – зеркально-симметричное расположение тетраэдров; в – центрально-симметричное расположение; г – расположение кислородных центров в структуре обычного льда

На базе этой модели проведены статистико-термодинамические расчеты [13 – 16], в основу которых положены 374 возможные конфигурации элементарной ячейки, близкой к таковой для льда и содержащей 15 молекул с двумя, тремя и четырьмя водородными связями. После соответствующего выбора параметров модели получено разумное согласие с термодинамическими свойствами и плотностью во всем интервале существования жидкого состояния. Расчеты агрегата из 216 молекул воды, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннарда-

Джонса, указывает на беспорядочное распределение пентагональных, гексагональных и полигональных структур более высокого порядка (7 – 12 ребер и более).

На рис. 3 схематически изображено мгновенное расположение молекул в модели. В тетраэдрической сетке водородных связей по Яшкичеву [13, 14] имеются наиболее регулярно построенные участки (квазикаркас), и участки, объединённые в подсистему, называемую квазидефектом (это участок сетки из водородных связей с нерегулярным расположением молекул и наличием разорванных связей). Участки образуются в результате трансляций кинетических единиц, т.е. участков каркаса, в которых данная молекула претерпевает элементарные акты самодиффузии. Кинетические единицы могут состоять из различного числа молекул и смещаться в направлении ближайших пустот, что показано горизонтальными стрелками. При этом часть межмолекулярных расстояний не изменяется, а некоторые увеличиваются, следовательно, происходит разрыв этих связей (обозначено вертикальными стрелками). Молекулы, обозначенные символами, не входят в состав выделенных кинетических единиц, но имеют разорванные связи, и должны быть отнесены к соответствующим дефектам. При разорванных водородных связях расстояние между молекулами в среднем возрастает на величину, приблизительно равную половине радиуса молекулы воды.

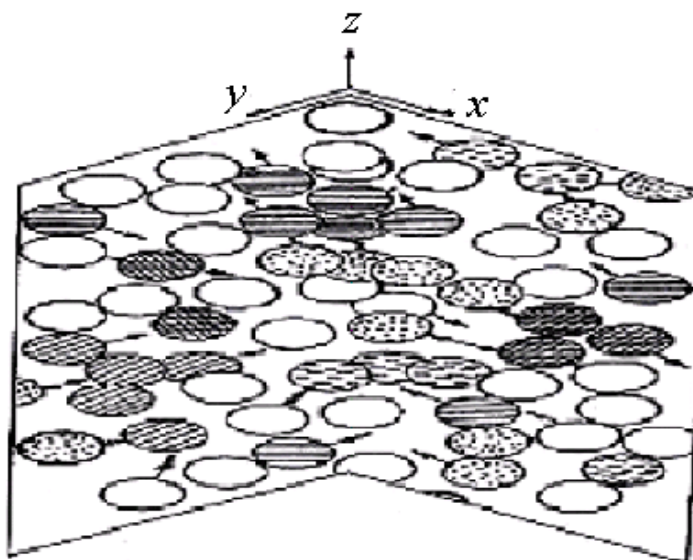


Рис. 3. Модель структуры жидкой воды Яшкичева [13] или однородно-континуальная модель

Модель коллективного движения отражает трансляционное и вращательное движение молекул. Коллективное движение молекул отождествляется с образованием и залечиванием дефектов, строение которых определяет таковое для соответствующих кинетических единиц [17]. Важно то, что в основу этих моделей положено, прежде всего, представление о воде, как о твердом теле, и соответственно, они не объясняют имеющиеся экспериментальные доказательства влияния колебательной энергии различной природы на химические превращения в самой воде (изменение ее химического состава и физических свойств) [18 – 24].

Так, в работах [18 – 23] показано (рис. 4), что при обработке дистиллированной воды пространственно-неоднородными электрическими и магнитными полями без привлечения химических реагентов она приобретает свойства, не согласующиеся с ее химическим составом. В частности, наблюдается изменение ориентационной поляризуемости (ϵ) в зависимости от температуры, повышение рН до 9 – 11 в отсутствие ионов щелочных металлов и изменение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) [24].

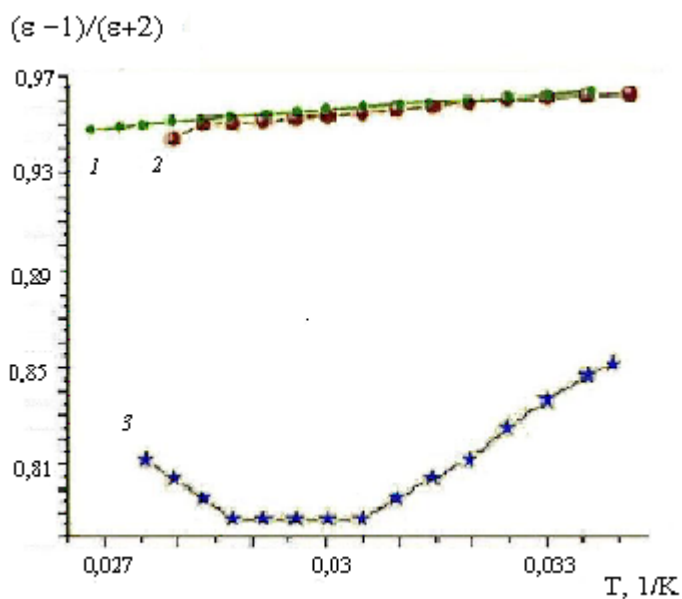


Рис. 4. Изменения диэлектрической проницаемости безреагентно-модифицированной воды [24] (1 – пиролизная вода, 2 – исходная дистиллированная вода, 3 – безреагентно-модифицированная вода)

Такие аномалии могут быть объяснены с использованием кластерно-клатратной модели структуры воды.

Кластерно-клатратная модель. В этой модели вода представляется как смесь протонофильных и гидроксофильных кластеров и клатратов (рис. 5). Их образование связано с атомом кислорода (две наполовину заполненные π_g^* -орбитали кислорода в основном состоянии, большое сродство к электрону (~ 40 кДж/моль) и несколько близко расположенных уровней облегчают кислороду образование большого числа соединений с относительно слабыми связями между исходными молекулами). Существенным является наличие неспаренных электронов, участвующих в образовании контактных кислородных комплексов (продолжительность $\approx 10^{-13}$ с) и комплексов с переносом заряда.

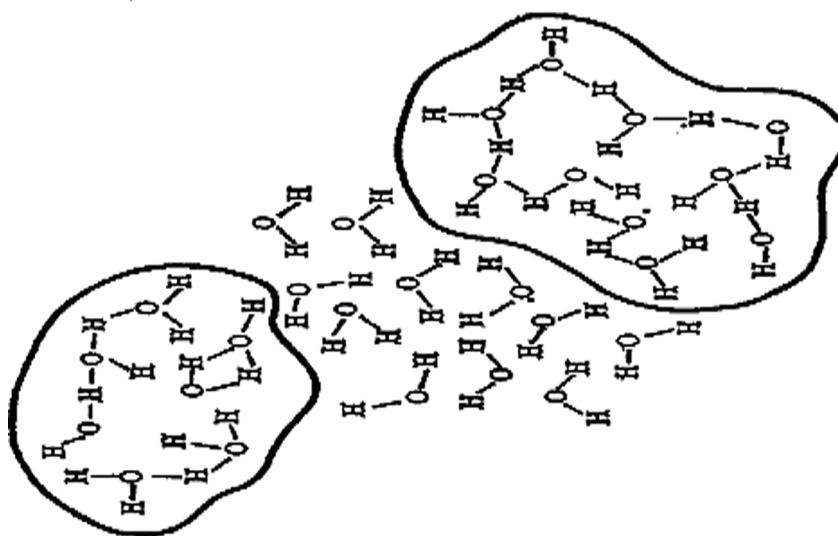
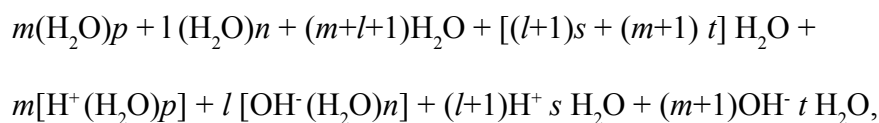


Рис. 5. Модель "мерцающих кластеров" [25]

Считается, что при образовании комплекса снимается вырождение π_g^* -орбиталей, расщепление уровней кислорода увеличивается настолько, что оба электрона переходят на одну орбиталь. Это формально соответствует переходу кислорода в синглетную форму [26]. Кислород одновременно выступает в качестве донора и акцептора электронов. При этом кластеры постоянно существуют в жидкой воде, непрерывно разрушаясь и формируясь, что связано с трансляционными переходами молекул воды по кинетической теории жидкостей Френкеля. Продолжительность жизни кластера по Фрэнку - Вину составляет $10^{-10} - 10^{-11}$ с [27], а его размер – от 12 до 15 молекул. В каждый момент времени при 293 К в формировании кластеров участвует до 2/3 общего числа молекул воды, а остальные остаются свободными от водородных связей [9].

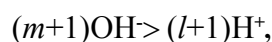
С помощью этой модели можно объяснить ряд особенностей воды как жидкости и растворителя [17 – 24]. Экспериментально подтверждена тенденция к уменьшению длины водородной связи с повышением сте-

пени гидратации. Установлено, что продолжительность жизни водородно-связанных кластеров значительно больше, чем отдельных водородных связей [2 – 4]. В современной модели, предложенной в [24], предполагается, что при диссоциации молекул воды происходит формирование протонофильных $-(\text{H}_2\text{O})_p$ и гидроксифильных $(\text{H}_2\text{O})_n$ кластеров, которые образуют положительные $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_p$ и отрицательные $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ кластерные ионы (возможность существования протонофильного кластера $(\text{H}_2\text{O})_6$ подтверждена экспериментально [28, 29]):



где p , n – степени ассоциации аморфных молекул воды в протонофильных и гидроксифильных кластерах; m и l – концентрация протонофильных и гидроксифильных кластеров; $m+l+1$ – концентрация дополнительно диссоциированных молекул воды, радикалы которых формируют кластерные ионы; s и t – степени сольватации (гидратации) аморфными молекулами воды протона и гидроксила; $(l+1)s + (m+1)t$ – количество аморфных недиссоциированных молекул воды, формирующих сольватные (гидратные) оболочки.

Модель позволяет дать качественное объяснение зарегистрированным свойствам воды после воздействия пространственно-неоднородных электрических полей. При этом делается вывод, что если концентрация протонофильных кластеров выше концентрации гидроксифильных, то при соблюдении электронейтральности в воде будут соблюдаться условия основности, т.е. полагая, что кислотные свойства определяются отношением концентраций сольватированных, не входящих в состав кластерных ионов протонов и гидроксидов:



и среда будет обладать щелочными свойствами в отсутствие в ее составе щелочных элементов.

Данная модель хорошо согласуется с результатами эксперимента и позволяет объяснить увеличение электропроводности за счет роста амбиполярных радикалов, которые участвуют в дополнительном формировании кластеров. Образующиеся кластеры, по данным [1 – 3, 7], в электрическом поле имеют линейную структуру, обладают большей стабильностью и вносят свой вклад в преимущественный перенос электрона.

Большой интерес, на наш взгляд, представляют исследования ОВП в воде при наложении на нее внешнего неоднородного электрического поля.

Значение ОВП порядка $-0,01$ В [24] свидетельствует о появлении гидратированного электрона в системе. Сольватированный электрон – мощный восстановитель; в воде его ОВП равен $-2,87$ В. Появлению гидратированного электрона могут также способствовать некоторые примеси (таблица) [30]. Именно присутствие короткоживущего гидратированного электрона позволяет объяснить образование щелочной среды и восстановление первоначальных физико-химических характеристик воды через некоторый промежуток времени, а также возрастание дипольного момента линейного кластера относительно аморфной молекулы воды и тетраэдрического кластера за счет активации растворенного кислорода [31 – 32]. Однако эффект появления пероксида водорода и газообразного водорода в воде этим не объясняется (см. таблицу).

Константы скорости и энергии активации (E_a) некоторых реакций сольватированного электрона в воде

Вещество	k , дм ³ /(моль·с)	E_a , кДж/моль
H ⁺	$2,3 \cdot 10^{10}$	12,6
O ₂	$1,9 \cdot 10^{10}$	11,5
H ₂ O ₂	$1,1 \cdot 10^{10}$	10
Cd ²⁺	$5,4 \cdot 10^{10}$	12
MnO ₄ ⁻	$4,4 \cdot 10^{10}$	13
NO ₃ ⁻	$9,7 \cdot 10^{10}$	13
CCl ₄	$1,6 \cdot 10^{10}$	15
(CH ₃) ₂ CO	$6,5 \cdot 10^{10}$	11,5
ClCH ₂ COO ⁻	$1,0 \cdot 10^{10}$	14

Объединение перечисленных моделей в одну проведено в [33] с использованием методов квантовой химии и молекулярной механики. Исследовано влияние строения и величины дефектных ассоциатов воды, содержащих лишний атом водорода (n -дефектные ассоциаты), на их потенциалы ионизации по сравнению с бездефектными (нормальными) ассоциатами аналогичной структуры (рис. 6).

На основании расчетов установлено, что потенциалы ионизации небольших n -дефектных ассоциатов воды с увеличением числа молекул воды в ассоциате повышаются от долей эВ до $7 - 8$ эВ. Отсюда можно сделать вывод о высокой вероятности того, что они являются основным источником гидратированного электрона и обуславливают возникающее равновесие между всеми дефектами в жидкой воде: нейтральными n - и p -дефектами и ионными дефектами (H, OH⁻ *aq* и *e*). Делокализация неспаренного электрона в дефектных ассоциатах способствует их стабилизации и процессам рекомбинации с образованием гидратированных

молекул воды, пероксида водорода и газообразного водорода. Обнаружены: структурная нестабильность дефектных ассоциатов, содержащих лишний атом водорода и представляющих свободный ассоциированный радикал ("фуллерен" $(\text{H}_2\text{O})_{20}$), по сравнению с нормальными бездефектными ассоциатами, а также увеличение его стабильности при эндовключении атома водорода, и появление дополнительного источника гидратированных электронов при экзотаксации атома водорода [33].

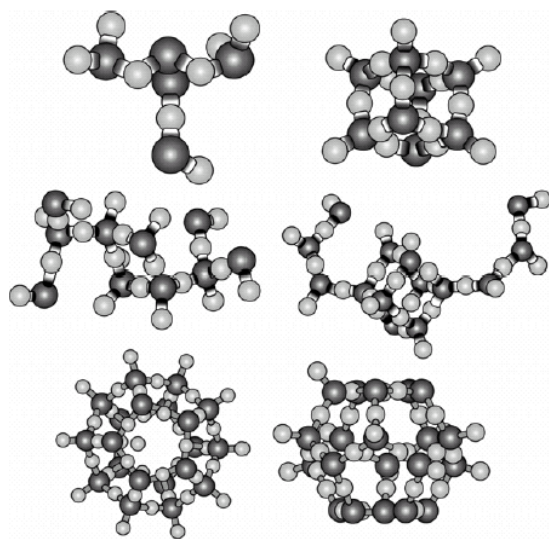


Рис. 6. Структура некоторых рассчитанных в [33] n -дефектных ассоциатов: H_{11}O_5 , H_{17}O_8 , $\text{H}_{21}\text{O}_{10}$, $\text{H}_{29}\text{O}_{14}$, $\text{H}_{41}\text{O}_{20}$ -эндо- H - фуллерен, $\text{H}_{41}\text{O}_{20}$ -экзо- H - фуллерен (слева направо) [33]

Величины потенциалов ионизации, полученные для дефектных ассоциатов (в отличие от бездефектных), возрастают при увеличении числа молекул воды (n). В то же время они лежат в области низких значений E_a : $-3 \div 5$ эВ для тех же значений n , что и в небольших нормальных, бездефектных ассоциатах ($n = 3 - 20$) (рис. 6). Последние имеют высокие (>8 эВ) ионизационные потенциалы [1 - 4, 33, 34].

Делокализация спиновой плотности неспаренного электрона по атомам водорода и кислорода ассоциата увеличивается при большем n в дефектном ассоциате. При этом уровень верхней молекулярной орбитали, занятый неспаренным электроном, снижается, и устойчивость дефектного ассоциата увеличивается (рис. 7). Делокализация неспаренного электрона, особенно в больших ассоциатах, приводит к уменьшению роли неспаренного электрона в свойствах ассоциата. Присоединенный лишний атом водорода становится практически неотличимым от всех остальных

ных, хотя величины локализации спиновой плотности на отдельных атомах водорода и кислорода в зависимости от пространственного строения ассоциата могут заметно отличаться.

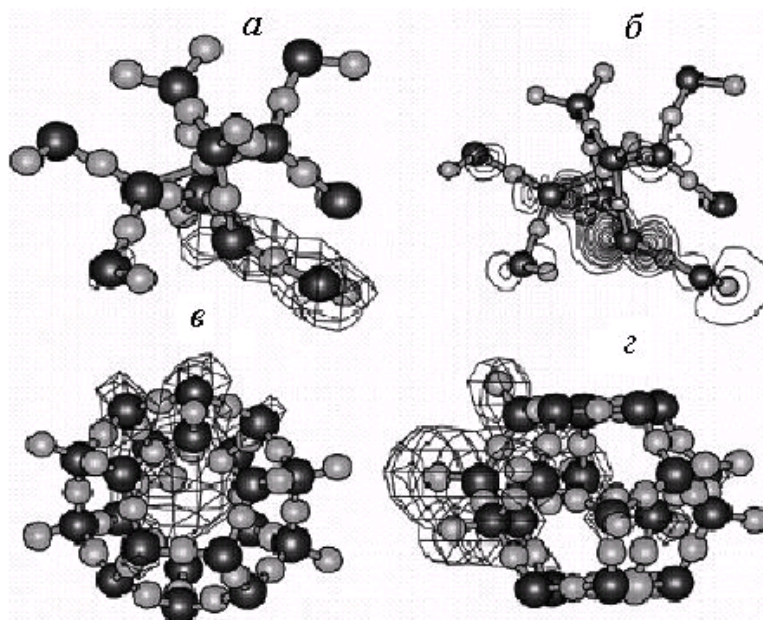


Рис. 7. Распределение спиновой плотности (расчетная модель) в n -дефектных ассоциатах воды с $n = 10$, $H_{21}O_{10}$: а – проекция трехмерного распределения на плоскость; б – сечение по центральной плоскости, $n = 20$; в – проекция трехмерного распределения на плоскость в эндо-Н-фуллереноподобном ассоциате $H_{41}O_{20}$; г – в экзо-Н-фуллереноподобном ассоциате $H_{41}O_{20}$ [33]

В дефектных ассоциатах с $n = 10$ и выше, в зависимости от их структуры (много линейных участков), потенциал ионизации может уменьшаться до ≈ 3 эВ. Делокализация неспаренного электрона в дефектных ассоциатах способствует их стабилизации как свободных радикалов, что благоприятствует процессам рекомбинации таких ассоциатов с образованием гидратированных молекул воды, пероксида водорода и газообразного водорода.

Таким образом, увеличение количества компонентов в ассоциате приводит к линейаризации кластера и вырождению его в льдоподобную модель. При этом основной перенос заряда должен осуществляться за счет протона, а рекомбинация радикалов происходит в результате дезактивации протонов в виде газообразного водорода, вследствие чего наблюдается повышение значений рН и формирование щелочных свойств в воде,

а следовательно, возрастание доли гидратированных гидроксидов, которые в свою очередь участвуют в образовании пероксида водорода, а также ассоциатов вертикального типа ("стэковая" связь).

В пользу этого утверждения свидетельствуют эксперименты, проведенные в [34]. Аномально высокая электропроводность тонких пленок воды наблюдается по всей поверхности электролит – воздух, независимо от расстояния до электрода. Это указывает на влияние упорядоченной структуры границы раздела фаз. Во всем диапазоне концентраций всех растворов электропроводность (κ) тонкой пленки электролита при электролизе воды больше, чем при измерении мостовой схемой (рис. 8, соотношение измеренных и теоретических значений $\kappa_{\text{изм}}/\kappa_{\text{теор}}$).

Экспериментально доказано, что в растворах NaOH и серной кислоты всех исследованных концентраций электропроводность пленки электролита превышает теоретическую примерно в полтора раза, и практически не зависит от концентрации раствора. Максимальное увеличение электропроводности наблюдается в растворе индифферентного электролита (Na_2SO_4). Обращает на себя внимание симбатность поведения растворов Na_2SO_4 , не нарушающего щелочных ассоциатов воды, и NaOH.

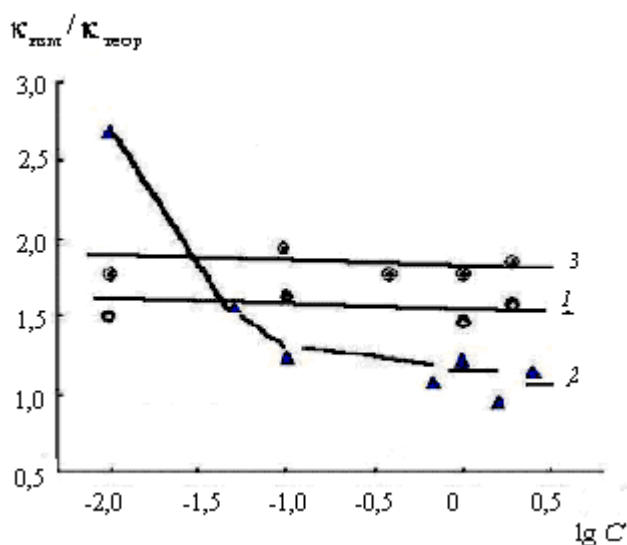


Рис. 8. Зависимость $\kappa_{\text{изм}}/\kappa_{\text{теор}}$ от логарифма концентрации электролита [34] (1 – NaOH; 2 – H_2SO_4 ; 3 – Na_2SO_4)

Снижение электропроводности в случае раствора NaOH находится в полном соответствии с предположением об образовании вертикальных "стэковых" связей, что в свою очередь приводит к более "жесткому" координированию экзопротонов. И именно для щелочных растворов, при

оценке предельной толщины слоя жидкости (< 1 см), в котором проявляется аномально высокая электропроводность (до $50 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) (рис. 9), установлено, что зарегистрированное увеличение электропроводности не является предельным, и при дальнейшем уменьшении толщины пленки можно ожидать ее возрастания.

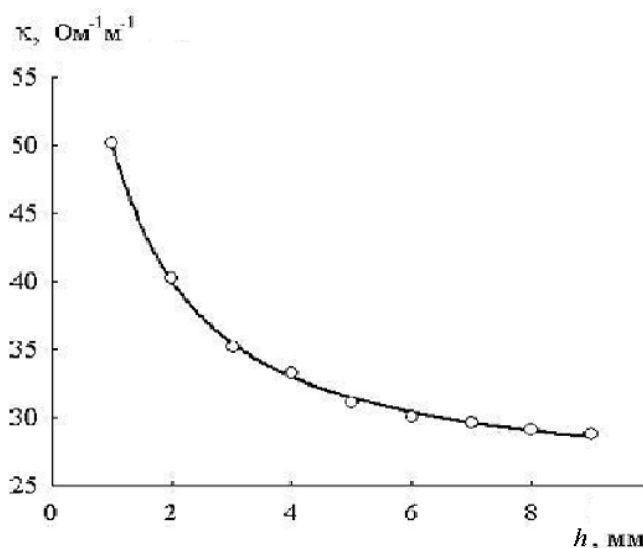


Рис. 9. Зависимость электропроводности NaOH от толщины слоя электролита. Плотность тока – 100 А/м^2 [34].

Присутствие кислоты нарушает эти связи и создает дополнительные вакансии в экзопротонном пространстве (залечивание дефектов), и при достижении критической концентрации протонов приводит к экспоненциальному возрастанию проводимости (см. рис. 8, кривая 2).

Авторы [34] полагают, что аномально высокую электропроводность границы электролит – воздух (особенно для растворов сульфата натрия) при электролизе воды можно попытаться объяснить структурированием воды и переносом зарядов одновременно H^+ - и OH^- - ионами. Двумерная модель возможной структуры молекул воды показана на рис. 10 (для раствора сульфата натрия (б), в щелочных (в) и кислых (г) растворах). На этом же рисунке приведена схема переноса заряда в объеме электролита (а).

Предложенный механизм движения ионов в приповерхностном слое принципиально отличается от эстафетного механизма переноса в объеме электролита. При эстафетном переносе заряда в объеме электролита необходима передача заряда от иона гидроксония к молекуле воды, чтобы после отщепления H^+ от молекулы воды и присоединения его к следующей предыдущая молекула воды могла принять участие в очередном этапе переноса заряда. При этом она должна совершить поворот [35]. В

рассмотренном случае такого поворота не требуется, что обеспечивает аномально высокую электропроводность электролита.

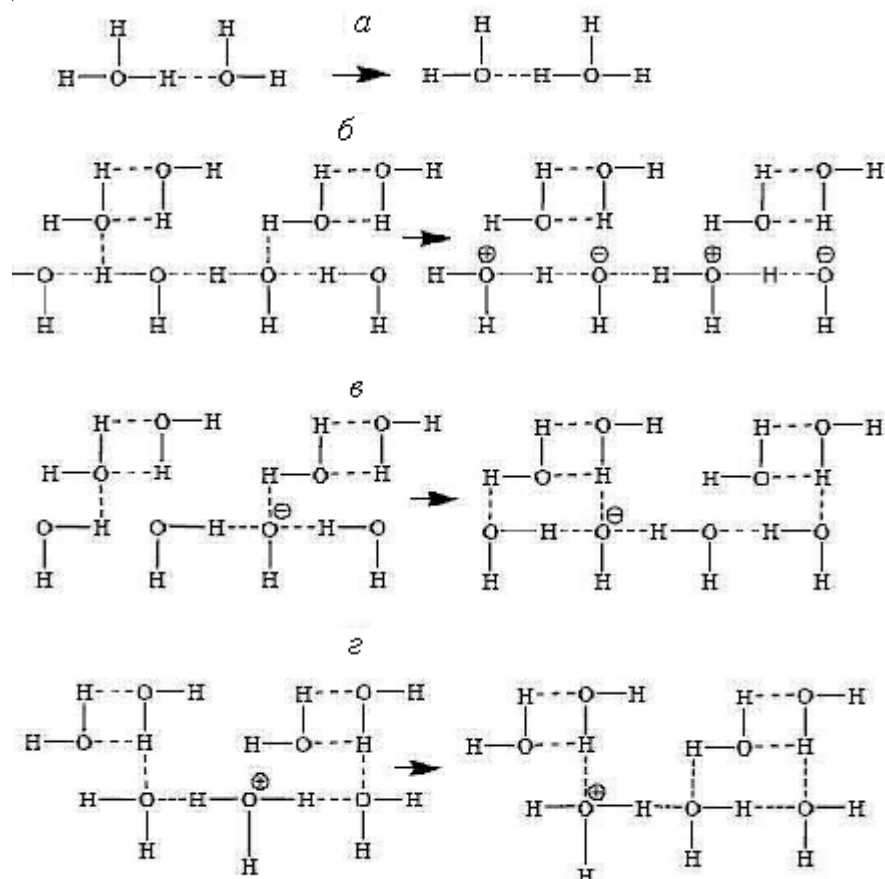


Рис. 10. Модели предполагаемого строения слоев воды у поверхности раздела фаз газ – жидкость

На основании анализа имеющихся данных можно предположить, что в воде имеются ассоциаты высоких порядков, и, согласно [33 – 35], они формируются в водных растворах с помощью вертикальных "стэковых" взаимодействий. Процесс образования вертикальных "стэпок" обратим, причем увеличение свободной энергии на всех этапах одинаково. Это означает, что присоединение одного основания к другому или к "стэпке" оснований носит аддитивный, некооперативный характер.

Поэтому появление любого источника деформации (деформация сдвига, возникающая в результате течения жидкости, внедрения газов, деформация кручения или сжатия за счет присутствия комплексных соединений с жесткой структурой), или колебательной энергии должно оказывать влияние не только на протонфильные свойства воды и разбавленных растворов, но и на упаковку "стэпок". Предельным случаем такой упа-

ковки может являться канално-ячеистой структура, по которой перемещается либо протон, либо электрон. Реализуется крокетный механизм – т.е. имеется "окно" и "мяч" (протон или электрон). Размер и форма "окна" зависит от количества гидроксильных групп, формирование которых обусловлено присутствием гидратированного электрона, а "мяча" – от вида деформации или колебательной энергии (рис. 11). Следовательно, исходное состояние воды должно отражаться на дальнейших физико-химических свойствах формирующихся растворов (электропроводность, поляризуемость, вязкость и др.). Повышение концентрации ионов сильных электролитов должно приводить к стабилизации "окон" и "мяча" и смене типа проводимости: плавный переход крокетного механизма в фарадеевский. Кроме того, наложение внешнего электромагнитного поля должно однозначно влиять на формирование ДЭС на границе электрод – раствор.

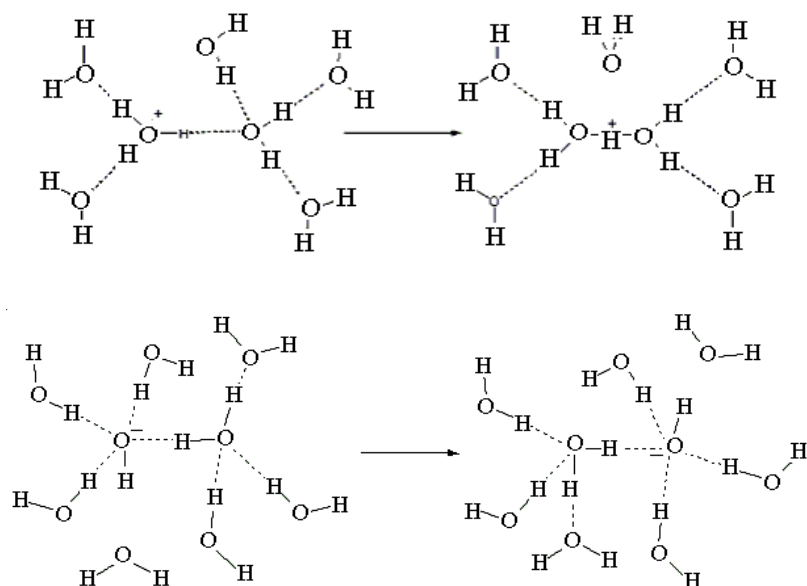


Рис. 11. Схема смены носителя заряда в воде

Выводы. Приведенные данные позволяют предложить механизм протонно-электронной проводимости воды по лабильной канално-ячеистой структуре, а также показать влияние различных химических, физических и механохимических воздействий на рН-статус воды. При использовании изложенных подходов в формировании ДЭС при электрохимических измерениях даже в областях потенциалов ниже кислородного или выше водородного перенапряжения нужно учитывать механохимическую составляющую, связанную с конвекцией, формированием газовых

пузырьков в приэлектродной области, равно как формирование ДЭС на границе жидкость – газ.

Резюме. Розглянуто еволюцію уявлень про електропровідність і кислотно-основні властивості рідкої води на базі даних про її кластерну будову. Обговорено механізми провідності при наявності іонів і вплив фізичних полів на електропровідність та рН-статус води.

E.D. Pershina, K.A. Kazdoba

CONDUCTIVITY OF WATER MEDIA AS THE ALTERNATIVE OF ION AND ELECTRON TRANSFER

Summary

Evolution of representations about electric conductivity and acid-base properties of liquid water surveyed on the basis of the data on its cluster structure. Mechanisms of presence of ions and effects of physical fields on electric conductivity and pH-status of water are discussed.

1. *Kurkal- Siebert V., Daniel R.M., Finney J.L., Tehei M., Dunn R.V., Smith J.C.* // J.Non-Crystalline Solids. – 2006. – **352**. – P. 4387 – 4393.
2. *Hulthe G., Stenhagen G., Wennerström O., Ottosson C.-H.* // J. Chromatogr., A. – 1997. – **777**. – P. 155 – 165.
3. *Kakiuchi M.* // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2000. – **64**. – P. 1485 – 1492.
4. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. – М.; Л.: Химия, 1976. – 230 с.
5. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Основы теоретической электрохимии. – М.: Высш. шк, 1978. – 239 с.
6. *Geissler P.L., Dellago C., Chandler D. et al.* // Science. – 2001. – **291**. – P. 2121 – 2124.
7. *Miyazaki M., Fujii A., Ebata T., Mikami N.* // Ibid. – 2004. – **304**. – P. 1134 – 1137.
8. *Shin J.W., Hammer N.I., Diken E.G. et al.* // Ibid. – 2004. – **304**. – P. 1137 – 1140.
9. *Zwier T.S.* // Ibid. – 2004. – **304**. – P. 1119 – 1120.
10. *Kanno H., Yokoyama H., Yoshimura Y.* // J. Phys. Chem., B. – 2001. – **105**. – P. 2019 – 2026.
11. *Гуляев Ю.В., Еремин С.М., Марков И.А.* // Радиотехника. – 1997. – №11. – С. 29 – 30.
12. *Нефедов В.Г., Наследников А.В., Серебринский В.М.* // Коллоид. журн. – 1999. – **61**. – №3. – С. 373 – 377.
13. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды – Л.: Гидрометеоиздат, 1975. – С. 35 – 42.

14. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. – Киев: Наук. думка, 1991. – 672 с.
15. Selzuki C., Aviyente V.J. // *Molecular Modeling*. – 2001. – 7. – P. 70 – 78.
16. X. Y. Wu, X. She, Y. Shi // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – 124. – P. 8792 – 8797.
17. Yudakov I.V., Gisdakis P., C. Di Valentin, Rosch N. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1999. – 12. – P. 2135 – 2141.
18. Фесенко Е.Е., Новоселова Е.Г., Огай В.Б. и др. // *Биофизика*. – 2001. – 46, № 2. – С. 353 – 358.
19. Кувичкин В.В., Новиков В.В., Алюшев Ф.К. и др. // Там же. – 2001. – 46, № 1. – С. 43 – 45.
20. Новиков В.В., Лисицын А.С. Фесенко Е.Е. и др. // Там же. – 2001. – 46, № 2. – С. 242 – 244.
21. Швецов Ю.П., Новиков В.В., Фесенко Е.Е. и др. // Там же. – 2001. – 46, № 2. – С. 379 – 380.
22. Новиков В.В., Фесенко Е.Е. // Там же. – 2001. – 46, № 2. – С. 235 – 241.
23. Новоселова Е.Г., Огай В.Б., Сорокина О.В., Новиков В.В., Фесенко Е.Е. // Там же. – 2001. – 46. – № 1. – С. 131 – 135.
24. Гуляев Ю.В., Еремин С.М., Марков И.А. и др. // *Журн. радиоэлектроники*. – 2005. – № 11. – <http://jre.cplire.ru/jre/nov05/1/text.html>
25. Березин М.В., Зацепина Г.И., Кисель В.Ф., Салецкий А.М. // *Журн. физ. химии*. – 1991. – 65, № 5. – С. 235 – 237.
26. Разумовский С.Д. Кислород – элементарные формы и свойства. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
27. Rick S.W. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – 114. – P. 2276 – 2283.
28. Kim J., Schmitt U.W., Gruenzmacher J.A., Voth G.A., Scherer N.E. // *Ibid.* – 2002. – 116, № 2. – P. 737 – 746.
29. Walrafen G.E. // *Ibid.* – 2004. – 121. – P. 2729 – 2736.
30. Лукаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. – М.: Химия, 1986. – 287 с.
31. Nakano N.I., Igarashi S.J. // *Biochemistry*. – 1970. – 9. – P. 577 – 583.
32. Яхин Р.Г., Гайнуллин Р.М. // *Хим. физика*. – 2001. – 20, № 3. – С. 5 – 7.
33. Домрачев Г.А., Селивановский Д.А., Домрачева Е.Г., Домрачева Л.Г., Лазарев А.И., Стунжас П.А., Шишканов С.Ф., Вакс В.Л. // *Журн. структ. химии*. – 2005. – 45, № 4. – С. 670 – 677.
34. Нефедов В.Г., Зюбенко Т.О. // *Вест. НТУ ХПИ*. – 2005. – № 15. – С. 119 – 121
35. Fraxedas J., Verdaguer A., Sanz F. et al. // *Surface Sci.* – 2005. – 588. – P. 41 – 48.

Таврический нац. ун-т им. В.И. Вернадского
 МОН Украины, г. Симферополь;
 Ин-т общей и неорган. химии
 им. В.И. Вернадского НАН Украины,
 г. Киев

Поступила 13.11.2007