

І. ІГНАТОВ,¹ Й. МАРІНОВ,² Ф. ХЮТЕР,³ Г. ГЛУХЧЕВ,⁴ М.Т. ІЛІЄВ⁵

¹ Науково-дослідний центр медичної біофізики

(Вул. М. Коперніка, 32, Софія 1111, Болгарія; e-mail: mbioph@abv.bg)

² Інститут фізики твердого тіла імені Георгія Наджакова, Болгарська академія наук
(Софія 1784, Болгарія)

³ EVODROP AG

(Brüttisellen 8306, Цюрих, Швейцарія)

⁴ Інститут інформаційних та комунікаційних технологій, Болгарська академія наук
(Софія 1113, Болгарія)

⁵ Софійський університет ім. Св. Клімента Охридського, фізичний факультет
(Софія 1000, Болгарія)

МОДЕЛЮВАННЯ ВОДНИХ КЛАСТЕРІВ: СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ, РОЗПОДІЛ ГАУСА І ЛІНІЙНА ФУНКЦІЯ ЧАСУ

УДК 539

Наші експериментальні та теоретичні дослідження виявили наявність кластерів води в різних середовищах (особливо в гідрофобних умовах), де переважають повільніші взаємодії іонів водню. Ключові методи, такі як ядерний магнітний резонанс (ЯМР) і інфрачервона Фур'є-спектроскопія (ІЧФС), відіграли вирішальну роль у нашому розумінні цих кластерів, розкриваючи їх потенційне застосування в медицині. На стабільність і поведінку цих кластерів можуть впливати такі фактори, як присутність іонів металів, що приводить до утворення стабільних кластерів. Цей потенціал для медичного застосування повинен вселити надію та ініціювати подальші дослідження. Крім того, наші дослідження виявили, що водні кластери проявляють характеристики дисипативних структур, демонструючи самоорганізацію під час фізичних, хімічних або теплових змін, подібних до конвекційних комірок Релея-Бенара. Ця динамічна та показова поведінка підтверджує уявлення про те, що роль води виходить за межі простої хімії, потенційно впливаючи на біологічні процеси на фундаментальному рівні. Взаємодія водних кластерів з навколишнім середовищем і здатність підтримувати нерівноважний стан через обмін енергією ще більше підкреслює їхню складність і значення як у природному, так і технологічному контекстах. Фільтрування води – це процес, який використовується для покращення її якості. Ефект виникає внаслідок реструктуризації водних зв'язків і структурування водних кластерів, більшість з яких є гексагональними. У наших дослідженнях ми застосували воду, фільтровану за патентованою швейцарською технологією EVOdrop.

Ключові слова: водні кластери, розподіл Гауса, лінійна функція, спектральний аналіз.

1. Вступ

Вода – це речовина, що має величезне значення завдяки своїм унікальним властивостям і тому що вона є універсальним розчинником. Тому вода продовжує бути предметом пильного наукового інтересу. Зокрема, її структура та поведінка на молекулярному рівні стали джерелом привабливо-

Цитування: Ігнатов І., Марінов Й., Хютер Ф., Глухчев Г., Ілієв М.Т. Моделювання водних кластерів: спектральний аналіз, розподіл Гауса і лінійна функція часу. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 9, 634 (2024).

© Видавець ВД “Академпериодика” НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

сті. Завдяки своїй полярній природі та електромагнітним водневим зв'язкам молекули води взаємодіють складним чином під впливом сил Ван-дер-Ваальса та диполь-дипольної взаємодії. Ця складна поведінка не піддається простим поясненням, що базуються на поведінці окремих параметрів, що підкреслює необхідність всебічних комплексних досліджень.

Наявність водних кластерів підтверджується різними методами. Кластери складаються з двох, трьох, чотирьох, п'яти, шести і більше молекул води. Прийнято вважати, що найстабільніші кластери складаються з шести молекул води. Також утворюються конфігурації, що включають до 30 молекул води. Вони являють собою комбінації гексагональних (гексамерних) і менших кластерів утворень.

Експериментальні дослідження демонструють, що водні кластери існують протягом тривалого часу. Найбільш показовий експеримент – це експеримент у гідрофобному середовищі з більш повільними іонами водню (H^+) або з протонною взаємодією між молекулами води в кластерах. Сигнал від водних кластерів реєструється протягом трьох діб [1].

Для аналізу стабільності водних кластерів в залежності від кількості водневих зв'язків і міжмолекулярних взаємодій водних кластерів була використана теорія функціонала густини (ТФГ) [2]. За допомогою методів ядерного магнітного резонансу (ЯМР) та інфрачервоної Фур'є-спектроскопії (ІЧФС) димерні, тетрамерні і гексамерні кластери води вивчались у зв'язку з їх застосуванням у медицині [3].

Воду можна вважати зручною, але складною моделлю для дослідження кооперативних взаємодій і структурної організації молекулярних кластерів, чий розміри перевищують наномасштаб. Параметри, отримані на основі ЯМР, свідчать про кількість молекул води та водневих зв'язків у кластерах води [4, 5].

При наявності якогось впливу на воду, в ній утворюються нові водневі зв'язки, а молекули води перебудовуються в кластери. Встановлюється рівноважний стан, коли кластери підтримують рівновагу з іонами водню. Ці ефекти вимірюються за допомогою рН, ЯМР та спектральних методів.

Розглянемо хімічно чисту воду з рН = 7,0. Якщо ця вода знаходиться у відкритій ємності, вона

вступає в хімічну реакцію з вуглекислим газом. Утворюється вугільна кислота, і показник рН може досягати певного рівня через певний час, залежно від об'єму води, температури, вологості тощо. Цікаво, що між розчищеною вугільною кислотою та протонами (H^+) виникає рівновага. Кількість H^+ вимірюється за допомогою визначення рН. Результат залишається сталим у часі протягом одного-двох тижнів або довше. Це демонструє, що нестабільні іони водню можуть досягати рівноважного стану.

Стабільні кластерні утворення виникають за допомогою іонів металів, таких як Ca^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} тощо, присутніх навіть у невеликі кількості. У цих системах іонний баланс приводить до існування стабільних у часі кластерів. У питній воді ми розчиняли позитивні та негативні іони. Навколо іонів металу утворювалися стійкі кластери води. Водні кластери навколо іонів кальцію $Ca^+(H_2O)_n$ досліджувалися в роботах [6–8]. Результати досліджень з іонами магнію, структурованими в кластери з формулою $Mg^{2+}(H_2O)_n$, можна знайти в роботі [9]. Іони цинку в кластерах з формулою $Zn^{2+}(H_2O)_n$ досліджувалися в роботі [10]. Існують також стабільні кластери води $[H_2O]_n$ навколо негативних іонів, таких як CO_3^{2-} [11], SO_4^{2-} [12] і PO_4^{3-} [13].

В роботі [14] експерименти проводилися з використанням постійного магнітного поля з індукцією від 1 до 10 Тл у воді. В роботі [15] експерименти проводилися з магнітним полем з індукцією 0,3 Тл, і стабільні ефекти досліджувалися протягом 24 год. Виявилось, що зі збільшенням магнітного поля кількість водневих зв'язків також збільшується. За допомогою методу Molecular Dynamic Simulation було продемонстровано структурування кластерів води. Змінні параметри води зберігаються протягом деякого часу. В той самий час коефіцієнт самодифузії змінюється, хоча параметри залишаються сталими.

Аналіз водневих зв'язків також виконувався за допомогою методу ієрархічної кластерної структури [16].

Нобелівський лауреат І. Пригожин створив теорію дисипативних структур [17]. Взаємозв'язок між дисипативними структурами та водними кластерами можна розглядати як залежності між динамікою систем та нерівноважними характеристиками. Наприклад, водні кластери можуть самоор-

ганізовуватися у водному середовищі під впливом фізичних полів і хімічних сполук. Це схоже на динаміку дисипативних структур. Таким чином, ми можемо спостерігати цікаві приклади складної поведінки в системах, далеких від термодинамічної рівноваги. Водні кластери взаємодіють з навколишнім середовищем через обмін енергією, наприклад, поглинаючи або виділяючи тепло під час утворення або руйнування водневих зв'язків. Цей процес сприяє підтриманню кластерів у нерівноважному стані, подібному до дисипативних структур.

Водні кластери є дисипативними структурами, подібними до самоорганізованих сполучних комірок Релея–Бенара [18]. Нещодавно спостерігалися самоорганізовані скупчення мікрокрапель з гексагональною структурою, утворені над локально нагрітою поверхнею води. Ці кластери стабільні в часі та зростають через 80 секунд. Залежна від часу ентропія Вороного цих кластерів була розрахована за допомогою програмного забезпечення, розробленого факультетом фізики та астрономії Каліфорнійського університету.

У статті [19] були представлені результати теоретичних та експериментальних досліджень дисипативних структур. Три низько-енергетичні фізичні впливи було зроблено для формування дисипативних структур у рідкій воді. Методи включали надзвичайно розбавлений розчин (НРР), багатократно фільтровану воду (БФВ) і багатократно газовану воду. Особлива увага приділялась нещодавно отриманому результату, що такі структури виявляють дивовижну стійкість навіть у твердій фазі і являють собою велику кількість надмолекулярних водних скупчень. Кожне скупчення діє як ядро, розмір якого становить сотні нанометрів. Спостереження за дисипативними структурами відбувалися в умовах зовнішнього тиску та температури з використанням здатних до повторення експериментальних методів. Проведено аналіз природи цих дисипативних структур, і були дані пояснення, що базуються на термодинаміці систем, далеких від рівноваги, і термодинаміці незворотних процесів. Крім того, було продемонстровано їх спонтанне квантово-механічне походження.

Б. Джозефсон, фізик-теоретик і лауреат Нобелівської премії, по-справжньому поринув в царину водних кластерів, особливо зосереджуючись на їх квантових властивостях і можливих наслід-

ках. У своїй статті “Можлива роль Джозефсонівського тунелювання в функціонуванні життя” [20] він обговорює потенційну участь такого квантово-механічного явища, як джозефсонівське тунелювання в біологічних системах, включаючи його роль у поведінці водних кластерів у живих організмах. Інтерес Б. Джозефсона до квантових аспектів поведінки води поширюється на її роль у біологічних процесах. Він вважає, що квантова когерентність може мати значення для розуміння таких явищ, як передача енергії та обробка інформації в біологічних системах.

У 1988 році Дель Гідіче, Препарата та Вітієлло описали когерентну динаміку водних структур та її значення для біологічних систем [21]. У дослідженні припускалось, що молекули води можуть проявляти когерентність на квантовому рівні, утворюючи когерентні домени або кластери. Італійська команда дослідила можливість того, що молекули води можуть організовуватися в узгоджені структури, що може мати глибокі наслідки для розуміння різних біологічних явищ, включаючи клітинні сигнали, передачу енергії та свідомість.

У 2015 році Монтаньє, Дель Гідіче, Вітієлло та ін. [22] провели дуже цікаві експерименти щодо інформаційних властивостей води. У цитованій статті описано експериментальні умови, за яких розбавлені водні розчини бактеріальної ДНК можуть випромінювати низькочастотні електромагнітні сигнали. Аналіз ефектів було зроблено в роботі [23].

У 2017 році МакДермотт та ін. [24] опублікували статтю про структурування хіральних надструктур води, що оточують ДНК в умовах навколишнього середовища. Публікація підтверджує результати, отримані Монтаньє та ін. [25] щодо ефектів передачі інформації через ДНК у магнітному полі. За умов навколишнього середовища хіральні водні структури, що оточують ДНК, відображають процес, коли молекули води можуть організовуватися в специфічні хіральні структури навколо молекул ДНК за звичайних умов. Це означає, що мікрооточення навколо ДНК у живих клітинах включає воду, яка не розташована випадковим чином, а має певну організовану форму зі стабільними структурами.

У 1996 році Лю, Крузан і Сейкаллі з'єднали хіральні водні структури з тримерними і пентамер-

ними кластерами води [26]. Перенесення протонів і хіральне перетворення за участю водневих зв'язків є важливим в таких застосуваннях, як хіральне розпізнавання, ферментативний каталіз і приготування ліків.

Спектри коливного кругового дихроїзму (ККД) демонструють чіткі піки хірального розпізнавання в інтервалі від 3000 до 3500 cm^{-1} . Молекулярні орбіталі, що беруть участь у взаємодії між шарами, переважно є $2p$ -орбіталами атомів О. Енергія цих орбіталей зростає до 0,1 eV завдяки СІРТ процесам, що вказує на відповідне розпізнавання між моношаровими кластерами води [27].

В рамках цієї концепції кластерна вода (КВ) має певні інформаційні властивості. Серія досліджень була проведена на апаратурі Quantum FAFA для реєстрації частотних сигналів у воді. Профіль резонансної частоти КВ помітно відрізнявся від профілю для дистильованої води (ДВ). В окремих експериментах контролем слугувала стандартна КВ, тоді як інші зразки КВ піддавалися додатковому впливу низькочастотних сигналів. Результати вказують на наявність кількох нових піків резонансної частоти в обробленій КВ у порівнянні з неекспонованою контрольній КВ. Ці результати продемонстрували новий підхід до розгадки інформаційних властивостей меридіональної системи та її об'єднання з мережами біосигналів [28].

Нобелівський лауреат П. Агре продемонстрував [29], що до 1990 року не було чіткого розуміння транспорту води через клітинну мембрану. Він відкрив аквапорини та інформаційні ефекти водневих зв'язків. Таким чином, молекули води можуть швидко змінювати інший набір тетраедричних водневих зв'язків на інший і проходити через канал, не помічаючи цього.

У випадку тетраедричного кластера, чотири інші кластери утворюють пентамер і оточують центральну молекулу води.

Одна реалістична модель злиття двох мембран передбачає білкову початкову пору злиття, оскільки біологічні "пори злиття" можуть бути такими ж малими, як іонні канали або щілинні з'єднання. Однак в іншій моделі пропонується ліпідна початкова пора. Між контактуючими моношарами створюється напівконфлюентна зона, де безперервність між двома мембранами, що зрослися, запечується ліпідами, а не водою [30, 31].

Модель водного кластера WAT FOUR є потенційно застосовною у різних сферах. У ній поєднуються приблизно 11 молекул води з тетраедричним кластером з чотирьох кульок. Ця модель збільшує взаємодію між кульками та кількість ступеней свободи, відкриваючи нові можливості для досліджень і розробок [32, 33].

Водні кластери відіграють активну та істотну роль у біохімічних реакціях в живих організмах. Розуміння їх утворення та поведінки має вирішальне значення для розуміння взаємодій у воді та з водою. Подальші дослідження водних кластерів, особливо в рослинних клітинах, є перспективними для формування нових ідей і їх застосувань у різних областях [34].

Нестача води – це реальність, до якої різні технологічні процеси стають дедалі чутливішими через зміну клімату та, як наслідок, зміну режимів опадів. Таким чином, технологія та управління, спрямовані на зменшення спричиненого цими змінами впливу, мають фундаментальне значення та потребують з'ясування. Представлене дослідження має своєю метою створення моделей кластерів води після її фільтрації за допомогою пристрою EVODrop. Для цього використовуються методи спектрального аналізу, розподілу Гауса та лінійної функції.

2. Методи дослідження

2.1. Зразки води

Дослідні зразки води були підготовлені при температурі $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Контрольними зразками була водогінна вода, а дослідними – водогінна вода, відфільтрована за патентованою швейцарською технологією [35, 36].

2.2. Спектральний аналіз нерівноважного енергетичного спектра (НЕС) і диференціального нерівноважного енергетичного спектра (ДНЕС)

Кут змочування θ вимірювався спектральним пристроєм, розробленим А. Антоновим [37–39]. Краплі води випарювали в герметичній камері при стабільній температурі $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1). Краплі наносилися на ВоРЕТ (біаксіально орієнтований поліетилентерефталат) лист товщиною $350\text{ }\mu\text{m}$. Пристрій мав такі технічні характеристики:

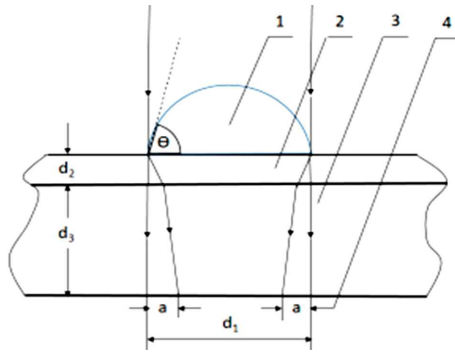


Рис. 1. Схема методу вимірювання кута змочування крапель рідини на твердій поверхні: крапля (1), тонкий лавсановий лист (2), скляна пластинка (3), ширина кільця заломлення (4). Кут змочування θ є функцією a і d_1

- монохроматичний фільтр з довжиною хвилі $\lambda = 580 \pm 7$ нм;
- кут випаровування води від $72,3^\circ$ до 0° ;
- інтервал вимірювання енергії водневих зв'язків між молекулами води становив $\lambda = (8,9-13,8)$ мкм або $E = (-0,08-0,1387)$ еВ [35, 36].

Лак [40] вважає, що вода складається з водневих зв'язків між атомом водню однієї молекули води та атомом кисню іншої. Більшість з цих молекул пов'язані енергією зв'язку ($-E$), а решта – вільні ($E = 0$). Прийнято вважати, що E має негативне значення. Це відоме як модель двох станів Лака [41]. Кількість водневих зв'язків між атомом водню однієї молекули води та кисню іншої в певному об'ємі води вдвічі перевищує кількість молекул, які містяться в цьому об'ємі.

Частина водневих зв'язків перебудовується поблизу сферичної частини поверхні краплі, в результаті чого ми отримуємо залежність між поверхневим натягом δ та енергією водневого зв'язку [42]. На підставі статистичної механіки, для поверхневого натягу δ на межі поділу краплі води-повітря справедлива така формула [43]:

$$\delta = -kT I \ln \left[1 + \frac{\alpha}{\exp(-\beta E) + \alpha} \right]. \quad (1)$$

Тут k – стала Больцмана, $\beta = 1/kT$, T – абсолютна температура, E – енергія водневого зв'язку, α – відношення двох субоб'ємів фазового простору зі структуруванням і структуруванням водневих зв'язків, $\alpha = 28 \pm 8$ і $I = 5,03 \cdot 10^{18}$ м⁻² – концентрація молекул води в гідрофобному поверхневому шарі.

638

Значення E і α визначаються шляхом порівняння з експериментом. Вираз (1) пояснює частку C фактичного поверхневого натягу γ , тобто $\delta = C\gamma$ [42, 44]. Згідно з [44], внесок взаємодії неводневих зв'язків становить 20% реального значення γ , тому $C = 4/5$.

Розглянемо вільну поверхневу енергію Гельмгольца $F = \gamma\Sigma$, де Σ – площа сферичної частини поверхні краплі [18]. В момент механічної рівноваги значення F має бути мінімальним, тобто $dF = 0 = d(\gamma\Sigma)$ [42] і

$$0 = \gamma\Sigma - \gamma_0\Sigma_0. \quad (2)$$

Вирази для Σ_0 і Σ мають вигляд [38]

$$\Sigma = \pi D^2/2(1 + \cos \theta), \quad \Sigma_0 = \pi D^2/2(1 + \cos \theta_0). \quad (3)$$

Отже

$$-E/kT = C\gamma/IkT, \quad (4)$$

$$E = C\gamma_0(1 + \cos \theta)/I(1 + \cos \theta_0). \quad (5)$$

Під час процесу кут змочування змінюється дискретними кроками і характеризує середню енергію водневих зв'язків таким чином:

$$\theta = \arccos(-1 + bE), \quad (6)$$

де θ – кут змочування, E – середня енергія водневих зв'язків, а $b = I(1 + \cos \theta_0)/C\gamma_0$ – це параметр, що залежить від температури [31, 32].

Розвитком цього метода є методи нерівноважного енергетичного спектра (НЕС) і диференціального нерівноважного енергетичного спектра (ДНЕС) [38, 39]. Нерівноважний енергетичний спектр (НЕС) вимірюється в одиницях еВ⁻¹; ДНЕС також вимірюється в одиницях еВ⁻¹ і визначається як різниця [38, 39]:

$$\Delta f(E) = f(\text{зразок води}) - f(\text{контрольний зразок води}), \quad (7)$$

де $f(*)$ – це значення енергії [38, 39, 45, 46].

3. Гаусівський розподіл водних кластерів

Розподіл кластерів за середньою енергією x водневих зв'язків у них описується функцією Гауса [47]:

$$y = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - x_s)^2}{2s^2} \right]. \quad (8)$$

Таблиця 1. Результати, води отримані за 7 днів для НЕС-спектрів фільтрованої за EVOdrop технологією води і контрольних зразків водогінної води

Середня енергія водневих зв'язків ($-E$), eV	День							Середній результат
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й	7-й	
Фільтрована вода (EVOdrop)	0,1257	0,1254	0,1251	0,1250	0,1248	0,1249	0,1247	0,1251
Контрольна проба (водогінна вода)	0,1132	0,1136	0,1137	0,1139	0,1130	0,1128	0,1137	0,1134

Таблиця 2. Розподіл Гауса для НЕС-спектру відфільтрованої за EVOdrop технологією води

Значення	День							Сума
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й	7-й	
Абсолютне y_i	266,5563	787,5874	1180,1	1085,7	787,5874	962,5653	594,723	5624,1
Нормоване	0,0474	0,14	0,201	0,193	0,14	0,171	0,1057	≈ 1

Розподіл Гауса має два множники. Множник $1/(s\sqrt{2\pi})$ – це нормалізуючий коефіцієнт, який гарантує, що загальна площа під кривою Гауса дорівнює 1. Він регулює висоту кривої на основі відхилення. Інший множник, $\exp[-(x - x_s)^2 / (2s^2)]$ – це експоненціальна складова, яка формує криву так, що розподіл енергій кластера навколо середнього значення x_s має дзвоноподібний вигляд. Експонента показує, що зі збільшенням різниці між x і x_s значення y експоненціально зменшується, що є типовим для нормального розподілу.

4. Результати

Розглянемо результати, отримані при фільтрації води за допомогою запатентованого пристрою EVOdrop [35, 36]. Експерименти проводились протягом 7 днів з використанням методів нерівноважного енергетичного спектра (НЕС) та диференціального нерівноважного енергетичного спектра (ДНЕС).

У табл. 1 проілюстровані результати, отримані протягом 7 днів як для NES-спектра води, відфільтрованої пристроєм EVOdrop, так і для контрольних зразків водогінної води. При застосуванні t -тесту Стьюдента, маємо такі результати: $p < 0,001$, $r = -0,013$.

У табл. 2 наведено результати для розподілу Гауса за результатами дослідження НЕС-спектра [47, 48] води, відфільтрованої за технологією EVOdrop. Другий рядок – це абсолютні виміряні значення щільності ймовірності, третій рядок – відповідні нормовані значення.

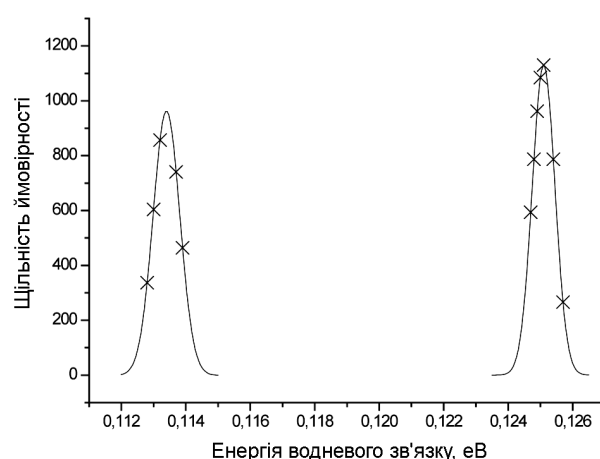


Рис. 2. Порівняльний аналіз гаусівського розподілу ймовірностей за середніми енергіями ($-E$) водневих зв'язків в експериментальній та контрольній групах

На рис. 2 наведено порівняльний аналіз гаусівського розподілу ймовірностей за середніми енергіями водневих зв'язків експериментальної та контрольної груп. Можна бачити, що щільність ймовірності для експериментальної групи становить 1180,1, тоді як для контрольної групи вона становить 857,5. Порівняння цих двох значень показує, що щільність ймовірності в експериментальній групі вище середнього значення в контрольній групі. Це вказує на те, що дані в експериментальній групі більше сконцентровані навколо середнього значення, ніж у контрольній групі.

Вища щільність ймовірності навколо середнього значення в експериментальній групі з фільтрова-

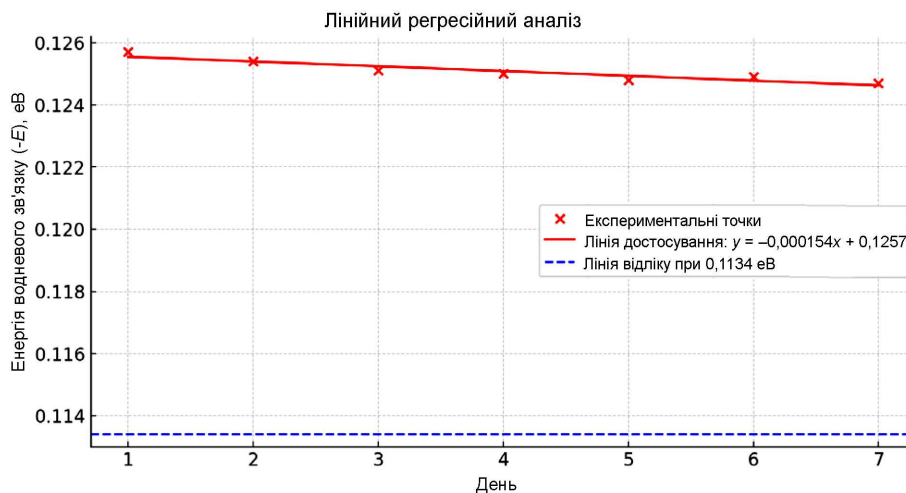


Рис. 3. Лінійна функція $E(t) = -0,000154t + 0,1257$ для експериментального зразка фільтрованої води за технологією EVOdrop

Таблиця 3. Розподіл Гауса для НЕС-спектру контрольного зразка водогінної води

Значення	День							Сума
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й	7-й	
Абсолютне y_i	857,5	857,5	741,115	764,704	604,228	337,143	741,115	4603,305
Нормоване	0,1863	0,1863	0,161	0,101	0,1313	0,073	0,161	≈ 1

Таблиця 4. Середня енергія водневих зв'язків E (eV) для НЕС спектрів відфільтрованої за EVOdrop технологією води і 1% розчину *Haberlea rhodopensis* Friv у цій воді

Час	День							Середній результат
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й	7-й	
$(-E)$ (eV)*	0,1203	0,1201	0,1200	0,1199	0,1201	0,1201	0,1997	0,1996

ною водою за технологією EVOdrop вказує на те, що значення енергії водневих зв'язків більше розподілені навколо середнього значення. Це демонструє більшу стабільність і меншу варіабельність міцності водневих зв'язків між молекулами води в кластерах. Дослідження показує, що більшість з них є шестикутними [45].

4.1. Лінійна функція

У дослідженні застосовувалася лінійна функція $y = mx + b$, де y – значення енергії водневих зв'язків, x – незалежна змінна (час), m – коефіцієнт нахилу, а b – точка перетину прямої з віссю y .

На рис. 3, лінійна функція $E(t) = -0,000154t + 0,1257$ ілюструє стабільність у часі енергії водне-

вих зв'язків молекул та кластерів води у дослідному зразку з водою, фільтрованою за технологією EVOdrop. Нахил $(-0,000154)$ вказує на незначне зменшення енергії водневих зв'язків з кожним інтервалом часу, що минув. Коефіцієнт кореляції дорівнює $r = -0,013$.

Результати цього аналізу приводять до таких висновків. Нахил прямої показує, що середня енергія водневих зв'язків зменшується приблизно на $0,00015$ eV за день. Значення $-0,1253$ eV – це початкове значення енергії водневих зв'язків, яке було отримано на початку вимірів. Це теоретичний початок вимірювань. Значення коефіцієнта кореляції $r = -0,013$ свідчить про відсутність кореляції між вибірками. Це свідчить про зворотну залежність

між часом і енергією водневих зв'язків. Значення $p = 0,000048$ дуже мале, що вказує на статистично значущу лінійну залежність між часом і енергією водневих зв'язків у отриманих даних. Цю лінійну функцію можна використовувати для прогнозування енергії водневих зв'язків на майбутні дні.

4.2. Бінарні водні кластери та більші асоціації з болгарською ендемічною рослиною *Haberlea rhodopensis Friv*

Існування кластерів води було доведено під час вивчення осмосу та дифузії [49]. Осмотичний процес є важливим для рослин, і в роботі [50] ми показали індикатори для гідратації рослинних клітин і їх захисту від осмотичного стресу.

Болгарський ендеміт *Haberlea rhodopensis Friv* пов'язаний із взаємодією між молекулами води під час циклу біоз-анабіоз-біоз. Доведено існування подвійних кластерів води [51].

Метод використовувався для дослідження EVOdrop технології фільтрації водогінної води та її збагачення воднем за умовами гідратації та кластеризації молекул води з *Haberlea rhodopensis Friv* (табл. 4) [52]. Статистично значущі результати продемонстрували, що EVOdrop обробка води зміщує розподіл енергії водневих зв'язків у бік більших значень і відповідне розміщення локальних максимумів.

Технологія фільтрації EVOdrop збагачує водогінну воду воднем [48], особливо впливаючи на динаміку гідратації та кластеризацію молекул води. Відповідно до контрольного зразка з водогінною водою, обробка змінює розподіл енергії водневих зв'язків, зміщуючи його в бік найвищих значень і утворюючи більші піки. Це свідчить про те, що технологія EVOdrop може потенційно покращити якість води шляхом модифікації її молекулярної структури, таким чином пропонуючи переваги з точки зору ефективності гідратації та, можливо, інші аспекти, пов'язані зі здоров'ям, на кшталт позитивного впливу води, збагаченої після гідратації воднем, на мієлоїдну пухлину хом'яків [53].

5. Висновки

Широкі дослідження водних кластерів підкреслюють їх ключову роль у фізичних і біологічних системах, з'ясовуючи їх складні молекулярні взаємодії та структурну динаміку за допомогою таких методів, як ЯМР, ІЧФС та DFT. Ці кластери

виявляють помітну стабільність і реактивність за різних умов, які є вирішальними для біологічних функцій, таких як перенесення протонів і структуровання ДНК.

Теоретичні дослідження та практичні експерименти, зокрема нобелівських лауреатів Пригожина, Монтаньє, Джозефсона та Агре, відкрили нові перспективи для квантових властивостей водних кластерів. Припускається їх участь у клітинних процесах через механізми квантової когерентності та тунелювання.

Фільтрація може покращити якість води, відновлюючи водневі зв'язки між молекулами води. Під час цього процесу водні кластери організуються, причому значна частина утворює гексагональні структури. У наших дослідженнях і аналізі ми використовували запатентовану швейцарську технологію фільтрації води EVOdrop. Ефекти цієї технології було продемонстровано шляхом аналізу моделей кластерів води з використанням спектрального аналізу, розподілу Гауса та лінійної функції. Ці методи дозволили нам з'ясувати структурні зміни та покращення молекулярного розташування у воді після її фільтрації.

Аналіз розподілу Гауса показав, що щільність ймовірності в експериментальній групі з фільтрованою за технологією EVOdrop водою вище біля середнього значення, ніж у контрольній групі з водогінною водою. Це свідчить про більшу концентрацію точок даних навколо середнього значення в експериментальній групі, що означає більшу узгодженість отриманих вимірювань. Крім того, підвищена щільність ймовірності навколо середнього значення в експериментальній групі свідчить про те, що значення енергії водневих зв'язків біля середнього значення є більш узгодженими. Це демонструє зменшену варіабельність енергії водневих зв'язків у водних кластерах.

Отримані результати свідчать про підвищену стабільність і меншу мінливість сили водневих зв'язків між молекулами води в кластерах. Лінійна функція $E(t) = -0,000154t + 0,1257$ є прикладом стабільності енергії водневого зв'язку в кластерах у часі.

Крім того, результати використання технології фільтрації EVOdrop на *Haberlea rhodopensis Friv* продемонстрували, що цей метод збагачує воду молекулярним воднем, значно впливаючи на динаміку гідратації та кластеризацію молекул води.

1. K. Oka, T. Shibue, N. Sugimura, *et al.* Long-lived water clusters in hydrophobic solvents investigated by standard NMR techniques. *Sci Rep.* **9**, 223 (2019).
2. A.D. Kulkarni. Unraveling hydrogen bonded clustering with water: Density functional theory perspective. In: *Density Functional Theory – Recent Advances, New Perspectives and Applications*. Edited by D. Glossman-Mitnik (IntechOpen, 2021), p. 173.
3. K. Kristinaityte, L. Dagys, J. Kausteklis *et al.* NMR and FTIR studies of clustering of water molecules: From low-temperature matrices to nano-structured materials used in innovative medicine. *J. Mol. Liq.* **235**, 1 (2017).
4. N. Sun, Z. Li, N. Qiu, X. Yu *et al.* Ab initio studies on the clathrate hydrates of some nitrogen- and sulfur-containing gases. *J. Phys. Chem. A* **121**, 2620 (2017).
5. N. Yang, C.H. Duong, P.J. Kelleher, M.A. Johnson. Capturing intrinsic site-dependent spectral signatures and lifetimes of isolated OH oscillators in extended water networks. *Nat. Chem.* **12**, 159 (2020).
6. E. Kochanski, E. Constantin. Theoretical and experimental studies of the system $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ for $n = 1$ to 10. *J. Chem. Phys.* **87**, 1661 (1987).
7. H. Watanabe, S. Iwata. Molecular orbital studies of the structures and reactions of a singly charged Calcium ion with water clusters, $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. *J. Phys. Chem. A* **101**, 487 (1997).
8. I.R. Ariyaratna, E. Miliordos. Geometric and electronic structure analysis of calcium water complexes with one and two solvation shells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **39**, 22426 (2020).
9. A.A. Delgado, D. Sethio, E. Kraka. Assessing the intrinsic strengths of ion–solvent and solvent–solvent interactions for hydrated Mg^{2+} clusters. *Inorganics* **9**, 31 (2021).
10. P. Wang, Y. Su, R. Shi *et al.* Structures and spectroscopic properties of hydrated zinc(II) ion clusters $[\text{Zn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-8$)] by ab initio study. *J. Clust. Sci.* **34**, 1625 (2023).
11. A.K. Pathak, T. Mukherjee, D.K. Maity. IR spectra of carbonate-water clusters, $\text{CO}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$: A theoretical study. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. and Nano-Metal Chem.* **38**, 76 (2008).
12. R. Custelcean, N.J. Williams, Ch.A. Seipp. Aqueous sulfate separation by crystallization of sulfate–water clusters. *Angew. Chem.* **54**, 10525 (2015).
13. W.W. Rudolph, G. Irmer. Raman and infrared spectroscopic investigations on aqueous alkali metal phosphate solutions and density functional theory calculations of phosphate–water clusters. *Appl. Spectr.* **61**, 1312 (2007).
14. K.-T. Chang, Ch.-T. Weng. The effects of an external magnetic field on the structure of liquid water using molecular dynamic simulation. *J. Appl. Phys.* **100**, 043917 (2006).
15. I. Ignatov, I.K. Stankov. Parameters and effects of magnetic field and potassium carbonate in water. Applications. *Ukr. J. Phys.* **69**, 321 (2024).
16. Y. Gao, H. Fang, K. Ni. A hierarchical clustering method of hydrogen bond networks in liquid water undergoing shear flow. *Sci Rep.* **11**, 9542 (2021).
17. A.A. Chernyuk, V.I. Sugakov. Ordered dissipative structures in exciton systems in semiconductor quantum wells. *Phys. Rev. B* **74**, 085303 (2006).
18. X. Zhu, Q. Zhou. Flow structures of turbulent Rayleigh–Bénard convection in annular cells with aspect ratio one and larger. *Acta Mech. Sin.* **37**, 1291 (2021).
19. V. Elia, R. Germano, E. Napoli. Permanent dissipative structures in water: The matrix of life? Experimental evidences and their quantum origin. *Curr. Top. Med. Chem.* **15**, 559 (2015).
20. B.D. Josephson. Possible role of Josephson tunneling in the operation of life. *Phys. Scripta* **40**, 786 (1991).
21. E. Del Giudice, G. Preparata, G. Vitiello. Water as a free electric dipole laser. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1085 (1988).
22. L. Montagnier, E. Del Giudice, E.G. Vitiello *et al.* Transduction of DNA information through water and electromagnetic waves. *Electromagn Biol Med.* **34**, 106 (2015).
23. M. Scalia, P. Avino, M. Sperini *et al.* Some observations on the role of water states for biological and therapeutical effects. *Inov. Biosyst. Bioeng.* **231**, 149 (2018).
24. H.L. McDermott, H. Vanselow, S.A. Corcelli, P.B. Petersen. DNA’s chiral spine of hydration. *ACS Cent. Sci.* **3**, 708 (2017).
25. L. Montagnier, J. Aissa, G. Vitiello *et al.* Water bridging dynamics of polymerase chain reaction of gauge theory paradigm of quantum field. *Water* **9**, 339 (2017).
26. K. Liu, J.D. Cruzan, R.J. Saykally. Water clusters. *Science* **271**, 929 (1996).
27. B. Wang, W. Jiang, Y. Gao *et al.* Chirality recognition in concerted proton transfer process for prismatic water clusters. *Nano Res.* **9**, 2782 (2016).
28. J. Pan, L. H. Lorenzen, F. Carrillo, H. Wu, M. Zhou, Z.Y. Wang. Clustered water and bio-signal networks. In: *IEEE Conference on Cybernetics and Intelligent Systems 2004* (Singapore, 2004), p. 902.
29. A. Engel, Y. Fujiyoshi, P. Agre. The importance of aquaporin water channel protein structures. *EMBE J.* **19**, 800 (2000).
30. A. Chanturiya, L.V. Chernomordick, J. Zimmerberg. Flickering fusion pores comparable with initial exocytotic pores occur in protein-free phospholipid bilayers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94**, 14423 (1997).
31. J. Milhaud. New insights into water–phospholipid model membrane interactions. *Biochim. Biophys. Acta* **1663**, 19 (2004).
32. L. Darre *et al.* Another coarse grain model for aqueous solvation: WAT FOUR? *J. Chem. Theory Comput.* **6** (12), 3793 (2010).
33. F. Villanelo *et al.* Accessing gap-junction channel structure-function relationships through molecular modeling and simulations. *BMC Cell Biol.* **18** (Suppl 1), 5 (2017).
34. A.F.E. Tomsic. *Collision Between Water Clusters and Surfaces*. Ph. D. thesis (Goteborg University, 2003).
35. F. Huether. Filter System. Fabio and Markus Membrane ENG GMBH. CH Patent WO2020169852A1. 3 January 2019.

36. F. Huether. Water Purifier, Fabio and Markus Turbine ENG GMBH. CH Patent WO2020178200A1. 3 January 2019.
37. A. Antonov, L. Yeskesseliva, I. Teodossieva. Influence of ions on the structure of water conditions for away from equilibrium. *Physiology* **26** (4), 255 (1989).
38. P. Gramatikov, A. Antonov, M. Gramatikova. Study of the properties and structure variations of water systems under the stimulus of outside influences. *Fresenius J. Anal. Chem.* **343**, 134 (1992).
39. L. Todorova, A. Antonov. Note on the drop evaporation method for studying water hydrogen bond distribution: I. A filtration application. *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **53**, 7 (2000).
40. W. Luck. A model of hydrogen-bonded liquids. *Angew. Chem.* **19**, 28 (1980).
41. G.M. Kontogeorgis, A. Hoster, A. Kottaki *et al.* Water structure, properties and some applications – a review. *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.* **6**, 100053 (2022).
42. A. Luzar, S. Svetina, B. Žekš. The contribution of hydrogen bonds to the surface tension of water. *Chem. Phys. Lett.* **96**, 485 (1983).
43. L.F. Vega, F. Lovel. Review and new insights into the application of molecular-based equation of state to water and aqueous solutions. *Fluid Ph. Equilib.* **416**, 150 (2016).
44. B.J. Zhang, J. Kim, T.Ch. Lee. Behavior of an evaporating water droplet on a lubricant-impregnated nano-structured surface. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **96**, 216 (2018).
45. I. Ignatov, M.T. Iliev, T.P. Popova, G. Gluhchev, P. Gramatikov, P. Vassileva. Meteorological data and spectral analyses of non-equilibrium processes in water during the total Solar eclipse of 11.08.1999. *Ukr. J. Phys.* **69**, 85 (2024).
46. I. Ignatov, M.T. Iliev, P.S. Gramatikov. Education program on physics and chemistry for non-equilibrium processes at the interfaces between solid-liquid-gaseous media. *Eur. J. Contemp. Educ.* **12**, 862 (2023).
47. D. Mehandjiev, I. Ignatov, N. Neshev, F. Huether *et al.* Formation of clusters in water and their distribution according to the number of water molecules. *Bulg. Chem. Commun.* **54**, 211 (2022).
48. M.T. Iliev, F. Huether, I. Ignatov, P.S. Gramatikov. Education of students on physics and chemistry with effects of water filtration. Modeling of water clusters and hexagonal structures. *Eur. J. Contemp. Educ.* **12**, 1546 (2023).
49. D. Mehandjiev, I. Ignatov, N. Neshev *et al.* History-dependent hydrogen bonds energy distributions in NaCl aqueous solutions undergoing osmosis and diffusion through a ceramic barrier. *J. Chem. Technol. Metall.* **58**, 340 (2023).
50. I. Ignatov, F. Huether, T.P. Popova *et al.* Effects of electromagnetic waves on parameters, hydration and in vitro antimicrobial activity of the Brassica oleracea L. var. italica Plenck and water. *Plant Sci. Today* **11**, 553 (2024).
51. S. Kuroki, R. Tsenkova, D. Moyankova, J. Munkan, J.H. Morita, S. Atanassova, D. Djilianov. Water molecular structure underpins extreme desiccation tolerance of the resurrection plant *Haberlea rhodopensis*. *Sci. Rep.* **9**, 3049 (2019).
52. I. Ignatov, F. Huether, N. Neshev *et al.* Research of water molecules cluster structuring during. *Haberlea rhodopensis* Friv. hydration. *Plants* **11**, 2655 (2022).
53. R. Toshkova, N. Neshev, F. Huether *et al.* Effects of hydrogen-rich water on hamsters with experimental myeloid tumor. *Libri Oncol.* **51**, 85 (2023). Одержано 15.05.24.
Переклад на українську мову О. Войтенка

*I. Ignatov, Y. Marinov,
F. Huether, G. Gluhchev, M.T. Iliev*

MODELING WATER CLUSTERS:
SPECTRAL ANALYSES, GAUSSIAN DISTRIBUTION,
AND LINEAR FUNCTION DURING TIME

Our experimental and theoretical studies have consistently revealed the presence of water clusters in various environments, particularly under hydrophobic conditions, where slower hydrogen ion interactions prevail. Crucial methods like Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Fourier Transform Infrared (FTIR) method have played a pivotal role in our understanding of these clusters, unveiling their potential medical applications. The stability and behavior of these clusters can be influenced by factors such as metal ions' presence, leading to stable clusters' formation. This potential for medical applications should inspire hope and further research. Moreover, our research has revealed that water clusters exhibit characteristics of dissipative structures, demonstrating the self-organization under physical, chemical, or thermal changes akin to Rayleigh–Benard convection cells. This dynamic and significant behavior supports the notion that water's role transcends simple chemistry, potentially influencing biological processes at a fundamental level. The interaction of water clusters with their environment and the ability to maintain non-equilibrium states through the energy exchanges further underscores their complexity and significance in both natural and technological contexts. Water filtration is a process for improving water quality. The effect is re-structuring hydrogen bonds and structuring water clusters, most of which are hexagonal. In our research, we applied filtered water using patented EVOdrop Swiss technology.

Keywords: water clusters, Gaussian distribution, linear function, spectral analyses.