

Определение формы кластеров воды

В.Ф. Коваленко, А.Ю. Бордюк, С.В. Шутов*

*Херсонский национальный технический университет
73008, г. Херсон, Бериславское шоссе, 24*

Поступила в редакцию 29.10.2010 г.

Предложен метод оценки трехмерной формы водных кластеров при комнатной температуре с использованием магнитного поля. Метод заключается в измерении (после предварительной ориентации магнитных моментов кластеров в магнитном поле) индикатрис рассеяния при различных направлениях падающего излучения в горизонтальной и вертикальной плоскостях и определении размеров его проекций на плоскостях, перпендикулярных выбранным направлениям. Рассмотрены преимущества и недостатки метода.

Ключевые слова: рассеяние света, водные кластеры, индикатриса; light scattering, water clusters, indicatrices.

Введение

Многочисленные теоретические модели структуры воды используют представление о ее гетерогенности на основе формирования нанометровых кластеров, состоящих из единиц или десятков молекул и имеющих времена жизни менее 1 нс [1–10]. Однако эти модели, с одной стороны, не имеют, как правило, достоверного экспериментального подтверждения и, с другой стороны, они неприемлемы для сопоставления их с экспериментально обнаруженными крупномасштабными гетерофазными кластерами размерами 10^{-5} – 10^{-4} м и временами жизни более 10 с [11], кластерами размерами 10^{-7} – 10^{-5} м и временами жизни от единиц до десятков часов [12] в связи с отсутствием решений для моделирования систем с числом молекул более 10^{10} – 10^{15} , характерным для этих кластеров.

Экспериментально установлено [12], что именно с такими кластерами связана способность структуры воды реагировать на внешние факторы — происхождение, химический состав, различные воздействия посредством изменения их параметров (концентрации, размеров и формы), в значениях и виде которых сохраняется информация о характере и степени воздействия [13]. Используемые в настоящее время методы химического анализа воды, определяющие ее примесный состав, являются недостаточными, так как не учитывают структурно-информационный аспект воды, и даже чистая вода может иметь структуру, вызывающую отрицательный биологический эффект. В этой связи актуальной представляется разработка более информативных методов определения параметров структуры воды.

Для изучения формы крупномасштабных кластеров использовались методы лазерной интерферометрии [11], высушивание тонкого слоя воды [14]. Однако каждому из них присущи индивиду-

альные недостатки: первый метод дает изображение кластеров с размытыми краями, второй является, по сути, косвенным — о форме кластеров судили по конфигурации сухого остатка, представляющего собой неорганические примеси, содержащиеся в испаряющейся воде. В [12] показано, что после фазовых переходов, а также при изменении температуры в интервале T больше 0 °С размеры кластеров изменяются по сравнению с исходными. Поэтому полученные таким методом изображения при T примерно 0 °С могут частично или полностью не соответствовать форме кластеров при T больше 0 °С. Кроме того, всем этим методам присущ общий для них недостаток: они позволяют получить только двумерное изображение кластеров.

В настоящей статье рассмотрен метод оценки трехмерной формы кластеров воды при комнатной температуре, основанный на измерении индикатрис рассеяния при различных направлениях падающего излучения после предварительной ориентации магнитных моментов кластеров в горизонтальной и вертикальной плоскостях.

Методика эксперимента

Магнитное поле создавалось одинаковыми стержневыми магнитами диаметром 5 мм и длиной 25 мм. Они фиксировались в специальном держателе по одной линии в горизонтальной плоскости на высоте распространения лазерного луча разноименными полюсами друг к другу, между которыми формировалось однородное магнитное поле, воздействующее именно на тот объем воды, через который проходил луч диаметром 3 мм полупроводникового лазера с $\lambda = 0,65$ мкм и мощностью излучения $P < 1$ мВт. Напряженность магнитного поля H регулировалась изменением расстояния между полюсами магнитов.

Для вертикальной ориентации магнитного поля один из магнитов располагался под стеклянной кюветой таким образом, чтобы верхний его торец

* Виктор Федорович Коваленко; Алексей Юрьевич Бордюк; Станислав Викторович Шутов (shutov_sv@mail.ru).

касаясь дна. Второй магнит на подвеске опускался в кювету с водой так, чтобы его нижний торец находился от торца нижнего магнита на расстоянии, обеспечивающем требуемое значение \mathbf{H} , а объем воды, подвергающийся действию поля, находился на уровне прохождения лазерного луча.

Описание установки для измерения индикатрис рассеяния, методики измерения и обработки данных представлено в [12].

Исследовались образцы питьевой воды различного происхождения — водопроводной, из артезианской скважины и ключевой (из источника Киево-Печерской лавры), а также дистиллированной. Качество питьевой воды соответствовало санитарно-химическим показателям государственных санитарных правил и норм.

Магнитный момент кластеров

В условиях предлагаемого метода реализуется ситуация рассеяния света системой многих кластеров одного размера. Как показано ниже, при несферической форме произвольная ориентация их в пространстве приводит к конфигурации, близкой к сферической, в результате усреднения форм отдельных кластеров. Для исключения фактора усреднения перед измерениями необходимо осуществить ориентацию магнитных моментов кластеров \mathbf{M} во внешнем магнитном поле \mathbf{H} .

Несмотря на то что вода является слабым диамагнетиком, водные кластеры обладают отличным от нуля магнитным моментом \mathbf{M} . Ниже рассмотрим природу \mathbf{M} и произведем оценку его возможных значений. Согласно наиболее соответствующему нашим экспериментальным данным понятию о структуре воды [15] водный кластер представляет собой объемную сетку связанных между собой гофрированных плоскостей, образованных гексагональными кольцами — первичными фрагментами кластера. Каждое такое кольцо состоит из 6 атомов кислорода и 12 атомов водорода, половина из которых находится в плоскости кольца, а вторая половина — у атомов кислорода по разные стороны от плоскости кольца. Кольца связываются между собой и объединяются в плоскости ковалентно-водородными связями. Плоскости аналогичным образом связываются между собой, образуя кластер. Как установлено в [15], атомы кислорода в гексагональных кольцах обладают магнитным моментом \mathbf{m} , равным по порядку величины магнетону Бора. Очевидно, каждая плоскость и кластер в целом обладают суммарными магнитными моментами соответственно:

$$\mathbf{P} = \sum_j \mathbf{m}_j; \quad \mathbf{M} = \sum_k \mathbf{P}_k = \sum_k \sum_j \mathbf{m}_j, \quad (1)$$

где j и k — числа колец в плоскости и плоскостей, составляющих кластер.

Внешнее магнитное поле \mathbf{H} обуславливает возникновение вращающего момента

$$\mathbf{N} = [\mathbf{M}, \mathbf{H}], \quad (2)$$

совершающего работу по ориентации кластеров, магнитные моменты которых не параллельны \mathbf{H} , в направлении \mathbf{H} :

$$A = \mathbf{N} \cdot \Delta\alpha, \quad (3)$$

где $\Delta\alpha = \omega \cdot t_{\kappa}$ — угол поворота кластера в магнитном поле; ω — угловая скорость поворота; t_{κ} — продолжительность поворота.

Ориентация магнитного момента кластера в направлении \mathbf{H} вызывает его реакцию, препятствующую повороту, обусловленную силами инерции и трения, а также силами упругости самого кластера и упругого взаимодействия его с другими кластерами [15]. Очевидно, что ориентация кластеров будет иметь место при превышении работы (3) над работой сил реакции A_p :

$$A_p = \sum_i F_{pi} \Delta\alpha, \quad (4)$$

где F_{pi} — сила реакции, обусловленная i -м фактором (инерцией, трением и т.д.). Предполагая, что в рассматриваемом случае наибольший вклад в работу сил реакции вносит сила трения кластера о межкластерную среду (т.е. о жидкую фазу), пропорциональную коэффициенту трения η , площади поверхности кластера $4\pi r^2$ и линейной скорости движения его поверхности при повороте $v = \omega r = \frac{\Pi}{t_{\kappa}} r$ (Π — максимально возможный угол поворота), условие ориентации может быть представлено в виде

$$MH > 4\pi^2 r^3 \eta \frac{1}{t_{\kappa}}. \quad (5)$$

Выполнение условия (5) позволяет произвести приблизительную оценку минимального магнитного момента M , обеспечивающего ориентацию кластера размера r в поле \mathbf{H} в течение времени t_b по формуле

$$M > \frac{4\pi^2 r^3 \eta}{\mu_0 H t_{\kappa}}, \quad (6)$$

где μ_0 — магнитная постоянная. Для оценки M брали коэффициент трения η , равный коэффициенту динамической вязкости воды, составляющему при $T = 25^\circ \text{C}$ $\eta = 9 \cdot 10^{-3}$ пуаз; значение магнитного поля, используемое при определении формы кластеров, составляло $H = 5 \cdot 10^4$ А/м. Результаты оценки M для различных r и t_b приведены в табл. 1. Учет остальных факторов реакции кластеров даст более высокие значения M .

Таблица 1

Значение магнитных моментов кластеров		
r , мкм	t_b , с	M , Дж/Тл
1	1	$6 \cdot 10^{-18}$
	120	$5 \cdot 10^{-20}$
2	1	$4,8 \cdot 10^{-17}$
	120	$4 \cdot 10^{-19}$

Определение формы кластеров

Изложенный в [12] метод определения радиуса r кластеров в предположении их сферической фор-

мы по измеренной индикатрисе рассеяния фактически даст размер проекции кластера на плоскость, перпендикулярную направлению падающего луча (Погрешность метода не превышает $\pm 6\%$. Экспериментальное обоснование погрешности определения r приведено в [12], теоретическое в [16].) Очевидно, что при сферической форме кластеров радиус r будет оставаться неизменным независимо от того, с какой стороны луч направляется на кластер. При отклонении формы от сферической размер r будет изменяться при каждом новом направлении падения лазерного луча на кластер. Измерение индикатрис рассеяния $I(\Theta)$ при дискретном изменении в горизонтальной плоскости направления падающего на кластер излучения позволяет находить размеры его проекций, соответствующих выбранным направлениям распространения лазерного луча. По найденным размерам проекций можно установить двумерную конфигурацию поперечного сечения кластера в горизонтальной плоскости; при этом уменьшение углового интервала изменения направления падающего излучения позволяет получать более детальную конфигурацию.

Практическая реализация этой части данного метода осуществляется:

1) посредством последовательных поворотов с определенным угловым шагом $\Delta\Theta'$ (в наших измерениях $\Delta\Theta' = 15^\circ$) цилиндрической кюветы с исследуемой водой вокруг ее вертикальной оси (повороты кюветы необходимо осуществлять медленно во избежание деструктивного действия силы инерции кластеров);

2) измерением зависимостей $I(\Theta)$ при каждом новом ее положении после предварительной ориентации магнитных моментов кластеров \mathbf{M} в горизонтальной плоскости во внешнем магнитном поле в течение 2–3 мин, о причине и необходимости которой указано выше.

Эффективность ориентации магнитных моментов кластеров иллюстрируется рис. 1, на котором приведены формы одних и тех же кластеров до (кривая 1) и после (кривая 2) ориентации. Видно, что до ориентации конфигурация была достаточно гладкой, приближающейся к круговой. После ори-

ентации в результате уменьшения эффекта усреднения она стала гофрированной и существенно отличной от круговой.

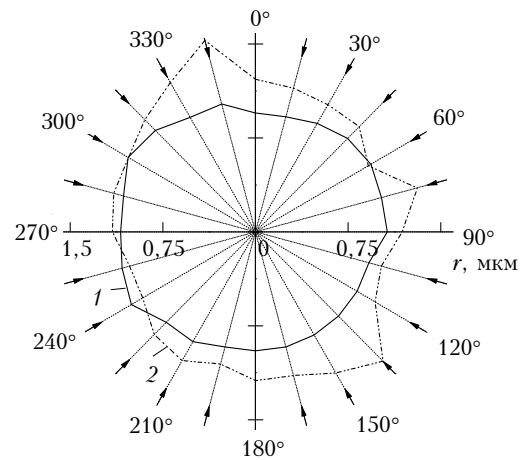


Рис. 1. Формы кластеров воды из артезианской скважины до (1) и после (2) ориентации их магнитных моментов во внешнем магнитном поле в горизонтальной плоскости. (На лучах, проведенных из центра 0, отложены значения радиусов проекций кластеров на плоскости, перпендикулярной соответствующим лучам, в масштабе, приведенном на горизонтальной шкале. Стрелки указывают направление распространения падающего излучения. Это относится также к рис. 2–5)

Последующее осуществление ориентации магнитных моментов кластеров \mathbf{M} в вертикальной плоскости при тех же условиях и проведение аналогичного цикла измерений индикатрис рассеяния при дискретных поворотах кюветы позволяет определить конфигурацию поперечного сечения кластеров в плоскости, перпендикулярной направлению \mathbf{M} .

Полученные таким способом формы двух взаимно перпендикулярных поперечных сечений кластера позволяют составить представление о его трехмерной форме.

На рис. 2–5 приведены формы кластеров проб воды различного происхождения, измеренные при горизонтальной и вертикальной ориентации их магнитных моментов.

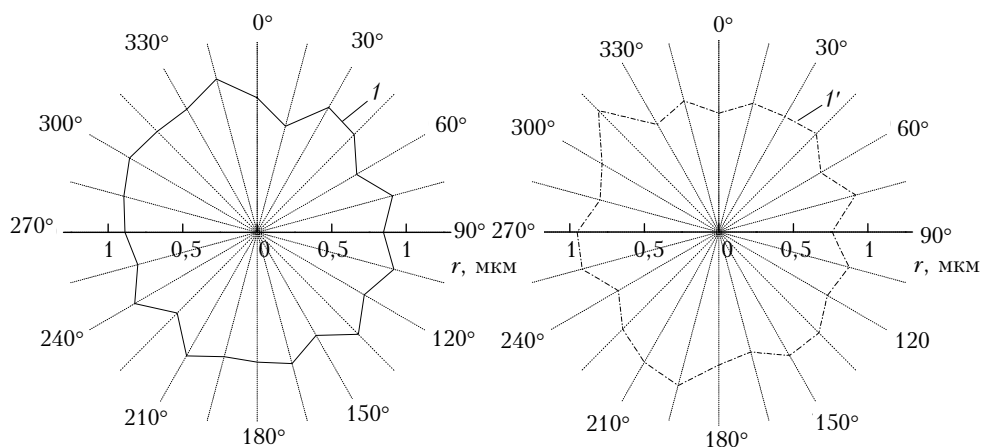


Рис. 2. Формы кластера воды из артезианской скважины при ориентации его магнитного момента в горизонтальной (1) и вертикальной (1') плоскостях

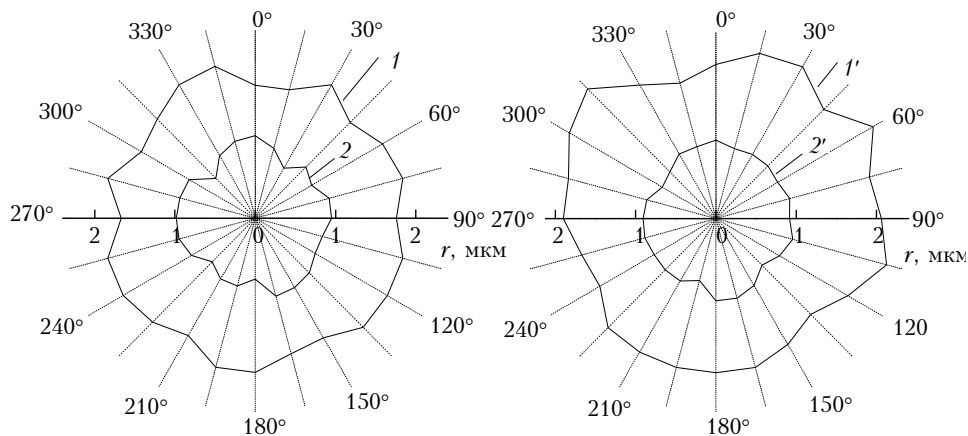


Рис. 3. Формы кластеров водопроводной воды при ориентации их магнитных моментов в горизонтальной (1, 2) и вертикальной (1', 2') плоскостях. Размер кластера (2, 2') увеличен в 3 раза

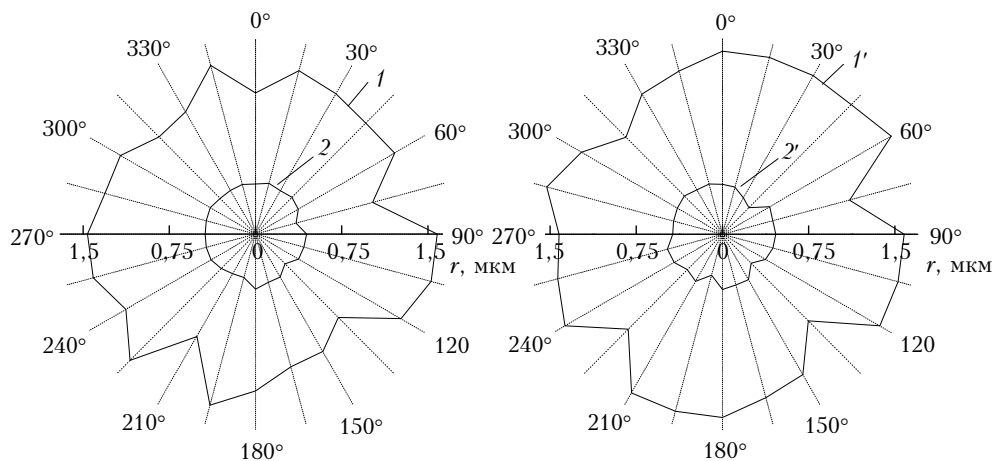


Рис. 4. Формы кластеров дистиллированной воды при ориентации их магнитных моментов в горизонтальной (1, 2) и вертикальной (1', 2') плоскостях

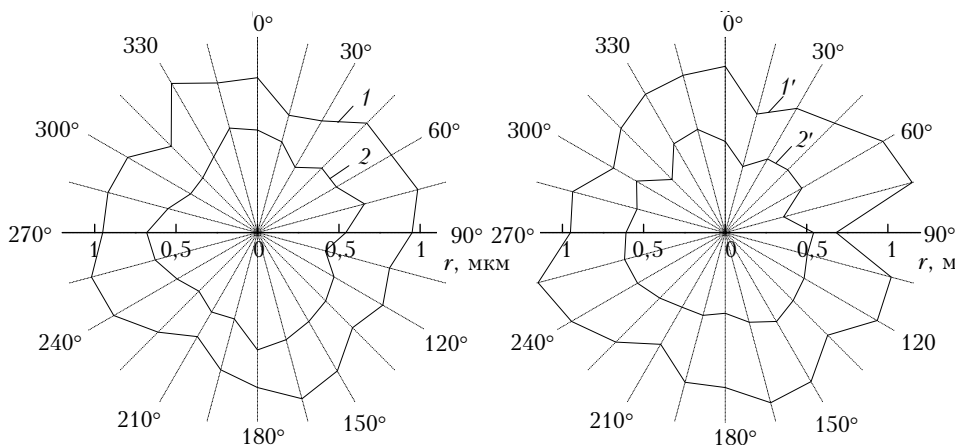


Рис. 5. Формы кластеров ключевой воды при ориентации их магнитных моментов в горизонтальной (1, 2) и вертикальной (1', 2') плоскостях

Видно, что для большинства проб форма кластеров в зависимости от происхождения воды является в различной степени сфероподобной с развитым поверхностным рельефом. Исключение составляет

форма кластеров ключевой воды — она в большей степени приближается к кубической.

В табл. 2 представлены среднеарифметические значения радиусов кластеров при горизонтальной

(\bar{r}_{\parallel}) и вертикальной (\bar{r}_{\perp}) ориентации их магнитных моментов, разницы значений \bar{r}_{\parallel} и \bar{r}_{\perp} , [$\Delta\bar{r} = \left(\frac{\bar{r}_{\parallel} - \bar{r}_{\perp}}{\bar{r}_{\parallel}}\right) \cdot 100\%$], а также среднеквадратические отклонения δ_{\parallel} и δ_{\perp} радиусов от соответствующих значений \bar{r}_{\parallel} и \bar{r}_{\perp} .

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры кластеров

Вода	\bar{r}_{\parallel} , мкм	δ_{\parallel} , %	\bar{r}_{\perp} , мкм	δ_{\perp} , %	$\Delta\bar{r}$, %
Из артезианской скважины	0,89	8,7	0,90	10,5	-0,89
Водопроводная	1,805	10,91	1,943	9,71	-7,62
	0,299	10,13	0,302	6,8	-1
Дистиллированная	1,341	12,7	1,458	12,5	-8,72
	0,43	8,5	0,437	9,6	-1,63
	0,285	9,05	0,272	10,6	4,56
Ключевая	0,577	12,8	0,547	6,8	5,2
	0,918	9,21	0,97	12,74	-5,66

Примечание. Минус у значений параметра $\Delta\bar{r}$ соответствует $\bar{r}_{\parallel} < \bar{r}_{\perp}$.

Факт, что все приведенные значения δ_{\parallel} и δ_{\perp} превышают предельную погрешность метода определения радиуса кластера, свидетельствует о том, что гофрированность поверхности не является следствием погрешности метода измерения, а отражает реальную форму кластеров.

Таким образом, величины δ_{\parallel} и δ_{\perp} являются мерой «гофрированности» поверхности кластеров, а вместе с параметром $\Delta\bar{r}$ отражают степень их несферичности — с увеличением δ_{\parallel} , δ_{\perp} и $\Delta\bar{r}$ отклонение от сферической формы возрастает.

Наблюдаемые формы кластеров соответствуют представлениям об их конфигурации, рассматриваемой в работе [15].

Основываясь на этом представлении, можно предположить, что рост кластеров в условиях естественной структуризации осуществляется путем присоединения к внешней поверхности плоскостей гексагональных колец под различными углами, что и обуславливает ее развитый рельеф.

В заключение следует отметить, что рассмотренный метод определения формы кластеров обладает худшим пространственным разрешением по сравнению с фотографированием в микроскопе, а также является достаточно трудоемким и продолжительным. Однако существенным преимуществом метода является возможность оценивать форму кластеров при комнатной и других температурах, в том числе ее трехмерную конфигурацию, а также

исследовать характер влияния на нее различных факторов.

1. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 257 с.
2. *Маленков Г.Г.* Структура и динамика жидкой воды // Ж. структ. химии. 2006. Т. 47. С. 5–35.
3. *Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И.* Выявление коллективных эффектов в компьютерных моделях воды // Ж. структ. химии. 2007. Т. 48, № 6. С. 1133–1138.
4. *Бушув Ю.Г., Давлетбаева С.В., Королев В.П.* Структурные свойства жидкой воды // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 5. С. 841–850.
5. *Бушув Ю.Г., Давлетбаева С.В., Мюге Ф.* Свойства жидкой воды на атомном, молекулярном и надмолекулярном структурных уровнях // Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Отв. ред. А.М. Кутепов. М.: Наука, 2003. С. 146–183.
6. *Corcelli S.A., Lawrence C.P., Skinner J.L.* Combined electronic structure/molecular dynamics approach for ultrafast infrared spectroscopy of dilute HOD in liquid H₂O and D₂O // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 8107–8117.
7. *Yang Z.Z., Wu Y., Zhao D.X.* Atom-bond electronegativity equalization method fused into molecular mechanics. I. A seven-site fluctuating charge and flexible body water potential function for water clusters // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 2541–2557.
8. *Errington J.R., Debenedetti P.G., Torquato S.* Cooperative Origin of Low-Density Domains in Liquid Water // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89, N 21. P. 215503-1–215503-4.
9. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. 185 с.
10. *Chipman D.M.* Excited electronic states of small water clusters // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 44111-1–44111-10.
11. *Смирнов А.Н., Лапшин В.Б., Балышев А.В., Лебедев И.М., Гончарук В.В., Сыроежкин А.В.* Структура воды: гигантские гетерофазные кластеры воды // Химия и технология воды. 2005. Т. 27, № 2. С. 111–137.
12. *Коваленко В.Ф., Левченко П.Г., Шутов С.В.* Кластерная природа светорассеяния воды // Биомедицинская радиоэлектроника. 2008. № 5. С. 36–45.
13. *Мосин О.В.* Вода и ее структура. URL: http://samlib.ru/o/oleg_w_m/cdocumentsandsettingsoleg_mosinmoidokumentysrediwsehwestwimejushihisjanazemlertf.shtml
14. *Курик М.В.* О фрактальности питьевой воды // Физика сознания и жизни, космология и астрофизика. 2001. № 3. С. 45–47.
15. *Синицин Н.И., Петросян В.И., Елкин В.А., Девятков Н.Д., Гуляев Ю.В., Бецкий О.В.* Особая роль системы «миллиметровые волны — водная среда» в природе // Биомедицинская радиоэлектроника. 1999. № 1. С. 3–21.
16. *Kovalenko V.F., Levchenko P.G., Shutov S.V., Bordiuk A.Yu.* Investigation of the nature of light scattering by water // Ukr. J. Phys. Opt. 2009. V. 10, N 1. P. 38–53.

V.F. Kovalenko, A.Yu. Bordiuk, S.V. Shutov. **Determination of water cluster shape.**

The method of estimation of three-dimensional shape of water clusters at room temperature using magnetic field is offered. The essence of the method consists in measurement (after preliminary orientation of magnetic moments of clusters in magnetic field) of scattering phase functions at various directions of incident radiation in horizontal and vertical planes, as well as in determination of its projection size on planes, perpendicular to directions chosen. Advantages and disadvantages of the method are considered.