

УДК 541.67; 546.212

© Л. П. Семихина

ВОЗМОЖНОСТИ ИНДУКТИВНОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Показано, что с помощью индуктивного диэлектрического метода, в котором исследуемый объект помещается внутрь соленоидальных ячеек (L-ячеек), может быть получена новая информация о водных растворах.

ВВЕДЕНИЕ

Существующие экспериментальные методы в какой-то мере себя исчерпали и не могут дать ответа на ряд вопросов об особенностях воды не только в живых организмах, но и в ее обычном состоянии. В большинстве теоретических моделей воду рассматривают на основе различных модификаций двухструктурных моделей, предполагающих возможность нахождения воды в двух предельных состояниях, одно из которых всегда в той или иной степени льдоподобно. Но для доказательства возможности льдоподобного состояния в воде необходимо ее исследование на частотах порядка 10^5 Гц, близких к $1/\tau_n$ льда, где τ_n — среднее время между перемещениями молекул H_2O во льду.

Однако диапазон молекулярных процессов с характерными временами от 10^{-8} с до 10^{-4} с фактически является "белым пятном" в физике воды. Информацию о них можно получить лишь двумя методами: акустическим и диэлектрическим [1]. Интерпретация данных акустического метода неоднозначна, поэтому зафиксированное в ряде работ аномальное поглощение ультразвука на частотах $\sim 10^5$ Гц (смотри, например, [2]) в большинстве работ по воде игнорируется. Невозможна регистрация структурных эффектов в воде на таких частотах и общеизвестным диэлектрическим методом с использованием конденсаторных измерительных ячеек (С-ячеек) из-за больших потерь, обусловленных проводимостью.

В связи с вышесказанным особый интерес приобретает разрабатываемый в [3, 4] индуктивный диэлектрический метод (L-метод), позволяющий исследовать ориентационные процессы в ассоциированных жидкостях в диапазоне частот 10 кГц – 10 МГц, не искаженные токами проводимости. В L-методе исследуемая жидкость в диэлектрическом сосуде помещается в соленоидальные L-ячейки, подключаемые к колебательному контуру куметра. Этим методом величина тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) жидкости и ее диэлектрическая проницаемость ϵ_L (индекс L указы-

вает на метод измерения) находятся в слабых вихревых электрических полях L-ячеек по соотношениям:

$$tg\delta = (Q_1 C_1 - Q_2 C_2) / Q_1 Q_2 (C_1 - C_2), \quad (1)$$

$$\epsilon_L = \alpha (\Delta C - \Delta C^*), \quad (2)$$

где Q_1, Q_2, C_1, C_2 — значения добротности и резонансной емкости колебательного контура до (индекс 1) и после (индекс 2) помещения сосуда с жидкостью внутрь L-ячейки; $\Delta C = C_1 - C_2$ — изменение резонансной емкости при вводе в L-ячейку сосуда с жидкостью, а ΔC^* — пустого сухого сосуда; α — постоянная измерительной ячейки, определяемая по калибровочным экспериментам [3, 4].

Рассмотрим, какую новую информацию о состоянии воды и водных растворов можно получить L-методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Особенностью определяемых L-методом диэлектрических свойств достаточно чистой воды с удельной электропроводностью $\chi = 1.5\text{--}3$ мкСм/см, получаемой с помощью бидистиллятора "Mera-Polna", является наличие в диапазоне частот 15 кГц–5 МГц сильной дисперсии ϵ_L (рис. 1). Отношение величины $\epsilon_L = \epsilon_{\max}$ на частоте 15 кГц к $\epsilon_L = \epsilon_{\min}$ на частоте 5 МГц воды близко к 3. В области дисперсии ϵ_L наблюдается максимум $tg\delta$, который в воде данным методом впервые был выявлен в [5, 6]. Поскольку значения ϵ_L и $tg\delta$ находятся по изменению разных параметров колебательного контура, то наличие в одном и том же диапазоне частот дисперсии ϵ_L и низкочастотного максимума взаимно подтверждают их достоверность. Возможность артефактов исключается также отсутствием на данных частотах с 3 %-й экспериментальной погрешностью дисперсии ϵ_L у других полярных жидкостей (например, у ацетонитрила, нитробензола, ацетона).

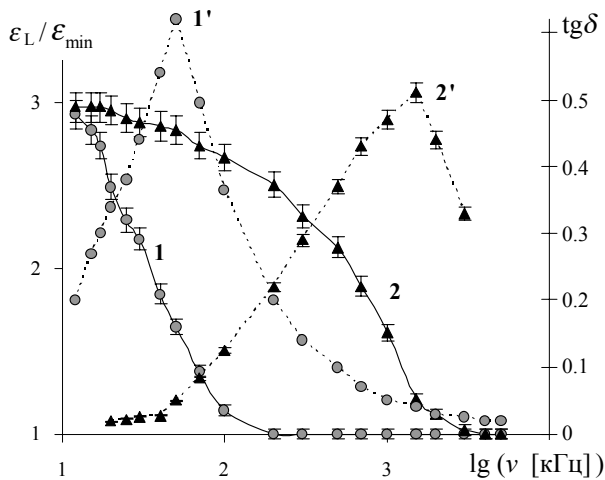


Рис. 1. Частотная зависимость ε_L (кривые 1, 2) и $\text{tg}\delta$ (кривые 1', 2') для воды с $\chi=3$ мкСм/см (1, 1') и водных растворов солей с $\chi=100$ мкСм/см (2, 2')

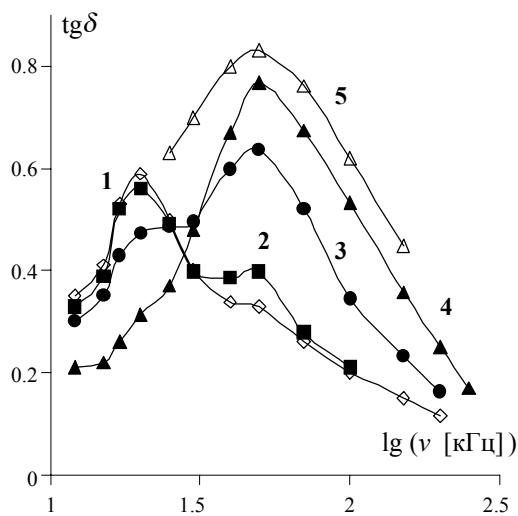


Рис. 2. Частотная зависимость $\text{tg}\delta$ воды с $\chi=2.5$ мкСм/см при температуре 0 °C (1), 20 °C (2), 30 °C (3), 50 °C (4), 70 °C (5)

В водных растворах солей область дисперсии ε_L и частота ν_{\max} , на которой наблюдается максимум $\text{tg}\delta$, смещаются в область более высоких частот без заметного изменения ε_{\max} и ε_{\min} (рис. 1). Смещение области дисперсии ε_L при изменении состава или температуры воды с наибольшей точностью фиксируется по частоте ν_{\max} . Особый интерес представляет факт, что в воде с $\chi=1.5$ – 2.5 мкСм/см при температурах 0–70 °C максимум

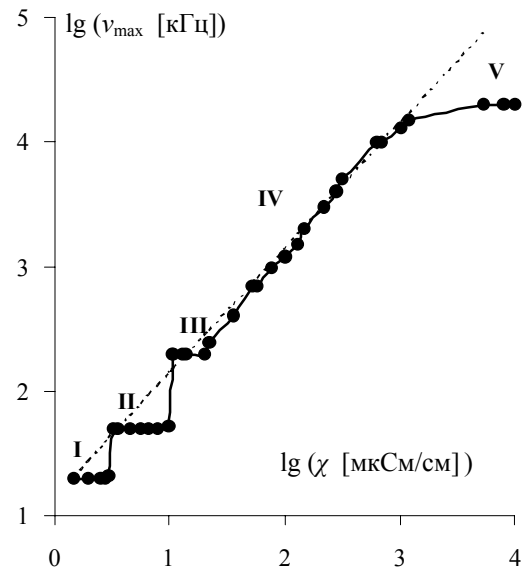


Рис. 3. Зависимость частоты ν_{\max} от χ водных растворов. Пунктир — расчет по уравнению (4)

$\text{tg}\delta$ может наблюдаться лишь на частоте $\nu_{\max}(\text{I}) = (20 \pm 5)$ кГц или $\nu_{\max}(\text{II}) = (50 \pm 10)$ кГц. При повышении температуры величина $\text{tg}\delta$ на частоте $\nu_{\max}(\text{I})$ уменьшается, а на частоте $\nu_{\max}(\text{II})$, наоборот, повышается (рис. 2). Такое изменение частотной зависимости $\text{tg}\delta$ указывает, что с ростом температуры доля молекул воды, находящихся в состоянии, соответствующем $\nu_{\max}(\text{I})$ уменьшается, а $\nu_{\max}(\text{II})$, наоборот, увеличивается. Исчезновение экстремума на частоте $\nu_{\max}(\text{I})$ в чистой воде происходит при $T \sim 40$ °C, при которой в ней изменяется ход температурных зависимостей и других свойств (например, минимум теплоемкости и сжимаемости, изменение энергии активации всех явлений переноса) [1]. Таким образом, представленная на рис. 2 температурная трансформация частотной зависимости $\text{tg}\delta$ воды не противоречит известным данным о воде и отражает некие реальные изменения в ее состоянии.

В растворах с равной электропроводностью максимум $\text{tg}\delta$ наблюдается на одной и той же частоте. Справедливость данного вывода проверена на примере растворов NaCl, KCl, NaOH, KOH, HCl, KI, MgCl₂, CoCl₂, NH₄SCN, CH₃COONa. Поэтому представленная на рис. 3 зависимость $\nu_{\max}(\chi)$ не зависит от химического состава водных растворов электролитов и является для них харак-

теристической. На данной зависимости выделяют-ся 5 характерных участков, которым предлагается поставить в соответствие 5 состояний воды.

Наибольший интерес представляют растворы электролитов малой концентрации с $\chi < 20$ мкСм/см, в которых при изменении температуры (рис. 2) и состава (рис. 3, 4) частота ν_{\max} может иметь лишь 3 значения:

$$\begin{aligned} \nu_{\max}(\text{I}) &= (20 \pm 5) \text{ кГц}, \nu_{\max}(\text{II}) = (50 \pm 10) \text{ кГц}, \\ \nu_{\max}(\text{III}) &= (200 \pm 20) \text{ кГц}. \end{aligned} \quad (3)$$

Этим частотам соответствуют три состояния воды: "вода-I", "вода-II", "вода-III". Поскольку на этих частотах при 0 °С наблюдаются максимумы $\text{tg} \delta$ не только воды с $\chi < 20$ мкСм/см, но и льда из нее (рис. 4), то все эти состояния в той или иной степени "льдоподобны".

В состоянии "вода-I" может находиться лишь чистая вода с $\chi < 3$ мкСм/см. Переход "воды-I" в "воду-II" можно осуществить повышением температуры (рис. 2) или концентрации солей (рис. 4). Согласно [7], подобие трансформации структуры воды при повышении ее температуры или содержания примесей по данным рентгеноструктурного анализа заключается в том, что оба эти фактора

искажают тетраэдральную структуру воды. В таком случае переход "вода-I" \rightarrow "вода-II" \rightarrow "вода-III" сопровождается повышением степени искажения тетраэдральной структуры воды. Из того факта, что на частотах $\nu_{\max}(\text{I})$; $\nu_{\max}(\text{II})$; $\nu_{\max}(\text{III})$ наблюдается максимум $\text{tg} \delta$ не только у водных растворов, но и у льда из этих растворов (рис. 4), следует, что состояниям "вода-I", "вода-II" и "вода-III" свойственно преимущественно тетраэдральное льдоподобное расположение молекул H_2O .

В качестве следующего состояния "вода-IV" имеет смысл выделить состояние растворов с $20 > \chi > 1000$ мкСм/см. В отличие от трех предыдущих состояний, частота ν_{\max} таких растворов не постоянна. Она линейно растет при повышении χ (рис. 3), а ее зависимость от температуры описывается уравнением $\nu_{\max} = \nu_0 \exp(-W/RT)$ при $W = (2.4 \pm 0.2)$ ккал/моль, близкой к энергии водородных связей в воде при $T > 50$ °С [1]. Данный факт подтверждает, что растворы малой концентрации подобны чистой воде при повышенных температурах.

Растворы с $1 < \chi < 10$ мСм/см находятся в состоянии "воды-V". В таких растворах максимум $\text{tg} \delta$

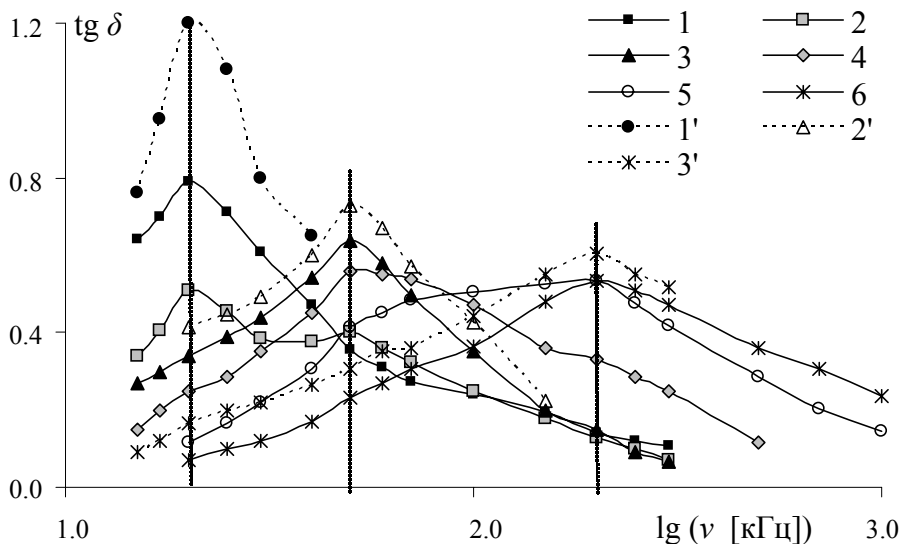


Рис. 4. Частотная зависимость $\text{tg} \delta$ при 20 °С воды и водных растворов NaCl с удельной электропроводностью: 1 — 1.5 мкСм/см; 2 — 2.5 мкСм/см; 3 — 3.6 мкСм/см; 4 — 6.5 мкСм/см; 5 — 13 мкСм/см; 6 — 22 мкСм/см; а также льда при 0 °С: 1' — из воды 1; 2' — из раствора 4; 3' — из раствора 6

наблюдается на частоте ν_{\max} (В) = 20–25 МГц независимо от состава раствора, его концентрации и температуры.

В заключение отметим, что введенная градация состояний относится к растворам с $\chi < 10$ мСм/см, что для растворов сильных электролитов соответствует концентрациям менее 0.1 моль/л, которые в [8] предлагается относить к бесконечно разбавленным. То, что в растворах электролитов с такой концентрацией влияние индивидуальных свойств ионов пренебрежимо мало, в [8] установлено по диэлектрическим измерениям в СВЧ-области.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выяснения природы процессов, которые ответственны за возникновение в воде и ее растворах низкочастотной дисперсии ϵ_L и соответствующего ей максимума $\text{tg}\delta$, очень важно сопоставление значений ϵ_L водных и неводных растворов солей. Как отмечалось выше, в обезвоженных чистых полярных жидкостях дисперсия ϵ_L отсутствует. Даже в спиртах отношение $\epsilon_{\max}/\epsilon_{\min}$ на порядок меньше, чем в воде. Причем не исключено, что выявленная слабая 30 % дисперсия ϵ_L спиртов обусловлена примесью воды. Резкая дисперсия ϵ_L в полярных жидкостях появляется при растворении в них солей (отношение $\epsilon_{\max}/\epsilon_{\min}$ неводных растворов может достигать 9), причем предельно возможное повышение ϵ_{\max} достигается при концентрациях $\sim 10^{-3}$ – 10^{-2} моль/л.

В отличие от неводных растворов солей повышение концентрации солей в воде не увеличивает дисперсию ϵ_L в ней, а лишь смещает эту дисперсию в область более высоких частот. Следовательно, тот же самый фактор, который ответствен за появление низкочастотной дисперсии ϵ_L в неводных растворах солей, действует даже в относительно чистой воде с $\chi = 1.5$ мкСм/см. Достаточно очевидно, что этим фактором являются ионы H^+ и OH^- , имеющиеся в любой воде, а также ионы примесей (электропроводности $\chi = 1.5$ мкСм/см эквивалентно наличие в воде $\sim 10^{-5}$ моль/л NaCl).

На особенность диэлектрических свойств растворов электролитов указывает работа Дебая [9]. В данной работе теоретически предсказано, что в растворах электролитов на частоте ν_i [Гц] = $1/2\pi\tau_i$, где τ_i — есть время восстановления атмосферы иона после его перемещения, должна наблюдаться низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости. Полученное Дебаем выражение для ν_i можно представить в виде

$$\nu_i = 1/2\pi\tau_i = \chi / 2\pi\epsilon_0\epsilon, \quad (4)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя, ϵ_0 — электрическая постоянная. Оказалось, что если в (4) подставлять значения $\epsilon = \epsilon_{\max}$, то рассчитанные значения ν_i очень близки к ν_{\max} , а для водных растворов в состоянии "вода-IV" практически совпадают (рис. 3). Близость ν_i и ν_{\max} установлена и на примере спиртовых растворов солей. Это исключает возможность чисто случайного совпадения и позволяет предполагать, что выявленные экстремумы $\text{tg}\delta$ обусловлены релаксацией ионных атмосфер.

Попробуем выяснить причины отклонений ν_{\max} от ν_i в "воде-I-III" и "воде-V". Для этого учтем, что за толщину ионной атмосферы r_i в теории электролитов обычно принимается величина Дебая-Хюккелевского радиуса экранирования. В случае водных растворов одно-двухвалентных солей

$$r_i \approx 0.3/\sqrt{\gamma} \text{ (нм)}, \quad (5)$$

где γ — концентрация раствора в моль/л. Найденные на примере водных растворов NaCl значения γ [моль/л] и r_i [нм], соответствующие переходам растворов из одного состояния в другое, равны:

$$\begin{aligned} \gamma(\text{I-II}) &\sim 2 \cdot 10^{-5}; \quad \gamma(\text{II-III}) \sim 7 \cdot 10^{-5}; \\ \gamma(\text{III-IV}) &\sim 1.5 \cdot 10^{-4}; \quad \gamma(\text{IV-V}) \sim 0.01; \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} r_i(\text{I-II}) &\sim 64 \text{ нм}; \quad r_i(\text{II-III}) \sim 35 \text{ нм}; \\ r_i(\text{III-IV}) &\sim 25 \text{ нм}; \quad r_i(\text{IV-V}) \sim 3 \text{ нм}. \end{aligned} \quad (7)$$

Далее, рассчитав объем ионной атмосферы и поделив ее на объем одной молекулы воды, найдем число молекул $N(\text{I-III})$, входящих в ионную атмосферу в "воде-I-III": $N(\text{I}) \sim 10^7$; $N(\text{II}) \sim 2 \cdot 10^6$; $N(\text{III}) \sim 5.5 \cdot 10^5$. Маловероятно, что подобные ионные атмосферы могут существовать в виде одного гигантского кластера. Скорее всего они представляют собой совокупность более мелких относительно устойчивых фрагментов (будем называть их кластерами), внутри которых все молекулы воды связаны между собой водородными связями. При этом доля кластеров, содержащих хотя бы один ион примеси, в "воде-I-III" оказывается менее 1 % даже при условии, что кластеры состоят из 1000 молекул воды (при меньших размерах кластеров эта доля еще меньше). Поэтому процесс релаксации ионной атмосферы, а следовательно, и обусловленная этим процессом величина частоты ν_{\max} в "воде-I-III" будет фактически определяться состоянием сетки водородных связей внутри кластеров из чистой воды.

Влияние центрального иона на процесс релаксации его ионной атмосферы в "воде-I-III" по предлагаемой модели будет в основном сводиться

к искажению свойственной воде тетраэдральной льдоподобной структуры внутри кластеров из чистой воды из-за воздействия электростатического поля иона на ориентацию полярных молекул воды. Тогда немонотонное изменение v_{\max} и наличие лишь трех его значений в воде с малым содержанием примесей, по-видимому, можно рассматривать как свидетельство того, что состояние сетки водородных связей в воде наиболее устойчиво при трех значениях углов связей, которым соответствуют три возможные тетраэдральные конфигурации во взаимном расположении молекул воды. В таком случае величина v_{\max} — есть характеристика состояния сетки водородных связей внутри кластеров из молекул воды. Перспективность регистрации v_{\max} как метода анализа состояний водных объектов подтверждается чувствительностью v_{\max} к происходящим в воде структурным превращениям при изменении ее температуры (рис. 1), состава (рис. 2) и физических воздействий [5–6].

В водных растворах в состоянии "воды-IV" постепенно снижается число кластеров, не содержащих ионы примесей, в результате увеличивается искажающее влияние ионов примесей на взаимное расположение молекул внутри кластеров. При концентрациях, соответствующих переходу растворов из состояния "воды-IV" в "воду-V", радиус ионной атмосферы снижается до ~3 нм, что сравнимо с размером одного кластера, поэтому доля кластеров без ионов примесей стремится к нулю. В таком случае в "воде-V" повышение концентрации растворов сопровождается уже трансформацией кластеров в гидратные оболочки иона. Тем самым завершается преобразование структуры воды в структуру водных растворов.

В отличие от предложенной модели в [8] на основании диэлектрических исследований в СВЧ-диапазоне полагается, что при $\gamma < 0.3$ моль/л в водных растворах солей одновременно присутствуют две структуры — слабо взаимодействующие между собой ионные атмосферы и водная матрица. По мере увеличения концентрации последняя постепенно вытесняется, структура раствора постепенно превращается в плотную упаковку из ионных атмосфер. При этом в [8] в растворах любой концентрации фактически полагается, что водная матрица неизменна, а под ионной атмосферой понимается лишь ближайшее окружение иона, т. е. его гидратная оболочка. Таким образом, по [8] изменение состояния разбавленных растворов при повышении их концентраций сводится к увеличению числа гидратных оболочек ионов и уменьшению доли неизменной водной матрицы по отношению к объему раствора.

Однако при справедливости данной модели в растворах с $\gamma < 0.3$ моль/л L-методом должны фиксироваться два экстремума $\text{tg}\delta$: один, свойственный расположению молекул H_2O в чистой воде, другой — расположению этих молекул в гидратных оболочках ионов. Поскольку 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.

Таким образом, исследования диэлектрических параметров водных растворов L-методом в диапазоне частот 10 кГц – 50 МГц позволяют получить новые сведения о происходящих в них структурных трансформациях. С их помощью можно уточнить происходящие в растворах процессы, разработать более корректные их теории. Введенная градация состояний воды в ее растворах упрощает анализ свойств воды в различных объектах, а также позволяет систематизировать имеющиеся сведения о них.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
2. Тонконогов М.П., Векслер В.А., Биржанов К.Ж. // Изв. вузов. Физика. 1975. № 2. С. 81–85.
3. Семихина Л.П. Патент РФ № 2234102 // БИПМ. 2004. № 6.
4. Семихина Л.П. // Вестник ТюмГУ. 2002. № 3. С. 94–100.
5. Семихина Л.П. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1989. 169 с.
6. Киселев В.Ф., Салецкий А.М., Семихина Л.П. // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1990. Т. 31, № 2. С. 53–58.
7. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
8. Потапов А.А. Ориентационная поляризация. Поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука, 2000. 335 с.
9. Дебай П. Избранные труды. Л.: Наука, 1987. С. 264–283.

Тюменский государственный университет

Материал поступил в редакцию 30.03.2005.

THE POTENTIALITIES OF THE INDUCTIVE DIELECTRIC METHODS FOR STUDYING WATER SOLUTIONS

L. P. Semikhina

Tyumen State University

It is shown that new information about water solutions may be obtained by the inductive dielectric method (L-method) in which the tested object is placed inside a solenoid coil (L-cell).