

ПОИСК ФАКТОРОВ ВЛИЯНИЯ В РАМКАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРВОПРИЧИНЫ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

© 2015 г. И.Н. Говор, А.А. Дипнер*

Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, 141570, Менделеево Солнечногорского района Московской области;

E-mail: I.N.Govor@yandex.ru; test-center@vniiftri.ru

**ЗАО «НТЦ Экспертцентр». 141570, Менделеево Солнечногорского района Московской области, ГП «ВНИИФТРИ», корп. 24*

E-mail: Dipner.A@gmail.com

Поступила в редакцию 07.07.15 г.

После доработки 04.08.15 г.

Одна из возможных первопричин формирования кластерной структуры воды основана на теории ядерной орто/пара-спин-изомерии молекул H_2O . Эта теория оказалась настолько убедительной, что стимулировала поиск экспериментов по проверке ее правильности. Однако многолетний рост числа моделей надмолекулярной структуры воды к достоверному результату пока не привел, невзирая на многочисленные усилия больших научных коллективов. В работе показано экспериментально, что теория ядерной орто/пара-изомерии с высокой достоверностью может быть проверена на правильность. Выявлено, что при исследовании взаимодействия газовых ассоциатов с кластерной структурой воды в метастабильном состоянии у положительного электрода образуются центры кристаллизации за счет выделяемого кислорода.

Ключевые слова: вода, кластеры, кристаллизация.

В эксперименте, выполненном на Стэнфордском синхрофазотроне третьего поколения, получены веские свидетельства присутствия в воде неоднородностей плотности с двумя структурами, размеры одной из которых составляют 1–2 нм [1,2]. Природа этих неоднородностей остается предметом острых дебатов, поскольку для обработки полученных данных приходится обращаться к модельным представлениям, что приводит к противоположным выводам. При всей важности задачи, цель которой объяснить аномалии воды [3], не менее актуальным является вопрос о фундаментальной первопричине надмолекулярной гетерогенности структурообразования воды (ПГС). Одной из теоретических первопричин является орто/пара-спин-изомерия молекул НОН, которые имеют разную способность к формированию водных кластеров разной плотности, что обусловлено симметрией их волновых функций [4]. Но при этом возникает вопрос о правильности выбранной фундаментальной первопричины гетероструктурности воды. Начиная со времен В.К. Рентгена и вплоть до появления синхрофазотронов третье-

го поколения решение вопроса о надмолекулярной модели структурообразования воды только усложняется, при этом правильность теории ядерной первопричины этих структурных образований проверить еще труднее. Однако появились сообщения о развитии технологии получения образцов воды, обогащенных орто- или пара-изомерами, методом динамической хроматографии в кнудсеневском режиме распространения пара в пористой среде благодаря сортировке молекул по вращательным состояниям [5]. Это является ключевым моментом в решении ряда научных проблем, связанных со структурой воды и фундаментальной причиной ее надмолекулярной структурогенности.

Цель настоящей работы – представить эксперименты по проверке правильности теории атомной спин-изомерии водорода как фундаментального первоисточника надмолекулярного гетероструктурообразования воды. Идея экспериментов заключается в том, что если теория спин-изомерии верна, то при добавлении ортоили параводы произойдет соответственно смещение концентрации низкоплотных и высокоплотных кластеров в определенную сторону, что в свою очередь создает смещение температурной точки аномальной (максимальной)

Сокращение: ПГС – первопричина надмолекулярной гетерогенности структурообразования воды.

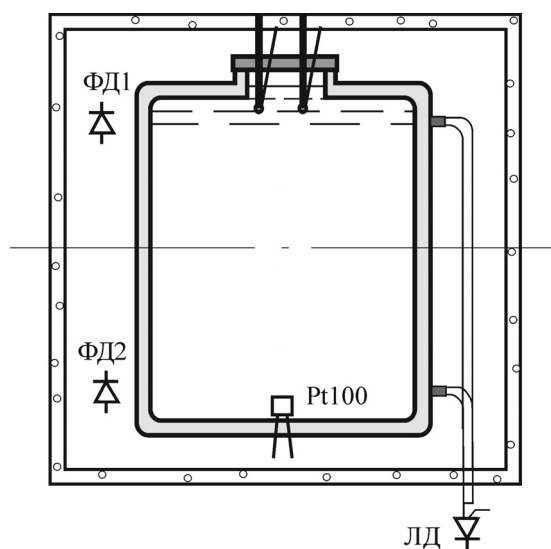


Рис. 1. Конструкция контейнера.

плотности воды ($3,98 \pm 0,005^\circ\text{C}$). В сравнительных экспериментах это можно обнаружить с высокой точностью и воспроизводимостью. Для повышения достоверности выводов ключевого эксперимента (эксперимента А) был поставлен дополнительный эксперимент Б. В нем использован воспроизводимый параметр – скорость V монокристаллизации воды в метастабильном состоянии у положительного электрода, иницированной постоянным электрическим полем. Поскольку у положительного электрода выделяется кислород, где и происходит выделение отрицательных ионов O^{2-} и OH^- , которые являются основой при формировании активного центра кристаллизации у положительного электрода льдоподобных кластеров. Таким образом, скорость электрокристаллизации не должна зависеть от изменения концентрации орто- или параводы, поскольку ортоводород и параводород выделяются у отрицательного электрода, где нет вынужденной кристаллизации. Комплексный эксперимент (А + Б) апробирован на контролируемых по концентрации примесях D_2O (НОД) и подтвердил высокую воспроизводимость результатов, что создает уверенность в разрешимости проблемы ПГС.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперимент А основан на том, что каноническая аномальная точка максимальной плотности воды ($3,98^\circ\text{C}$) на температурной зависимости обусловлена наличием в жидкой воде двух основных структурных мотивов. Они существуют в форме флуктуирующих надмолекулярных структур разных плотностей, находя-

щихся в равновесии в каждой точке температурной кривой. Это обусловлено зависимостью отношения времени жизни низкоплотных (льдоподобных) кластеров и высокоплотных структур от температуры, а их взаимная флуктуация определяет эффективное отношение концентрации и, как следствие, возможные вариации аномальной плотности. Как только стал доступен прецизионный и воспроизводимый метод измерения значения этой канонической точки аномальности, соответствующей максимальной плотности воды [6], появились необходимые условия для проверки теории фундаментальной первопричины рождения разных структурных мотивов в жидкой воде. С появлением данных о технологии получения орто- и параводы [5] в задаче о первопричине структурирования воды сложились необходимые и достаточные условия, и она стала разрешимой. Апробирование эксперимента А проводили с водой, очищенной на фильтре Millipore ($0,11 \text{ мкм}$), с контролируемым добавлением НОД, в том числе и для определения: минимальной концентрации орто- и параводы, необходимой для реализации условий достоверности при анализе правильности ПГС, предельной чувствительности экспериментов с пара- и ортоводой; доверительной вероятности используемого метода сравнения. При разбавлении очищенной на фильтре воды ортоили параизомерной водой, не менее 1,5% к объему 650 мл чистой воды (при условии, если «спиновый знак» является фундаментальной первопричиной надмолекулярной гетерогенной структуры воды), значение $3,98^\circ\text{C}$, измеренное описанным методом, должно измениться на $-0,04^\circ\text{C}$ или $0,11^\circ\text{C}$ (при неопределенности $0,01^\circ\text{C}$) соответственно, что будет свидетельствовать о нарушении пропорции кластеров разной плотности и, как следствие, правильности и единственности анализируемой теоретической основы ПГС. Эксперимент А проводили с использованием гидрофильного, прозрачного, пластикового контейнера (рис. 1), в который заливали воду, теплоизолировали и помещали в термокамеру с температурой -30°C . Изоляцию подбирали таким образом, чтобы вода охлаждалась со скоростью $0,1^\circ\text{C}$ за 100 с в диапазоне $3-5^\circ\text{C}$. Температуру воды измеряли с интервалом 10 с термодатчиками Pt100, основной из датчиков находился вблизи дна. Термодатчики работали в комплекте с многоканальным цифровым термометром с шумами не более $\pm 0,005^\circ\text{C}$. Контроль состояния воды проводился по величине проводимости (не более 300 мкСм/см) [7]. При добавлении в чистую воду 1,5–10% НОД были определены на модели измененной плотности воды значения предель-

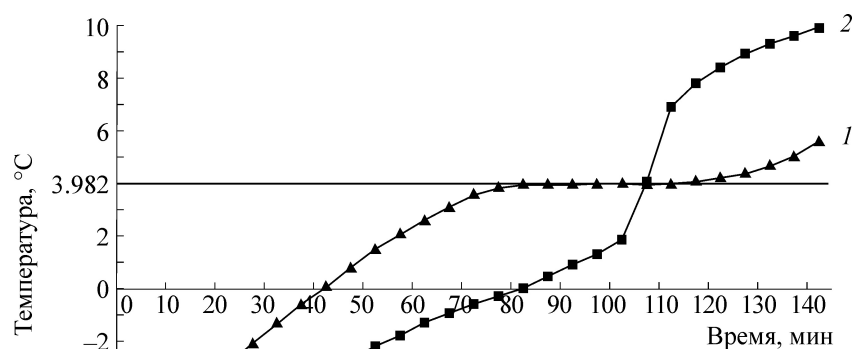


Рис. 2. Зависимости температуры воды в метастабильном состоянии возле дна (1) и у поверхности контейнера (2) при соответствующем темпе нагрева.

ной чувствительности метода к орто- и параизомерной воде на уровне 1,5% и показана высокая воспроизводимость прогнозируемого результата. Это подтверждает высокую достоверную вероятность (95%) решения проблемы ПГС с использованием эксперимента А [6].

Основными результатами эксперимента А, существенными для решения поставленной задачи, являются:

1. На «полочке» температурной зависимости воды у дна контейнера укладывается более 130 точек температуры с шагом 10 с (для конкретного объема и высоты слоя воды, равной 190 мм), которые не выходят за границы $\pm 0,003^\circ\text{C}$ при среднем значении $3,982^\circ\text{C}$.

2. Высокая воспроизводимость среднего значения точки температурной зависимости аномальной плотности воды достигается благодаря использованию общедоступного термоизмерителя, погрешность которого составляет не более $\pm 0,005^\circ\text{C}$ (для девяти проведенных экспериментов) при различных граничных условиях. На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость нагрева воды в метастабильном состоянии для выяснения возможного влияния начальных условий на значение аномальной точки $3,98^\circ\text{C}$ и, как следствие, на искомый результат — проверку правильности теории первопричины структурогенности воды.

Эксперимент Б, в отличие от эксперимента А, проведен с жидкой водой в метастабильном состоянии [8] и состоит из двух этапов.

Этап Б1 — без подачи электрического поля на электроды, выполненные в виде ХА-термопар.

Цель этапа Б1: определить пороговую температуру, до которой можно инициировать мо-

нокристаллизацию воды в метастабильном состоянии.

Полученные на данном этапе значения: $T_0 = -12,4^\circ\text{C}$ (в контейнере нет электродов); $T_1 = -9,6^\circ\text{C}$ (электроды в контейнере на глубине 5 мм); $V_1 = 180 \text{ мм}/(3,5 \pm 0,1 \text{ с})$ — скорость спонтанной кристаллизации воды в метастабильном состоянии (без подачи электрического поля на электроды).

Этап Б2 — инициирование монокристаллизации воды в метастабильном состоянии без добавления НОД при подаче на электроды постоянного электрического поля (до начала процесса кристаллизации НОН), при инициировании центров кристаллизации, образуемых отрицательными ионами O^{2-} , OH^- и, в последующем, кислородом.

Само наличие в воде метастабильного состояния (переохлажденной жидкой фазы воды) свидетельствует о том, что низкоплотные кластеры переходят в лед 1Н с помощью поверхностных центров кристаллизации, образуемых кислородом, и не исключено что с образованием кислородных ассоциатов. Эксперименты по поиску иных газовых ассоциатов показали, что водород и углекислый газ не образуют центров кристаллизации НОН. Поэтому в присутствии этих газов вода (при соответствующем темпе охлаждения) переходит в метастабильное состояние.

Цель этапа Б2 — определить [9]:

1) предельно допустимое значение температуры метастабильного состояния воды при воздействии постоянного электрического поля и скорости роста монокристалла в зависимости от температуры: $T_2 = -8,5^\circ\text{C}$; $V_2 = 180 \text{ мм}/(2,9 \pm 0,2 \text{ с})$;

2) границы воспроизводимости T и времени выделения кислорода $\tau_{\text{H}_2\text{O}}^i$ на положительном электроде с момента подачи электрополя до начала монокристаллизации (организация центра кристаллизации в зависимости от температуры для НОН):

$$T_{2}^{\text{I}} = -7,0^{\circ}\text{C}; V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} = 180 \text{ мм}/(3,2 \pm 0,2 \text{ с});$$

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} = 2,5 \pm 0,1 \text{ с};$$

$$T_{2}^{\text{II}} = -5,0^{\circ}\text{C}; V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} = 180 \text{ мм}/(3,6 \pm 0,2 \text{ с});$$

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} = 3,2 \pm 0,2 \text{ с};$$

$$T_{2}^{\text{III}} = -3,0^{\circ}\text{C}; V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{III}} = 180 \text{ мм}/(5,1 \pm 0,4 \text{ с});$$

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{III}} = 4,6 \pm 0,4 \text{ с};$$

3) время выделения кислорода – $T_{\text{НОД}}$ при добавлении НОД (концентрация 3%) к 650 мл чистой воды: $T_{\text{НОД}} = -5,0^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{H}_2\text{O}} = 180 \text{ мм}/(3,1 \pm 0,2 \text{ с})$; $\tau_{\text{НОД}} = 3,0 \pm 0,3 \text{ с}$.

НЕОБХОДИМЫЕ И ДОСТАТОЧНЫЕ УСЛОВИЯ ПРОВЕРКИ ПРАВИЛЬНОСТИ ТЕОРИИ ПЕРВОПРИЧИН НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ВОДЫ

Апробация ключевого эксперимента А при проверке правильности теории ПГС осуществлена добавлением контролируемой концентрации НОД в диапазоне 1–10% к объему чистой воды. Апробация показала предсказанные теорией смещения точки максимальной плотности $3,98^{\circ}\text{C}$ в сторону повышения t° на $0,7^{\circ}\text{C}$ при 10% НОД. Достоверность экспериментального результата проверки ПГС обеспечивается тем, что при добавлении соответствующей контролируемой по качеству (не более 300 мкСм/см) [7] и концентрации (не менее 2%) орто- или параводы должно происходить смещение значения температурной точки $3,98^{\circ}\text{C}$ в сторону увеличения (или, соответственно, в сторону уменьшения). Это является критерием правильности теории ПГС.

Апробация эксперимента Б по проверке ПГС обеспечена параметрами:

– $T_{i^{\circ}}$ – время накопления кислорода у положительного электрода от момента подачи определенного значения постоянного электротока до момента зарождения монокристалла НОН;

– V_i – скорость роста монокристалла НОН в метастабильном состоянии.

Необходимые условия проверки ПГС для воды в метастабильном состоянии апробированы в эксперименте Б путем сравнения реакций в идентичных экспериментальных условиях параметров $T_{i^{\circ}}$ и V_i на модели с НОД (для которой характерна однополярная реакция, исключительно в части роста) аналогичной модели орто/пара-спин-изомерии. Иными словами, наличие биполярной реакции у исследуемых параметров и есть критерий правильности теории ПГС, в том числе и для воды в состоянии метастабильности. Достаточным условием в рассматриваемых экспериментах по проверке ПГС является развитие технологии получения и методов контроля нужного объема и чистоты орто- и параводы, для чего уже имеются все предпосылки.

ВЫВОДЫ

1. Аргументированно представлены эксперименты по проверке правильности теории ПГС, определены параметры, реакция которых на воздействие орто- и параводы должна свидетельствовать о решении основной задачи.

Эксперименты апробированы на модели с использованием НОД. Парамолекулы составляют большую часть кластеров с тетраэдрической льдоподобной структурой, а ортомолекулы преобладают в более плотных структурах с «нарушенными» водородными связями [1]. По мере превалирования той или иной спин-изомерной составляющей в воде, параметры имеют биполярную реакцию (тогда как в эксперименте с НОД реакция однополярная с положительным знаком $3,98 + 0,7^{\circ}\text{C}$, для концентрации 5,0% НОД).

2. Высокая достоверность экспериментальной проверки теории ПГС стала возможной благодаря использованию двух новых параметров τ и V для исследований кластеров НОН в явлении электроиницирования монокристаллизации воды в метастабильном состоянии у положительного электрода [9], поскольку выделяющийся на электроде кислород (через отрицательные ионы) образует центр кристаллизации воды.

3. Зависимость скорости кристаллизации воды в метастабильном состоянии на положительном электроде (с выделением отрицательных ионов) от концентрации растворенных газов свидетельствует о роли в надмолекулярном структурообразовании воды кислородных ассоциатов. В то же время водород и (отдельно экспериментально доказано) углекислый газ не образуют в воде центров кристаллизации, а

способствуют получению переохлажденной фазы жидкой воды.

Авторы благодарят О.А. Антонову за проведение экспериментов с водой в метастабильной фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. Huang, A. Nilsson, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **106**, 15214 (2009).
2. Л. Н. Батуров и И. Н. Говор, Биофизика **60**, 194 (2015).
3. A. F. Bunkin and S. M. Pershin, Phys. Wave Phenom. **18**, 237 (2010).
4. П. О. Капралов, В. Г. Артемов, А. А. Лескин и др., Краткие сообщения по физике **7**, 43 (2008).
5. Л. Н. Батуров, И. Н. Говор, А. С. Обухов и др., Письма в ЖЭТФ **93**, 92 (2011).
6. L. N. Baturov and I. N. Govor, Phys. Wave Phenom. **20**, 1 (2012).
7. Г. Н. Саркисов, Успехи физ. наук **176**, 833 (2006).
8. И. Н. Говор и А. А. Дипнер, Способ инициирования монокристаллизации H₂O. Заявка на изобретение № 2015116211, 28.04 (2015).
9. С. Д. Захаров, Биофизика **58**, 904 (2013).

Search for the Influence Contributing to the Study of an Underlying Cause of Water Cluster Structure

I.N. Govor* and A.A. Dipner**

*National Research Institute for Physicotechnical and Radio Engineering Measurements,
Mendeleevo, Moscow Region, 141570 Russia

**CJSC "NTC Expertcenter", Mendeleevo, Moscow Region, 141570 Russia

One of the theoretical underlying causes of the formation of water cluster structure is based on nuclear ortho/para spin isomerism of H₂O molecules. This theory was so convincing that motivated the search for the experiments on theory validation. The long-term increase in the number of models of the supramolecular water structure did not lead to a reliable result yet, despite numerous efforts of large research teams. It is shown experimentally that the theory of nuclear ortho/para isomers can be validated with a high degree of reliability. It is revealed that a supramolecular model of water cluster structure in a metastable state forms a center of crystallization at the positive electrode using oxygen associates.

Key words: water, clusters, crystallization