8. Бегунов Р.С., Соколов А.А. Реакция восстановительной внутримолекулярной гетероциклизации хлоридов N-(2-нитроарил)пиридиния солями металлов переменной валентности // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50. – № 8. – С. 1234 – 1236.
9. Бегунов Р.С., Соколов А.А., Шебунина Т.В. Влияние природы восстанавливающего агента на процесс восстановления хлоридов N(2-нитрофенил)пиридиния // Журнал органической химии. – 2013. – Т. 49. – № 5. – С. 789 – 791.
10. Бегунов Р.С., Соколов А.А., Сажина А.А. Влияние температуры и природы протонирующего агента на восстановление хлоридов N-(2-нитроарил)пиридиния // Журнал органической химии. – 2015. – Т. 51. – Вып. 8. – С. 1215–1216.
11. Brown G.R., Foubister A.J., Ratcliffe P.D. High Yields of meta-Substituted Amination Products in the SNAr Substitution of Benzenes. // Tetrahedron Letters. - 1999. – № 40. - P. 1219–1222.

Комова Н.Н., Кондратьева А.К.

Изменение оптических свойств воды под действием постоянного электрического поля

*МИРЭА - Российский Технический Университет
(Россия, Москва)*

doi: 10.18411/lj-08-2020-31

idsp: ljjournal-08-2020-31

Аннотация

В работе изучена зависимость показателя преломления воды, находящейся в слабом электрическом постоянном поле, от времени выдержки и температуры. Происходящие изменения в оптических свойствах водной системы объясняются структурными изменениями в воде при действии слабого электрического поля. Полученные зависимости удовлетворительно интерпретируются в рамках классической теории дисперсии света.

Ключевые слова: структура водной системы, показатель преломления света в воде, кинетика изменения показателя преломления, действие электрического поля.

Abstract

The dependence of the refractive index of water in a weak electric constant field on the exposure time and temperature is studied. Changes in the optical properties of the water system are explained by structural changes in water under the action of a weak electric field. The obtained dependences are satisfactorily interpreted in the framework of the classical theory of light dispersion.

Keywords: the structure of the water system, the refractive index of light in water, the kinetics of changes in the refractive index, the action of an electric field.

Вода является наиболее важной жидкостью для нашего существования и играет важную роль в физике, химии, биологии и геологии. Уникальность воды заключается не только в ее важности, но и в аномальном поведении многих ее макроскопических свойств. Способность образовывать до четырех водородных связей (Н-связей), в дополнение к ненаправленным взаимодействиям, наблюдаемым в простых жидкостях, приводит ко многим необычным свойствам, таким как повышенная плотность при плавлении, пониженная вязкость под давлением, максимальная плотность при 4 °С, высокое поверхностное натяжение и многое другое. Свойства воды по сравнению с иными жидкостями являются самыми необычными, а термодинамические параметры этой жидкости резко выделяются из ряда гидридов, соединений водорода с другими химическими элементами, в отличие от кислорода. Вода представляет собой не обычный объект. Это ассоциированная жидкость с большой диэлектрической проницаемостью и большим дипольным моментом у молекул. Последнее её свойство и приводит к самоорганизации воды. Результаты целого ряда исследований можно объяснить, исходя из кластерно-фрактальной модели, которая рассматривает воду как

смесь свободных молекул и фрагментов с упорядоченной гексагональной структурой, в вершинах шестиугольников которой находятся радикалы $\text{OH}^\cdot$ [1]. В зависимости от изменения соотношения водных структурных элементов происходит изменение диэлектрической проницаемости водной системы, что отражается на таких оптических свойствах, как показатель преломления водной среды (n).

Молекула воды представляет собой маленький диполь, содержащий положительный и отрицательный заряды на полюсах. Так как масса и заряд ядра кислорода больше чем у ядер водорода, то электронное облако стягивается в сторону кислородного ядра. При этом ядра водорода “оголяются”. Таким образом, электронное облако имеет неоднородную плотность. Около ядер водорода имеется недостаток электронной плотности, а на противоположной стороне молекулы, около ядра кислорода, наблюдается избыток электронной плотности. Именно такая структура и определяет полярность молекулы воды. Благодаря наличию водородных связей каждая молекула воды образует водородную связь с 4-мя соседними молекулами, образуя ажурный сетчатый каркас в молекуле льда. Однако, в жидком состоянии вода – неупорядоченная жидкость; эти водородные связи – спонтанные, короткоживущие, быстро рвутся и образуются вновь. Всё это приводит к неоднородности в структуре воды.

С точки зрения квантовой химии вода является кооперативной квантовой системой молекул, связанных в трехмерные сетчатые структуры [2]. Тетраэдрическая геометрия сетки обусловлена sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей атома кислорода и способностью молекулы воды образовывать две донорные и две акцепторные химические связи. Термодинамика сетчатой структуры определяется энергией и временем жизни этих связей, а также степенью связанности сетки, т.е. числом дефектов, нарушающих ее тетраэдричность и целостность. Дефекты могут возникать при вращательно-трансляционной переориентации молекулы или при изменении числа ее связей. Вращательно возбужденная пара-молекула при образовании водородной связи переходит в основное состояние с нулевой вращательной энергией. Значения квантового числа для орто-молекулы в основном состоянии равно единице. Это, во-первых, препятствует образованию водородных связей, а во-вторых, повышает вероятность разрыва или деформации сетчатой структуры при конверсии пара молекулы в орто-молекулу. При резонансном совпадении квантов вращательных переходов в орто- и пара-изомерах воды с квантами тепловой энергии $(kT)_\Sigma$ в экстремальных точках резко возрастает скорость термоиндуцированной конверсии между пара- и орто-состояниями.

Увеличение концентрации орто-изомеров инициирует перестройку сетчатой структуры водородных связей, и это приводит к изменению характера свойства воды, образуя экстремум в температурных зависимостях характерных параметров.

Из работ по компьютерному моделированию молекулярной динамики воды при 24 °C следует, что в распределении числа водородных связей 98% молекул имеют более одной связи, одну связь имеют менее 1%, а молекул без водородных связей вообще нет [3]. Исследования динамики атомов и молекул воды в конденсированной фазе подтверждают наличие в ней двух фракций – с низкой (I) и высокой (II) плотностью [4,5]. I-фракцию образуют кластеры с тетраэдрической, льдоподобной структурой. К II-фракции относят кластеры с более плотной упаковкой молекул воды и большим числом деформированных водородных связей [6, 7]. Переходы между фракциями I и II в ряде работ [5, 8] привлекают для объяснения аномальных свойств воды, и прежде всего плотности.

В работе [9] теоретически обосновали образование в тетраэдрической сетке водородных связей кластеров в виде спиральных цепочек из тетраэдров, в которых

протоны совершают когерентные колебания. Очевидно, что образованию спиральных кластеров будет способствовать внешнее электромагнитное излучение, резонирующее с частотой колебаний протонов.

В общем случае механизм перестройки структуры ячейки кластера воды может быть двух типов. К первому типу (I-тип) относятся перестройки, включающие разрыв водородных связей и выход молекулы воды из ячейки. Эффективная энергия активации ($E_{эф}$) такого типа перестроек будет одного порядка с энергией водородной связи (E_H), составляющей в среднем ~ 19 кДж/моль [10]. Второй тип перестройки (II-тип) относится к трансформациям конфигураций сетчатых структур водородных связей [10].

Величины $E_{эф}$ перестроек II-типа будут одного порядка с E_H слабых водородных связей и с энергиями вращательно-трансляционных движений отдельных молекул и кооперативных систем молекул. Поскольку кинетика процесса перестройки структуры воды согласно уравнению Аррениуса пропорциональна $\exp(\pm E_{эф}/RT)$, то можно полагать, что данная экспонента проявится и в аномальных участках ее свойств. Учитывая это, для аппроксимации критических значений вязкости, коэффициента самодиффузии, скорости звука и коэффициента сжимаемости применяют известную функцию [10, 11]:

$A = A_0 \exp(\pm \alpha/T)$, где A_0 – значение A на границе или в середине температурного интервала.

Исходя из строения и структурных особенностей, вода и водные системы имеют высокую чувствительность к внешним воздействиям, включая информационные воздействия [12,13]. Для оценки структуры воды и водных систем используют определение их диэлектрической проницаемости на разных частотах (метод диэлектromетрии) [14,15]. Такой подход позволяет получить данные о молекулярной динамике и структурных превращениях жидких систем при изменении их состава и температуры. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) системы связана с показателем преломления света в этой системе уравнением Крамерса-Кронинга, включая в себя действительную и мнимую часть: $(n + ik)^2 = (\epsilon' + i\epsilon'')\mu$, [16].

В работе проведено исследования влияния постоянного электрического поля величиной напряженности $E=2,8$ кВ/м на показатель преломления света длиной волны $\lambda=670$ нм от лазерного источника. Для измерений использовалась специальная ячейка, описанная в [17]. В качестве объекта исследования использовался бидистиллят.

Зависимость показателя преломления от температуры в исследованном диапазоне температур (20-70 °С) имеет линейный характер. Но представление этой зависимости в полулогарифмических координатах позволяет получить энергию активации изменения показателя преломления монохроматического света в воде (рис.1)

В работах ряда авторов показано, что при нагревании от 20°С до 40°С общая концентрация кластеров с размерами от 2 до 40 мкм в дистиллированной воде, а также в 0,01М растворах хлоридов натрия, калия и других солей снижается [18]. Исходя из этих соображений, можно заключить, что с увеличением температуры системы происходит снижение концентрации соответствующих размеров кластеров.

Энергия активации уменьшения показателя преломления света в воде с увеличением температуры составляет $E_{эф}=105,2129$ Дж/моль = 0,1 кДж/моль. Эта величина сравнима с энергией «теплового кванта» kT , и поэтому можно полагать, что в этом случае происходит структурная перестройка по механизму II-типа, когда доминирует кооперативная динамика надмолекулярных структур воды. Термодинамика перестроек такого типа будет определяться кинетикой вращательно-трансляционных движений и переориентаций спин-изомеров молекул воды [19, 20].

Рис.1.Полулогарифмическая анаморфозазависимости показателя преломления света ($\lambda=670$ нм) в воде от температуры.

В процессе действия постоянного электрического поля напряженностью 2,8кВ/м, подключенного к электродам ячейки, происходит ориентация полярных молекул воды, что должно приводить к изменению структурной организации водной системы. Эти изменения регистрируются изменением показателя преломления (рис.2).

Рис.2.Кинетика изменения показателя преломления света длиной волны 670 нм в воде при действии постоянного электрического поля напряженностью 2,8кВ/м и 17°С.

Характерной особенностью кинетики изменения показателя преломления света в воде является установление динамического равновесия в системе после 30 минут нахождения воды в постоянном электрическом поле, а также сложная, с несколькими экстремумами, зависимость.

Сложный характер кинетической зависимости показателя преломления света в воде сохраняется и для более высоких температур (30,40,50,60°С) (рис.3)

Рис.3. Кинетика изменения показателя преломления света длиной волны 670 нм в воде при действии постоянного электрического поля напряженностью 2,8кВ/м: 1 - 17оС; 2 - 30 оС; 3 - 40 оС; 4 -50 оС; 5 - 60 оС.

При исследовании скорости процесса достижения динамического равновесия, принятого в пределах 20 мин, найдены константы, характеризующие этот процесс. Зависимость констант скорости этих процессов от температуры в полулогарифмических координатах представлены на рис.4.

Рис.4. Температурная зависимость скорости достижения динамического равновесия в показателе преломления света в водной системе.

Изменение в ходе исследуемой температурной зависимости происходит при 43,5°C, что можно интерпретировать как экстремальную точку для фазового перехода второго рода, соответствующего структурным изменениям в системе [22].

Эффективная энергия активации процесса увеличения показателя преломления света в воде до 43,8 °C составляет 16499,5 Дж/моль=16,5 кДж/моль. Согласно работе [10] эффективная энергия активации ($E_{эф}$) перестроек первого рассмотренного типа будет одного порядка с энергией водородной связи (E_H), составляющей в среднем ~18,9 кДж/моль. Близость полученного значения энергии активации к литературным данным свидетельствует об осуществлении перестройки структуры воды под действием постоянного электрического поля по механизму первого типа. Подтверждением этого факта является также близость эффективных энергий активации динамической вязкости, коэффициента самодиффузии и времени релаксации к найденному значению энергии активации изменения показателя преломления монохроматического света в воде при действии постоянного электрического поля в аналогичных температурных интервалах.

Выводы.

В работе показано, что в процессе действия температуры и постоянного электрического поля на воду происходит изменение структурной организации водной системы. Энергии активации и характерные температуры позволяют определить, что структурные преобразования при действии температуры имеют характер второго типа, предложенного в работе [22], а воздействие постоянного электрического поля инициирует структурную перестройку первого типа. Состояния динамического равновесия водная система при действии постоянного электрического поля система достигает в течение 20-30 мин. Скорость достижения такого равновесия увеличивается с увеличением температуры.

1. Курик М.В. О фрактальности питьевой воды ("живая вода") // Физика сознания и жизнь, космология и астрофизика. 2001, №3, 45-48.

2. Rodnikova M.N., Čumaevskij N.A. O prostranstvennoj setke vodorodnyh svâzej v židkostâh i rastvorah// Žurnal strukturnoj himii. 2006. T. 47. Priloženie.S.154-S161
 3. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. Приложение. С. 5-35.
 4. Huang S., Wikfeldt K.T., Tokushima T., et al. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions // PNAS, 2009. V.106. R.15214-15218; <http://www.biophys.ru/archive/h2o-00015.pdf>.
 5. Pettersson L. Water – Structure and origin of its anomalous properties. 2014. <http://agenda.albanova.se/conferenceDisplay.py?confId=4403>.
 6. Zaharov S.D. Orto/para spin-izomeriâ molekul H₂O kak vedušij faktor formirovaniâ v vode dvuh strukturnyh motivov. <http://www.biophys.ru/archive/h2o-00025.pdf>.
 7. Nilsson A., Pettersson L. G. M. Perspective on the structure of liquid water // Chem. Phys. 2011. V. 389. P. 1-34.
 8. Mallamace F., Branca C., Broccio M., et al. The anomalous behavior of the density of water in the range 30 K < T < 373 K // Proc Natl Acad Sci USA. 2007. V. 104. P. 18387-18391
 9. Shimkevich A., Shimkevich I. On water density fluctuations with helices of hydrogen bonds // Advances in Condensed Matter Physics. 2011, Article ID 871231; <http://dx.doi.org/10.1155/2011/871231>.
 10. Ёjzenberg D., Kaucman V. Struktura i svojstva vody. L.: Gidrometeoizdat, 1975.
 11. Holmanskij A.S. Kinetičeskij faktor êkstremaal'nosti temperaturnyh zavisimostej svojstv vody //Alternativnaâ ênergetika i êkologiâ – ISJAE. 2014. № 6. S. 66-74.
 12. Кидалов В.Н., Хадарцев А.А. Тезиография крови и биологических жидкостей / Под ред. А.А. Хадарцева. Тула: Тульский полиграфист, 2009. 244 с.
 13. Левицкий Е.Ф., Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Использование метода диэлектromетрии для оценки структуры питьевых и минеральных вод // Физиотерапевт. 2013. № 3. С. 3–8.
 14. Кочеткова Т.Д. Температурные зависимости спектров диэлектрической проницаемости воды и водных растворов спиртов в области релаксации: автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Томск, 2003. 126 с.
 15. Семихина Л.П. Низкочастотная диэлекометрия жидкостей в слабых вихревых электрических полях: автореф.дис.докт. физ.-мат.наук. Тюмень, 2006. 33 с.
 16. Киржниц Д. А., Общие свойства электромагнитных функций отклика, "УФН", 1987, т. 152, с. 399
 17. Лаптев Б.И.,Сидоренко Г.Н.,Горленко Н.П.,Саркисов Ю.С.,Антошкин Л.В. Оценка измеkнения структуры воды и водных растворов при внешних воздействиях.// Вестник Новых Медицинских Технологий. 2015 Т. 22, № 2 С. 88-96
 18. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. Влияние температуры на кластеры воды // Химия и технология воды. 2008. Т. 30, № 2. С. 150–158.
 19. Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. М., 1973.
 20. Захаров С.Д. Орто/пара спин-изомерия молекул H₂O как ведущий фактор формирования в воде двух структурных мотивов. <http://www.biophys.ru/archive/h2o-00025.pdf>.
 21. Холманский А.С. Энергии активации перестроек кластерных структур воды. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» № 21(185)2015. С.188-194
-