

**В.В. Гончарук¹, В.В. Таранов¹, А.Ю. Курлянцева¹,
А.В. Сыроешкин²**

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ВОДАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ДЕЙТЕРИЯ

¹Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев;

²Университет дружбы народов, г. Москва, Россия
lambit@ukr.net

По данным кинетики изменения температуры и лазерного светорассеяния на плотностных неоднородностях исследованы воды с различным содержанием дейтерия в зоне их фазового перехода. Установлено, что соотношение протий/дейтерий значительно влияет на процесс фазового перехода вода – лед – вода в неравновесных условиях (скорость изменения температуры – 2°C /мин): температура таянья льда легкой воды ($D/H=4,2$ ppt) составляет $-1,1 \pm 0,3$ °C против $0,0 \pm 0,3$ °C для высокоомной деионизированной воды ($D/H = 140$ ppt) и $3,8 \pm 0,3$ °C – для тяжелой. Определены особенности изменения фазового состояния воды на основе представлений о воде как коллоидной системе, содержащей дейтерий-стабилизированные гигантские гетерофазные кластеры.

Ключевые слова: кластеры, легкая вода, оптические неоднородности, оптическая плотность, температура, тяжелая вода, фазовый переход вода – лед – вода.

Введение. Вода, как и другие жидкости, способна легко переохлаждаться, поэтому, прежде чем произойдет превращение вода – лед, должно возникнуть явление нуклеации, т.е. между жидкостью и твердым телом должна образоваться межфазная граница. В этом случае замораживание индуцирует перенос молекул из жидкости к межфазной границе. Такую межфазную поверхность способна обеспечить инородная частица, которая может служить затравкой кристалла. Однако, даже при отсутствии примесей, для воды характерна кристаллизация. Это означает, что необходимая для возникновения кристаллизации

© В.В. Гончарук, В.В. Таранов, А.Ю. Курлянцева, А.В. Сыроешкин, 2015

межфазная поверхность обеспечивается образованием молекулярных кластеров [1].

Известно, что для воды характерна ярко выраженная способность к самоорганизации вследствие образования водородных связей [2, 3]. Первичными структурами могут являться димеры, тримеры, тетрамеры и другие, из которых в дальнейшем формируются пространственные структуры. В результате экспериментальных исследований в [4, 5] было установлено существование в объемной воде гигантских (по сравнению с нанометровыми кластерами) гетерофазных структур, названных гигантскими гетерофазными кластерами (ГГК) воды.

Гигантский водный кластер (как фрагмент объема воды с измененной структурой) следует рассматривать в качестве новой фазы, которая находится в контакте с фазой континуальной воды. На границе раздела фаз возникает поверхностный слой, окаймляющий более плотную фазу, и по своей структуре является переходной областью между двумя фазами [6].

В [7] исследована температурная зависимость кинематической вязкости, поверхностного натяжения и плотности воды с разным содержанием дейтерия. Представленные экспериментальные данные обеспечивают непосредственное доказательство того, что аномалии плотности, поверхностного натяжения и вязкости воды обусловлены переменной концентрацией дейтерия, который, в свою очередь, влияет на размерный спектр и количество кластеров воды.

В работе [8] показано влияние изотопного и химического составов водных растворов на размерные спектры и концентрацию ГГК воды. Так, количество водных кластеров зависит от содержания в воде дейтерия при повышенных его концентрациях и концентрациях ниже обычных. В [9] установлено влияние температуры в интервале 10 – 40°C на кластерную структуру воды. Показано, что общая концентрация кластеров снижается по мере повышения температуры водных образцов. Возобновление кластерной структуры происходит при снижении температуры водных образцов.

В [10] методом криоскопии определена температура замерзания легкой ($D/H = 4,2$ ppm), деионизированной ($D/H = 144,7$ ppm) и тяжелой ($D/H = 99,96$ абс. ат. %) вод. Установлено, что легкая вода замерзает при плюсовой температуре ($0,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$), деионизированная и тяжелая – соответственно при $0,1 \pm 0,1$ и $3,9 \pm 0,1^\circ\text{C}$ независимо от скорости

охлаждения, а процесс их замерзания начинается только в переохлажденном метастабильном состоянии.

Цель данной работы – продолжение исследований фазового перехода вода – лед – вода в водах с низким, средним и высоким содержанием дейтерия, дополнительно используя при этом метод дифракции лазерного излучения для регистрации оптической плотности и численности оптических неоднородностей водных образцов.

Методика эксперимента. Исследовали водные образцы, содержащие дейтерий при разных концентрациях. Воду, обедненную по содержанию дейтерия (протиевая вода, легкая вода) с $D/H = 4,2$, $^{18}O/^{16}O = 750$ ppm, получали методом вакуумной ректификации (ЗАО "Легкая вода", Россия). Деионизированную воду с $D/H = 144,7$, $^{18}O/^{16}O = 1966$ ppm получали очисткой дистиллированной воды обратным осмосом с последующим ионным обменом (ИКХХВ им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев). Электропроводность деионизированной воды – $0,15$ мкСм/см. Тяжелая вода с $D/H = 99,96$ абс. ат. %, $^{18}O/^{16}O = 981,5$ ‰ ("Merck KGaA", Германия). Согласно данным химического анализа [11] в исследуемых водных образцах отсутствуют инородные примеси.

Влияние соотношения протий/дейтерий на температуру фазового перехода, оптическую плотность, численность ГГК изучали в области температур фазового перехода воды в твердое состояние и обратно в жидкое. При проведении работ был использован модифицированный прибор Кластер-1Т [12, 13]. Для изменения температуры применяли элементы Пельтье, подключенные к источнику питания. Они позволяли изменять температуру исследуемой жидкой среды путем регулирования величины тока и изменения полярности.

Объем исследуемых образцов вод составлял 3 см³, длина оптического взаимодействия – 10 мм. Охлаждение вод осуществляли в герметично закрытых кварцевых кюветах. Температуру воды в кювете автоматически регистрировали с помощью электронного цифрового термометра, погрешность измерений которого не превышает $0,3^{\circ}C$. Программное обеспечение прибора Кластер-1Т позволяло регистрировать изменения как оптической плотности исследуемого образца, так и численности оптических неоднородностей. Совпадение по времени измерений температуры, плотности и численной регистрации оптических неоднородностей среды достигалось за счет синхронизации работы этого прибора и измерителя температуры. Воздействие дополнительных физических факторов на исследуемую среду исклю-

чалось вследствие помещения прибора Кластера-1Т в металлическую термокамеру.

Визуализация изображения лазерного излучения, прошедшего через исследуемую среду, на экране обеспечивала дополнительный контроль и фоторегистрацию процесса фазового перехода. Численную регистрацию оптических неоднородностей, а также регистрацию плотности в ходе замораживания и размораживания осуществляли за счет обработки дифракционной картины.

В качестве фона использовали гексан, отфильтрованный через 0,22 мкм фильтры фирмы "Millipore". Все препараты воды и водных растворов фильтровали через те же фильтры в течение трех часов до начала экспериментов.

Результаты и их обсуждение. Начальную температуру в кювете с изучаемой средой устанавливали на уровне 8 – 10°C. Регистрацию изменений значений оптической плотности и численности неоднородностей исследуемого образца проводили при снижении температуры со скоростью 2°C/мин. Автоматическая регистрация температуры позволила экспериментально обнаружить процесс фазового перехода за время не более 10 с. Лавинный процесс повышения температуры и оптической плотности исследуемых образцов после их переохлаждения показан на рис. 1, а – в, температурные характеристики фазового перехода представлены в таблице.

После достижения резкого изменения плотности воды (фазового перехода из жидкого в твердое состояние) полярность на элементах Пельтье переключали для последующего нагрева кюветы с водой и перехода из твердого в жидкое состояние. На рис. 1, а – в начало нагрева исследуемых образцов обозначено стрелками. Регистрация резкого повышения температуры необходима для контроля точки кристаллизации, т.е. завершения процесса льдообразования, или фазового перехода вода – лед. Значение температуры переохлаждения, в свою очередь, зависело от скорости охлаждения водной среды, что хорошо воспроизводилось при замораживании водных образцов в криостате Julabo 300. Следует отметить, что для тяжелой воды фазовый переход происходил значительно быстрее, так как переохлаждение заканчивалось уже при 0,8°C, а затем наблюдалось повышение температуры к температуре таяния льда, составляющей 3,8°C.

При сравнении численности ГГК двух крайних по содержанию дейтерия вод – легкой и тяжелой установлено, что образование кластерных структур в количественном составе значительно больше в

тяжелой воде по сравнению с легкой, что особенно проявляется на стадии, предшествующей фазовому переходу (рис. 2).

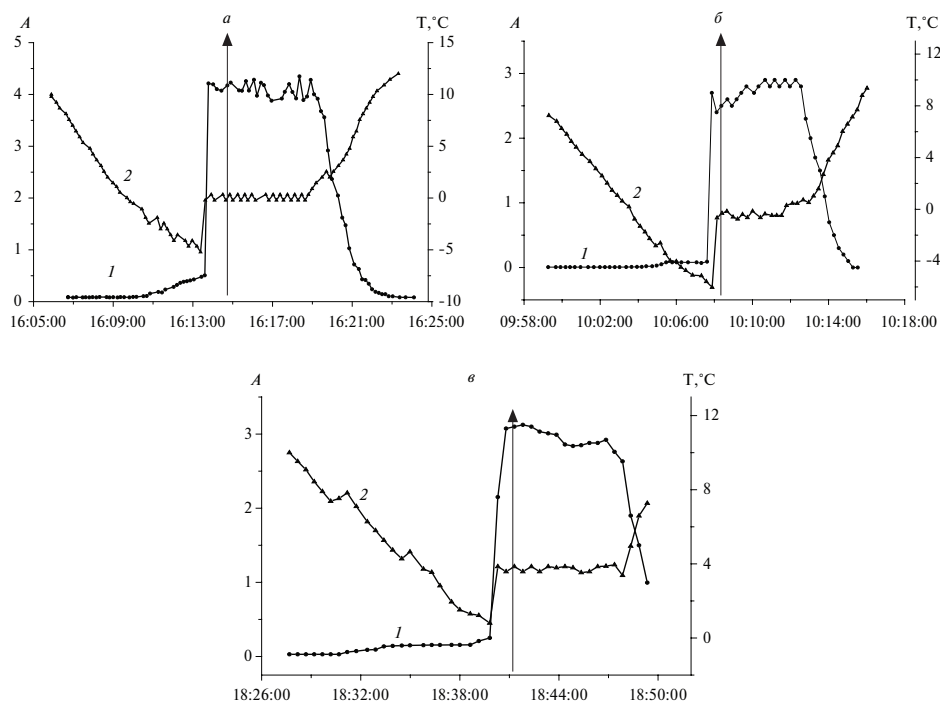


Рис. 1. График изменения оптической плотности (1) и температуры (2) при фазовом переходе для деионизированной (а), легкой (б) и тяжелой (в) вод.

Характеристики фазового перехода вода – лед для вод с разным содержанием дейтерия

Концентрация дейтерия в воде	Температура, °C	
	фазового перехода жидкость – лед	максимального переохлаждения
D/H=4,2 ppm (легкая вода)	$-1,1 \pm 0,3$	$-5,2 \pm 0,7$
D/H=140 ppm (деионизированная вода)	$0,0 \pm 0,3$	$-6,2 \pm 0,6$
[D ₂ O] = 99,99 % (тяжелая вода)	$3,8 \pm 0,3$	$0,8 \pm 1,2$

Наличие различных по размерам популяций ГТК обусловлено участием в их формировании различных частиц – H⁺, OH⁻, изотопов

кислорода, гидратированного электрона, изотопов водорода. Различные комбинации перечисленных атомов и ионов влияют на структуру молекулярных кластеров воды, что, в свою очередь, приводит к образованию ГГК различных размеров и с разными релаксационными свойствами. Характеристики дисперсности воды зависят от концентрации дейтерия, так как он вызывает изотопные эффекты кинетического характера, а также геометрические изменения в структуре нанокластеров воды из-за искажения водородных связей. Эффект диспергирования ГГК выражен для тяжелой воды наиболее сильно.

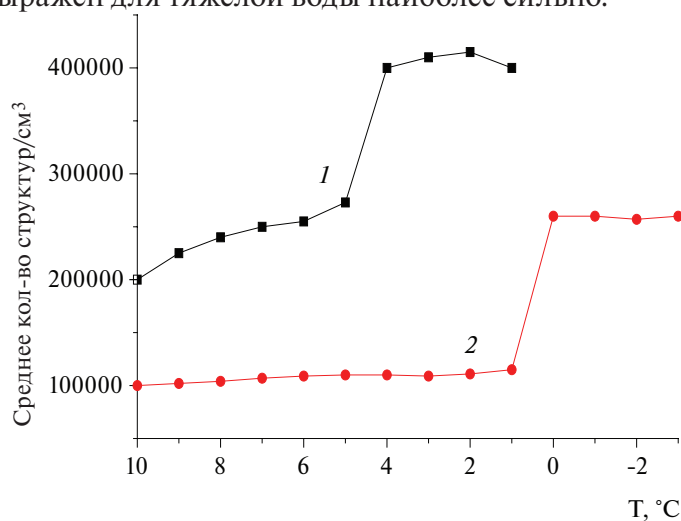


Рис. 2. Количественное изменение ГГК в режиме фазового перехода для тяжелой (1) и легкой (2) вод.

В [14] дейтерий-зависимая стабилизация ГГК воды подтверждена при сравнении легкой и деионизированной вод по времени спин-спиновой релаксации протона (соответственно $0,35 \pm 0,02$ и $2,0 \pm 0,1$ с). Столь сильное уменьшение времени спин-спиновой релаксации означает резкое снижение степени свободы в легкой воде. Действительно, удаление ГГК как отдельной фазы в жидкости приводит к получению континуальной воды, известной только как модель [15 – 17]. К тому же удаление дейтерия приводит к устранению геометрических эффектов в сетке водородных связей.

Выводы. Таким образом, создание условий фазового перехода для вод с различным содержанием дейтерия свидетельствует о влиянии соотношения протий/дейтерий в воде на процесс неравновесного фазового перехода вода – лед – вода.

Регистрация оптической плотности исследуемых сред посредством малоуглового лазерного рассеивания и одновременная автоматическая регистрация температуры экспериментально подтвердили переохлаждение вод с последующим резким переходом их температуры в область известной ранее температуры плавления льда. Использование особенностей оптического метода регистрации позволило уточнить температуру замерзания воды, обедненной по дейтерию.

Регистрация численности ГГК указывает на разницу структурных свойств вод с различным содержанием дейтерия, что, в свою очередь, может быть объяснением неодинакового поведения исследуемых вод в условиях фазового перехода.

Резюме. За даними кінетики зміни температури та лазерного світлорозсіювання на густинних неоднорідностях досліджені води з різним вмістом дейтерію у зоні їх фазового переходу. Встановлено, що співвідношення протій/дейтерій значно впливає на процес фазового переходу вода – лід – вода у нерівноважних умовах (швидкість зміни температури – $2^{\circ}\text{C}/\text{хв}$): температура плавлення льоду легкої води ($\text{D}/\text{H}=4,2$ ppm) складає $-1,1 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ проти $0,0 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ для високоомної деіонізованої води ($\text{D}/\text{H}=140$ ppm) і $3,8 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ для важкої води. Визначено особливості зміни фазового стану води на основі уявлень про воду як колоїдну систему, що містить дейтерій-стабілізовані гігантські (субміліметрові) гетерофазні кластери.

V.V. Goncharuk, V.V. Taranov, A.Yu. Kurliantseva, A.V. Syroyeshkin

PHASE TRANSITION IN WATERS WITH DIFFERENT CONTENT OF DEUTERIUM

Summary

According to kinetics of temperature and laser light scattering changes on the density inhomogeneities are investigated water with different content of deuterium in the area of the phase transition. It was found that the ratio of protium/deuterium significantly affects on the process of the phase transition water – ice –water under nonequilibrium conditions (temperature change rate – $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$): the freezing point of depleted deuterium water ($\text{D}/\text{H}=4,2$ ppm) is $-1,1 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ against $0,0 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ for deionized water ($\text{D}/\text{H}=140$ ppm) and

$3,8 \pm 0,3$ °C for heavy water. It was shown the features of changes in water phase state on the basis of representations of water as a colloidal system containing deuterium-stabilized giant heterophase clusters.

Список использованной литературы

- [1] Франкс Ф. Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C. – К.: Наук. думка, 1985. – 338 с.
- [2] Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Тытик Д.Л. // Рос. хим. журн. – 2001. – XLV, № 3. – С. 31–37.
- [3] Chen B., Ivanov I., Klein M.L., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. – 2003. – 91, N 21. – P. 215503.
- [4] Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. // Рос. хим. журн. – 2004. – XLVIII, № 2. – С. 125–135.
- [5] Goncharuk V.V., Smirnov V.N., Syroyeshkin A.V., Malyarenko V.V. // J. Water Chem. and Technol. – 2007. – 29, N 1. – P. 1–8.
- [6] Орехова Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. – К., 2012. – 139 с.
- [7] Goncharuk V.V., Kavitskaya A.A., Romanyukina I.Yu., Loboda O.A. // Chem. Central J. – 2013. – 7, N 1. – P. 103–108.
- [8] Сыроешкин А.В., Смирнов А.Н., Гончарук В.В., Успенская Е.В. и др. // Электрон. науч. журн. "Исследовано в России". – 2006. – С. 843–854.
- [9] Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. // Укр. хим. журн. – 2009. – 75, № 6. – С. 80–85.
- [10] Гончарук В.В., Орехова Е.А., Скильская М.Д., Кавицкая А.А. // Химия и технология воды. – 2015. – 37, № 3. – С. 197–206.
- [11] Goncharuk V., Lapshin B., Burdeinaya T. et al. // J. Water Chem. and Technol. – 2011. – 33, N1. – P. 8–13.
- [12] Пат. 97578 Україна, МКП G01N 15/02 (2006.01) G01N 21/01 (2006.01) / В.В. Таранов, А.Ю. Курлянцева. – Опубл. 25.03.2015, Бюл. № 6.
- [13] Гончарук В.В., Самсоны-Тодоров А.О., Таранов В.В., Лесников Е.В., Чистюнин В.Ф., Орехова Е.А., Сыроешкин А.В. // Электроника и связь. – 2010. – №2. – С. 161–166.
- [14] Успенская Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. – М., 2007. – 157 с.
- [15] Саркисов Г.Н. // Успехи физ. наук. – 2006. – 176, № 8. – С. 833–845.
- [16] Bernal J.D., Fowler R.H. // J. Chem. Phys. – 1933. – 1. – P. 515–548.
- [17] Pople J.A. // Proc. Royal Soc., A. – 1951. – 205, N 1081. – P. 163–178.

Поступила в редакцию 21.05.2015 г.