

PACS numbers: 07.60.Pb, 47.55.D-, 61.20.Ja, 61.20.Qg, 82.70.Dd, 83.80.Hj, 83.80.Ei

## **Квазистабильные кластеры нанопузырьков растворённого газа в воде и водных растворах электролитов**

Н. Ф. Бункин, А. В. Шкирин, В. А. Козлов, А. В. Старосветский,  
П. С. Игнатъев\*

*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова, 38,  
199991 Москва, Российская Федерация*  
*\*ООО «Лаборатории АМФОРА»,  
ул. 5-ая Магистральная, 11, офис 18,  
123007 Москва, Российская Федерация*

Совместные эксперименты по лазерной модуляционно-интерференционной фазовой микроскопии и по рассеянию лазерного излучения показали присутствие макроскопических частиц в водных средах, очищенных от твердотельных примесей. Экспериментальные данные, полученные для дистиллированной воды и водных растворов NaCl, позволяют интерпретировать эти частицы как кластеры воздушных наносфер.

Спільні експерименти з лазерної модуляційно-інтерференційної фазової мікроскопії та з розсіяння лазерного випромінення показали присутність макроскопічних частинок у водних середовищах, очищених від твердотільних домішок. Експериментальні дані, одержані для дистильованої води та водних розчинів NaCl, дозволяють інтерпретувати ці частинки як кластери повітряних наносфер.

Experiments combining modulation–interference phase microscopy and laser scatterometry show the presence of macroscopic particles in aqueous media, which are free of solid impurities. The experimental data obtained for distilled water and NaCl–aqueous solutions allow interpreting these particles as clusters of air nanospheres.

**Ключевые слова:** водные растворы, структура растворенных газов, кластеры наночастиц, рассеяние света.

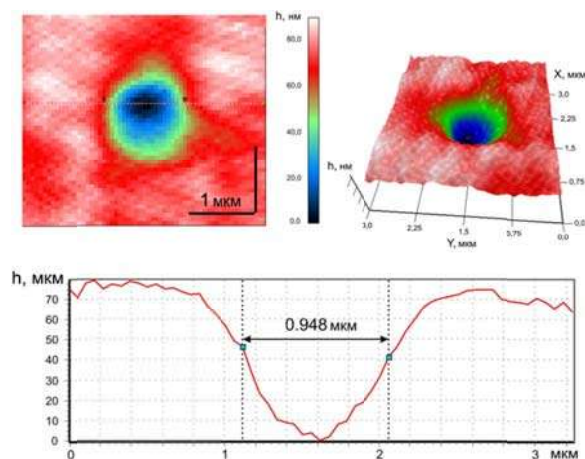
*(Получено 18 октября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В ряде ранее опубликованных работ было показано, что любая жидкость, насыщенная растворенным газом и содержащая ионный компонент, неустойчива по отношению к спонтанному образованию сферических полостей нанометрового масштаба — бабстонов [1–4]. Бабстоны (*bubbles stabilized by ions*) — стабильные газовые нанопузыри; их стабильность обусловлена адсорбцией на их поверхности ионов одного знака. В работе [2] была решена задача о кулоновской экранировке заряженного бабстона в водном растворе электролита; эти составные частицы представляют собой заряженные газовые ядра, окруженные облаком противоионов разной (но фиксированной) толщины. Показано, что эти составные частицы не являются электронейтральными, но могут иметь как положительный, так и отрицательный электрический заряд. Поэтому они коагулируют друг с другом в притягивающем кулоновском поле с образованием бабстонных кластеров. Согласно развитой в работе [2] модели, характерный радиус бабстонного кластера составляет порядка 0,5 мкм, и кластер включает в себя порядка  $10^2$  отдельных бабстонов.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ ПО МОДУЛЯЦИОННОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСКОПИИ

Принцип действия лазерного модуляционного интерференционного микроскопа достаточно подробно описан в работе [1]. Основное преимущество такого микроскопа заключается в том, что он позволяет не



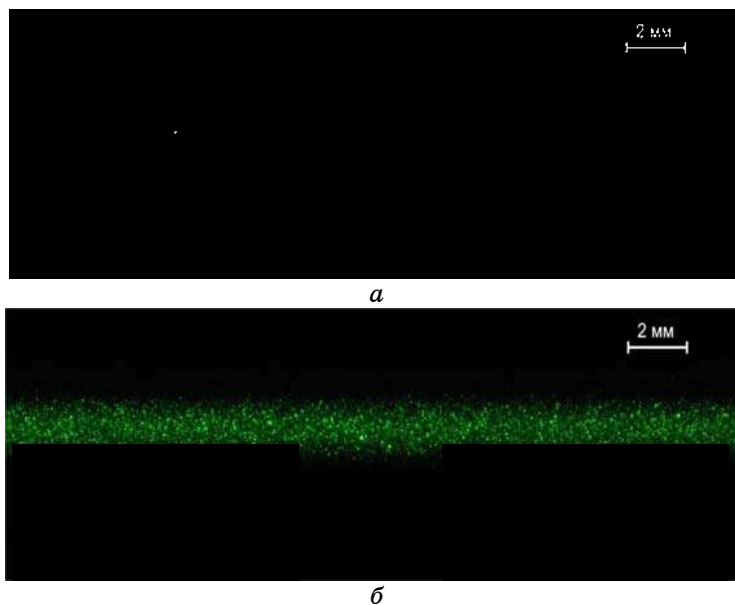
**Рис. 1.** Распределение фазового сдвига на макроскопической частице малой оптической плотности в единицах оптической толщины  $h$ . На нижнем графике изображен одномерный профиль  $h$ .

только обнаруживать объекты микроскопического масштаба, но и оценивать оптическую плотность (показатель преломления) таких объектов. В данном эксперименте было получено, что в тонком (10–20 мкм) слое дистиллированной воды присутствуют частицы микронного масштаба с оптической плотностью меньше оптической плотности самой воды (рис. 1), которые можно считать квазистабильными, т.к. они сохраняют свою форму все время наблюдения (десятки минут).

На рисунке 1 показано распределение фазового сдвига на макрочастице малой оптической плотности (в единицах оптической толщины). С увеличением содержания в водном образце растворенных ионов концентрация этих частиц растет. Измерения электрокинетических характеристик наблюдаемых микронных частиц указывают, что данные частицы имеют отрицательный заряд [1].

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ИЗМЕРЕНИЮ УГЛОВЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ МАТРИЦЫ РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Измерение элементов матрицы рассеяния света как функций угла рассеяния является эффективным методом анализа внутренней структуры рассеивающих объектов. В данном случае речь идет о матрице Мюллера, которая связывает между собой состояния поля-



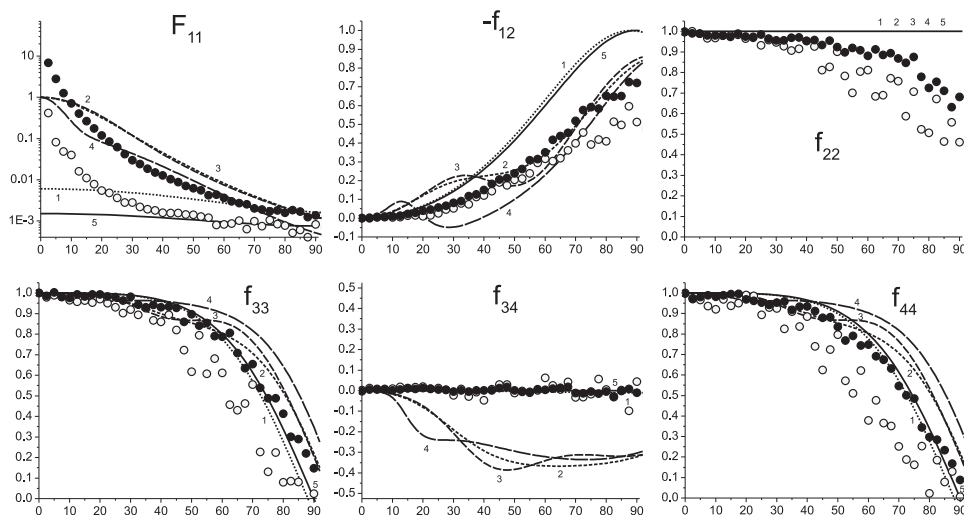
**Рис. 2.** Трек лазерного луча на длине волны 532 нм в очищенной от твердотельных примесей образцах водных сред. (а) — дистиллированная вода; (б) — вода с концентрацией NaCl 0,8 М.

ризации света, заданные векторами Стокса, до и после рассеяния на частицах исследуемой среды. Угловые зависимости элементов матрицы рассеяния света оказываются весьма чувствительными к форме рассеивателей и их распределению по размерам [5, 6].

С помощью лазерного гониометрического Мюллер-поляриметра, схема которого подробно рассмотрена в [1], были исследованы объемные образцы воды и водных растворов NaCl. Измеренные характеристики рассеяния света, выраженные в виде угловых зависимостей элементов матрицы Мюллера, показали, что в этих образцах, действительно, находятся частицы микронного масштаба. На рисунке 2 приведены фотографии трека лазерного луча на длине волны  $\lambda = 532$  нм в дистиллированной воде (а) и водном 0,8 М растворе NaCl (б).

Для этих образцов были измерены элементы матрицы рассеяния света с длиной волны  $\lambda = 532$  нм  $F_{ij}$  ( $F_{11}$  — индикатриса рассеяния,  $f_{ij} = F_{ij}/F_{11}$ ) как функции угла рассеяния (рис. 3, 4): пустые кружки — дистиллированная вода, сплошные кружки — водный 0,8 М раствор NaCl).

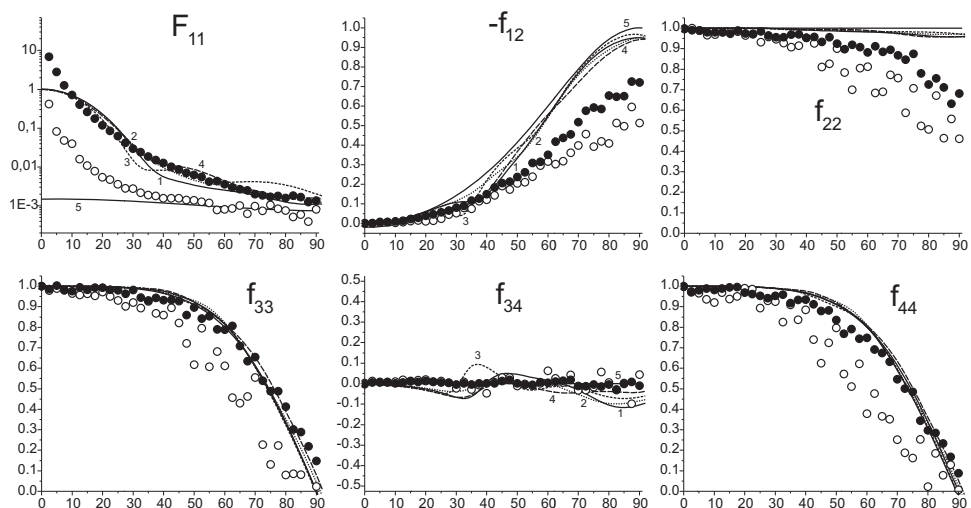
Анализ этих угловых зависимостей показал, что они не соответствуют монолитным воздушным сферам (рис. 3), а могут быть лучше всего аппроксимированы кластерами, состоящими из полидисперсных воздушных наносфер (рис. 4). С помощью программы, в которой



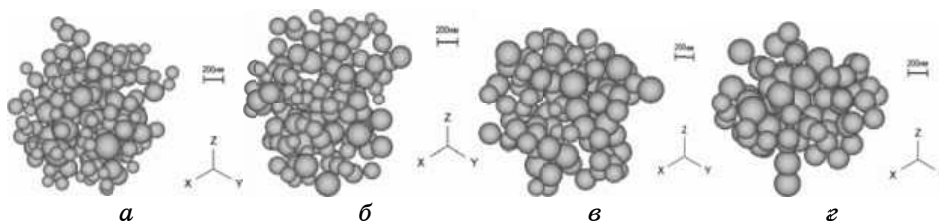
**Рис. 3.** Элементы матрицы рассеяния как функции угла рассеяния. Экспериментальные данные: пустые кружки — дистиллированная вода; черные кружки — водный раствор NaCl с концентрацией 0,8 М. Теоретические кривые — монолитные сферы с параметрами распределения по размерам: (1) —  $r_{\text{eff}} = 0,1$  мкм,  $v_{\text{eff}} = 0,01$ ; (2) —  $r_{\text{eff}} = 0,5$  мкм,  $v_{\text{eff}} = 0,1$ ; (3) —  $r_{\text{eff}} = 0,51$  мкм,  $v_{\text{eff}} = 0,044$ ; (4) —  $r_{\text{eff}} = 1,0$  мкм,  $v_{\text{eff}} = 0,1$ , (5) — рэлеевские частицы ( $r \ll \lambda$ ).

реализована разработанная в [7] модель рассеяния электромагнитных волн на кластерах сферических частиц, на рис. 4 построены численные теоретические кривые для сгенерированных на компьютере стохастических моделей кластеров, образованных по баллистическому механизму агрегации, со следующими параметрами логнормального распределения мономерных сфер по размерам:

(1) —  $r_{\text{eff}} = 70$  нм,  $\nu_{\text{eff}} = 0,04$ ,  $N = 210$ ; (2) —  $r_{\text{eff}} = 80$  нм,  $\nu_{\text{eff}} = 0,03$ ,



**Рис. 4.** Элементы матрицы рассеяния как функции угла рассеяния. Экспериментальные данные: пустые кружки — дистиллированная вода; черные кружки — водный раствор NaCl с концентрацией 0,8 М. Теоретические кривые — кластеры наносфер с параметрами распределения мономеров по размерам: (1) —  $r_{\text{eff}} = 70$  нм,  $\nu_{\text{eff}} = 0,04$ ,  $N = 210$ ; (2) —  $r_{\text{eff}} = 80$  нм,  $\nu_{\text{eff}} = 0,03$ ,  $N = 160$ ; (3) —  $r_{\text{eff}} = 90$  нм,  $\nu_{\text{eff}} = 0,02$ ,  $N = 120$ ; (4) —  $r_{\text{eff}} = 100$  нм,  $\nu_{\text{eff}} = 0,01$ ,  $N = 80$ ; (5) — рэлеевские частицы ( $r \ll \lambda$ ).



**Рис. 5.** Компьютерные модели случайных реализаций бабстонных кластеров, имеющих логнормальные распределения мономеров по размерам с параметрами: (а) —  $r_{\text{eff}} = 70$  нм,  $\nu_{\text{eff}} = 0,04$ ,  $N = 200$ ; (б) —  $r_{\text{eff}} = 80$  нм,  $\nu_{\text{eff}} = 0,03$ ,  $N = 160$ ; (в) —  $r_{\text{eff}} = 90$  нм,  $\nu_{\text{eff}} = 0,02$ ,  $N = 120$ ; (г) —  $r_{\text{eff}} = 100$  нм,  $\nu_{\text{eff}} = 0,01$ ,  $N = 80$ .

$N = 160$ ; (3) —  $r_{\text{eff}} = 90$  нм,  $\nu_{\text{eff}} = 0,02$ ,  $N = 120$ ; (4) —  $r_{\text{eff}} = 100$  нм,  $\nu_{\text{eff}} = 0,01$ ,  $N = 80$ . Здесь  $r_{\text{eff}}$  — эффективный радиус;  $\nu_{\text{eff}}$  — относительная эффективная ширина распределения;  $N$  — число сфер в кластере.

Кривые (1)–(4) получены как средние по поворотам соответствующих кластеров в плоскости рассеяния. Кривые (5) соответствуют рэлеевским частицам ( $r \ll \lambda$ ). На рисунке 5,  $a$ – $г$  изображены компьютерные модели случайных реализаций бабстонных кластеров с параметрами соответствующими кривым (1)–(4) на рис. 4.

Подобранные модели кластеров имеют характерный радиус  $\cong 0,5$  мкм и фрактальную размерность в пределах 2,5–2,8. Исходя из среднего значения сечения рассеяния данных кластеров, была оценена их концентрация в дистиллированной воде  $\cong 10^3$  см<sup>-3</sup>, в водном 0,8 М растворе NaCl  $\cong 2 \cdot 10^6$  см<sup>-3</sup>.

#### 4. ВЫВОДЫ

Данные фазовой микроскопии показывают, что в очищенных от твердотельных примесей образцах водных растворов NaCl, присутствуют газовые частицы микронного масштаба. Однако измеренные угловые зависимости матрицы рассеяния в данных образцах лучше всего могут быть аппроксимированы не монолитными сферами, а ансамблем кластеров с характерным радиусом порядка 1 мкм, образованным воздушными нанопузырями, имеющими логнормальные распределения по радиусам с эффективными значениями в интервале  $70 \leq r_{\text{eff}} \leq 100$  нм.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Бункин, П. С. Игнатъев, К. В. Индукаев, Н. В. Суязов, А. В. Шкирин, *ЖЭТФ*, **135**, № 5: 917 (2009).
2. Н. Ф. Бункин, Ф. В. Бункин, *ЖЭТФ*, **123**: 828 (2003).
3. Н. Ф. Бункин, Ф. В. Бункин, *ЖЭТФ*, **100**: 512 (1992).
4. N. F. Bunkin, B. W. Ninham, V. A. Babenko, N. V. Suyazov, and A. A. Sychev, *J. Phys. Chem. B*, **114**: 7743 (2010).
5. H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (New York: Dover: 1981).
6. M. I. Mishchenko, L. D. Travis, and A. A. Lacis, *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles* (Cambridge: Cambridge University Press: 2002).
7. Y.-L. Xu and R. T. Wang, *Phys. Rev. E*, **58**, No. 3: 3931 (1998).