

03;12

Спектр он-валентных колебаний воды в „парящем“ водном мостике

© В.Б. Ошурко,² А.А. Ропяной,¹ А.Н. Федоров,¹ М.В. Федосов,¹ Н.А. Шелаева¹

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“
115409 Москва, Россия

² Московский технологический университет „Станкин“
127994 Москва, Россия
e-mail: ball_lightning@mail.ru

(Поступило в Редакцию 5 сентября 2011 г.)

Экспериментально исследовано аксиальное (по сечению) распределение спектров ОН-валентной полосы воды в водном мостике методом рамановского (комбинационного) рассеяния света. Оказалось, что аксиальная структура мостика неоднородна: в центре мостика находится сердцевина, содержащая больше воды „льдоподобной“ структуры и, предположительно, больше ионов H^+ , в то время как наружный слой, вероятно, составляет вода содержащая больше ионов OH^- .

Введение

Вода, как известно, обладает рядом аномальных физических свойств [1,2], которые в настоящее время имеют множество объяснений. В последнее время к числу таких свойств добавился ряд эффектов [3,4,5], которые наблюдаются в условиях образования так называемого парящего водного мостика. Такой мостик представляет собой устойчивую водную „нить“ или цилиндр диаметром несколько миллиметров и длиной до нескольких сантиметров, образующиеся между двумя сосудами, в каждый из которых погружен электрод под своим потенциалом. Требуемая разность потенциалов между электродами обычно составляет несколько киловольт (для дистиллированной воды).

Сам по себе факт образования водного мостика известен еще с конца XIX в., более того, это явление не уникально для воды: схожие, хотя и меньших размеров, мостики образуются и в других полярных жидкостях. Тем не менее именно в водном мостике недавно замечен целый ряд свойств, которые отсутствуют в мостиках других жидкостей и пока трудно объяснимы. Так, во-первых, внутри водного мостика происходит перенос жидкости в обоих направлениях [5]. Во-вторых, плотность воды у краев сосудов и в центре мостика различается на 7% [5]. В третьих, электростатический заряд на стеклянной палочке, поднесенной к перетяжке мостика, вызывает изгиб в сторону стеклянной палочки и образование арки, но в то же время часть жидкости отталкивается от палочки [5]. При добавлении каких-либо растворов, содержащих ионы, образование мостика носит нестабильный характер или он не образуется вовсе. Так, при добавлении электролитов ($NaCl$, $NaOH$, NH_4Cl) было экспериментально выяснено, что максимальная длина мостика уменьшается, однако добавление Al_2O_3 мало влияло на длину мостика [6]. Это можно объяснить тем фактом, что Al_2O_3 слабо диссоциирует на ионы, которые, в свою очередь, и являются причиной разрушения мостика.

Априори можно сделать предположение, что могут существовать два коаксиальных потока разноименных зарядов. Очевидно, что определенную новую информацию, полезную для объяснения этих явлений, может дать спектральный анализ ОН валентной полосы в мостике.

Рамановский спектр водного мостика регистрировался в работе [7]. Как оказалось, в спектре мостика наблюдается значительное уширение ОН-валентной полосы. Главным образом, за счет увеличения интенсивности сигнала как в красном, так и синем крыле полосы. Заметим, что амплитуды увеличения сигнала сравнимы с амплитудой самой ОН-полосы и, следовательно, количество ОН-осцилляторов, дающих такой сигнал, не может быть малым; в то же время никаких новых веществ в растворы добавлено не было. Отсюда можно предположить, что это увеличение обусловлено образованием неких структур воды, связанных с ионами H^+ и OH^- , неизбежно образующихся на электродах даже в дистиллированной воде.

Целью настоящей работы была экспериментальная проверка этой гипотезы путем сопоставления изменений в рамановских спектрах ОН-полосы воды в присутствии ионов H^+ и OH^- и измерений в ОН-спектрах водного мостика (по сравнению с водой). Кроме того, имеющаяся установка позволила зарегистрировать сигналы рамановского рассеяния отдельно от „сердцевины“ и от „оболочки“ водного мостика. Полученные данные дают новую информацию о структуре водного мостика.

Экспериментальная установка

Для проведения эксперимента была создана специальная установка, состоящая из рамановского спектрометра с пространственно-временным разрешением (рис. 1). Спектрометр создан на базе лазера ЛТИ-709, работающего в непрерывном режиме на длине волны 532 nm, мощностью 0.3 W. Излучение лазера направляется в призму и затем через фокусирующую линзу на исследуемый образец. Далее, рассеянное излуче-

ние проходило через сфероцилиндрический конденсатор и фильтр ОС12 и попадало в монохроматор (с дифракционной решеткой 1200 штрихов на мм). С помощью конденсатора в плоскости щели монохроматора формировалось изображение пятна рассеянного излучения от мостика, сфокусированное в горизонтальной плоскости, но расфокусированное в вертикальной. На выходе монохроматора отсутствовала щель и выходное изображение представляло собой картину, в которой по горизонтальной координате „отложена“ длина волны излучения, по вертикальной — „точка испускания“ на мостике (рис. 2). Из монохроматора изображение попадало в каскад из двух электронно-оптических преобразователей (ЭОП), расположенных последовательно. Получившийся усиленный сигнал регистрировался циф-

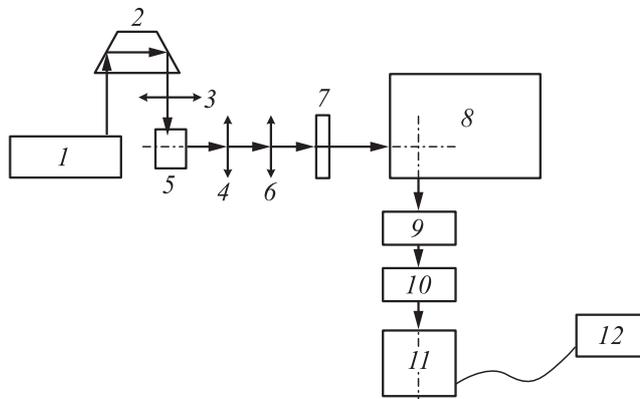


Рис. 1. Схема рамановского спектрометра: 1 — лазер ЛТИ-709, 2 — призма, 3, 4 — сферические линзы, 5 — исследуемый объект (водный мостик), 6 — цилиндрическая линза, 7 — фильтр ОС 12, 8 — монохроматор, 9, 10 — электронно-оптические преобразователи, 11 — цифровая фотокамера, 12 — компьютер.

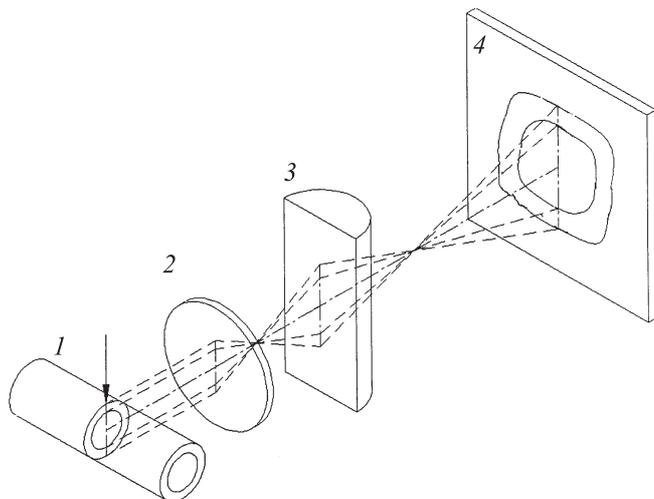


Рис. 2. Схема формирования изображения на входной щели монохроматора: 1 — водный мостик, 2, 3 — сфероцилиндрический конденсатор, 4 — экран (изображение в плоскости входной щели).

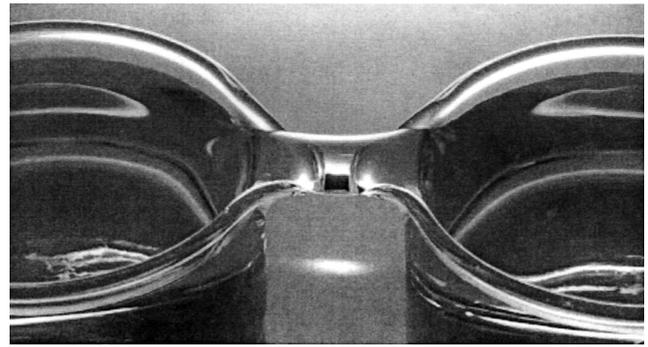


Рис. 3. Водный мостик.

ровой фотокамерой и через специальный блок управления поступал на компьютер. В результате установка позволяла регистрировать спектр рамановского рассеяния (по горизонтальной координате изображения — рамановская частота) а в фиксированной (по высоте) точке объекта (вертикальная координата изображения). Такой режим работы установки не давал возможности получить высокое спектральное разрешение (что видно из представленных ниже спектров), но вполне позволял получить разрешение, достаточное для поставленной задачи. Установка для получения мостика состояла из блока питания (5–30 кВ) и двух электродов, расположенных в сосудах с водой. Образующийся мостик показан на рис. 3.

Целью настоящей работы, как указывалось, является получение рамановского спектра воды отдельно для „сердцевинки“ и отдельно для „оболочки“. В ходе эксперимента луч лазера, проходящий вертикальной вниз через мостик, давал сигнал рассеяния в верхней и нижней частях изображения преимущественно от „оболочки“, тогда как в средней (по высоте) части изображения присутствовал сигнал как „оболочки“, так и „сердцевинки“ мостика. Это позволило путем простых процедур выделить сигналы обеих областей мостика.

В работе использовались дистиллированная вода двойной дистилляции и растворы солей (ч.д.а.) на ее основе.

Результаты и обсуждение

Вначале следует выяснить, как конкретно в данной установке проявляет себя вода, связанная с ионами H^+ , и как — OH^- (в основном изменения в спектрах при этом, как известно, обусловлены формированием гидратных оболочек ионов). Для этого можно сравнить спектры растворов NaOH, HCl и NaCl. Тогда, если выделить вклад в сигнал воды, связанной с ионами Na^+ и Cl^- , разностные спектры могут выявить характерные особенности, связанные именно с ионами H^+ и OH^- .

На рис. 4 представлены рамановские спектры полосы OH-валентных колебаний воды и водных растворов NaOH, NaCl, HCl в концентрации 0.25%. Как можно

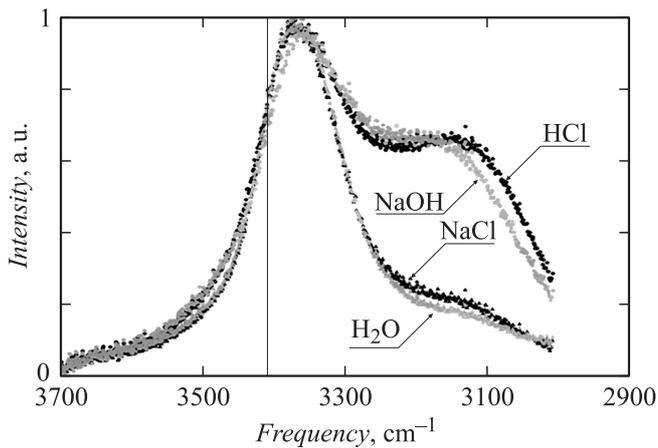


Рис. 4. Спектры воды и водных растворов с концентрацией 0.25%.

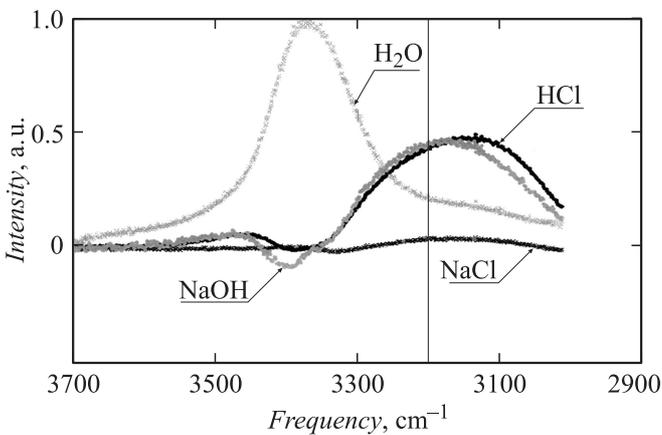


Рис. 5. Разностные спектры растворов и дистиллированной воды.

видеть, два из них, H_2) и раствора NaCl довольно близки, хотя в низкочастотном крыле сигнал NaCl несколько выше (на $\sim 10\%$). В растворах NaOH и HCl появляется интенсивная полоса в высокочастотном крыле спектра ($\sim 3150\text{ cm}^{-1}$), однако максимум раствора HCl находится на 50 cm^{-1} правее. При этом в низкочастотной области обе кривые совпадают, но оказываются выше кривой спектры воды.

Ясно, что сами ионы, не имеющие колебательных степеней свободы (за исключением OH^-), не проявляются в КР-спектрах. Тем не менее, как видно из рис. 4, спектры различаются между собой. Естественно предположить, что эта разница обусловлена в основном различием в структуре воды в гидратных оболочках вокруг ионов и окружающей воды.

На рис. 5 представлены разностные спектры растворов соли, щелочи и кислоты (за вычетом спектра чистой воды). Хорошо видно, что разностный спектр раствора NaCl менее интенсивен, чем спектры растворов щелочи и кислоты. Таким образом, можно полагать, что ионы Na и Cl в рамановском спектре относительно

мало изменяют его вид по сравнению с ионами H^+ и OH^- . Кроме того, как видно из рис. 5, существует принципиальная возможность различить сигнал (спектр) воды при H^+ и OH^- . На рис. 6 явно виден сдвиг между максимумами спектров H^+ и OH^- -ионов.

Согласно [8], полученные сигналы в высокочастотной части спектра могут определяться антисимметричными колебаниями OH молекул воды, характерными для клатратных гидратов, а в низкочастотной части могут определяться и более сложными структурами, например неплоскими циклами из молекул воды и т.п., входящими в гидратную оболочку иона и ее окружение. Заметим, что спектральная полоса в области $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ характерна для льда. Поэтому такие изменения в спектрах можно назвать „льдоподобными“.

На рис. 7 приведен спектр воды в „мостике“, усредненный по вертикальной координате изображения. Как можно видеть, результат оказывается аналогичным, полученному в работе [7].

Разностные рамановские спектры, отвечающие сердцевине+оболочке и только оболочке мостика, представлены на рис. 8. Как можно видеть, сигнал оболочки

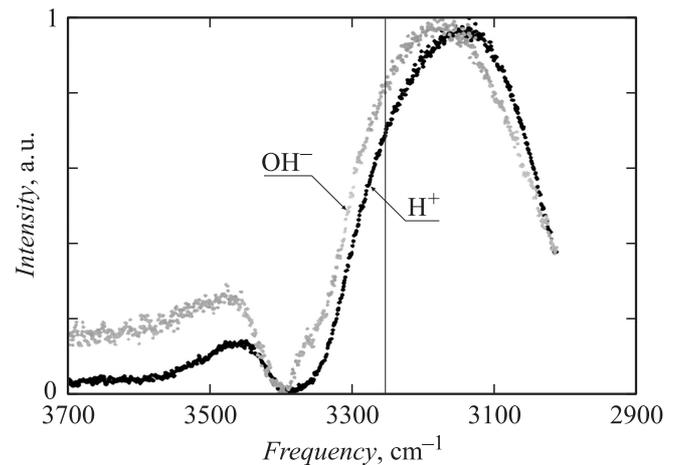


Рис. 6. Графики вклада H^+ и OH^- в спектры.

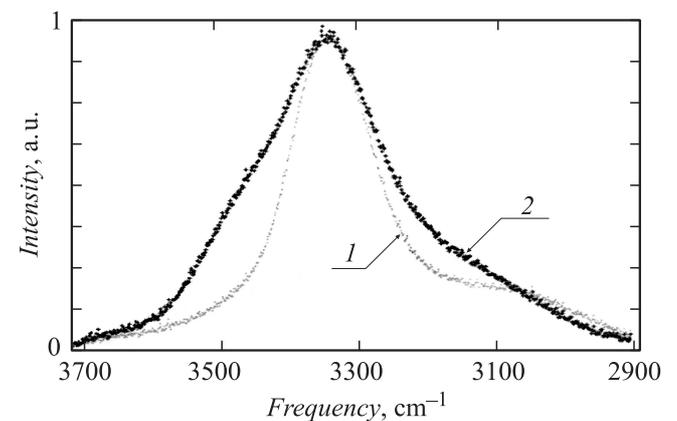


Рис. 7. Усредненный (по вертикали) спектр воды в мостике и в кювете. 1 — кювета, 2 — мостик.

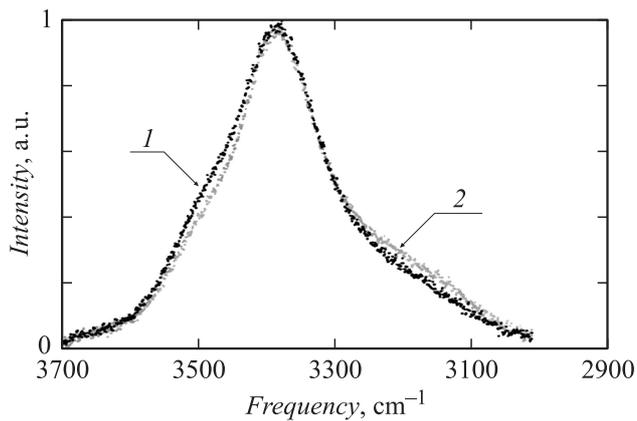


Рис. 8. Сравнение спектров сердцевина+оболочка — серый и только оболочки мостика — черный. 1 — оболочка, 2 — сердцевина.

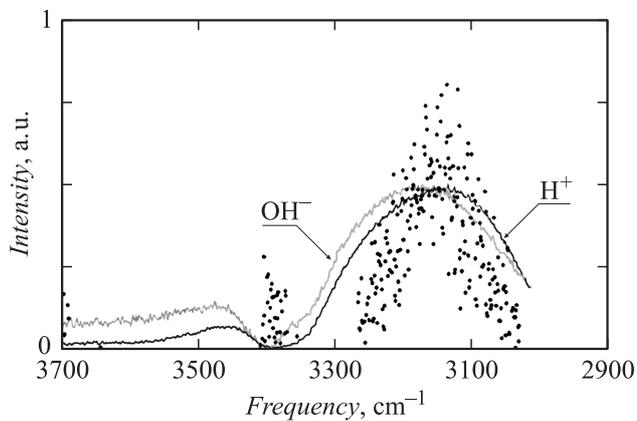


Рис. 9. Разностный спектр воды в сердцевине мостика (в сердцевине+оболочке минут спектр только оболочки) (точки). Разностные спектры воды при ионах H^+ , OH^- (линии).

оказывается ббльшим в высокочастотной части полосы и меньшим — в низкочастотной.

Для интерпретации этих различий на рис. 9 приведены разностный спектр воды в сердцевине мостика (спектр в сердцевине+оболочке минут спектр только оболочки) и разностные спектры, характерные для ионов OH^- и H^+ . Как можно видеть, большой разброс сигнала не позволяет однозначно связать аксиальную структуру мостика с распределением ионов: в обеих аксиальных областях, видимо, присутствуют ионы обоих сортов. Однако статистический анализ положения максимума спектра сердцевины достаточно достоверно (85%) лежит в области, характерной для ионов H^+ . Это означает, что в сердцевине мостика, по-видимому, преобладают ионы H^+ , тогда как в оболочке, вероятно, имеется большее количество ионов OH^- . Добавим, что это не противоречит тому факту, что весь мостик заряжен отрицательно [5], поскольку подвижность ионов OH^- может быть меньше чем H^+ , количество отрицательных ионов при том же токе должно быть больше.

Заключение

Целью настоящей работы являлось экспериментальное выяснение аксиального распределения ионов H^+ и OH^- в водном мостике путем анализа полосы OH^- -валентных колебаний воды по методу комбинационного рассеяния.

В настоящей работе были получены сравнительные спектры дистиллированной воды, растворов соли, щелочи и кислоты. Были определены характерные изменения спектров OH^- -воды, вызванные наличием ионов H^+ и OH^- . Зарегистрированы спектры OH^- -валентных колебаний воды в водном мостике отдельно для „сердцевины“ и „оболочки“ водного мостика. Оказалось, что аксиальная структура мостика неоднородна: в центре мостика находится сердцевина, содержащая больше воды „льдоподобной“ структуры и предположительно больше тонов H^+ , в то время как наружный слой, вероятно, составляет вода, содержащая больше ионов OH^- .

Список литературы

- [1] Першин С.М. // Опт. и спектр. 2005. Т. 98. № 4. С. 594–605.
- [2] Pershin S.M. // Phys. Wave Phenomena. 2008. Vol. 16. N 1. P. 15–25.
- [3] Kanzius R.R. // Materials Research Innovations. 2008. Vol. 12. N 1. P. 3–6.
- [4] Fuchs E.C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 6112–6114.
- [5] Fuchs E.C. The Inner Structure of a Floating Water Bridge. // Invited presentation at NASA SETI. California, USA, 28th of October 2009.
- [6] Hideo Nishiumi, Fumitaka Honda. // Res. Lett. Phys. Chem. 2009. P. 184–187.
- [7] Nilsson A. // PNAS. 2009. Vol. 106. N 36. P. 15 214–15 218.
- [8] Levering L.M. A vibrational spectroscopic of aqueous hydrogen halide solutions: application to atmospheric aerosol chemistry. The Ohio State University, 2005.