

УДК 536.2

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ НАНОСТРУКТУР\*

А. А. Абдуллаев, Г. А. Рабаданов

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

Показано, что спины протонов на водородных связях локальных ассоциаций молекул  $H_2O$  ориентированы антипараллельно. Обосновано, что сетка Н-связей локальной ассоциации молекул обладает поверхностной плотностью заряда и характеристиками поляризационного магнетизма. Установлено, что объемные кластеры, возникающие путем деления непрерывной сетки Н-связей, протоноинертны и обладают параметрами наноструктур.

It is shown that the spins of the protons in the hydrogen bonds of the local association of  $H_2O$  molecules are anti-parallel. It is proved that the network of hydrogen bonds of the local association of molecules has a surface density of charge and polarization characteristics of magnetism. It is established that the volume clusters, arising from division of the continuous network of hydrogen bonds, are proton-inert and have nanostructural parameters.

Ключевые слова: водородная связь; сетка водородной связи; протоно-активная и протоно-инертная молекулы; поляризационный магнетизм.

Keywords: hydrogen bond; network of hydrogen bonds; active proton and proton inert molecule; polarizing magnetism.

Локальные ассоциации молекул (ЛАМ) и условия их существования в жидкой воде практически не исследованы. В частности, не изучен вопрос о роли протонных спинов ЛАМ. В связи с этим невыясненными остаются электрические и магнитные свойства. В данной работе структура и свойства ЛАМ в жидкой воде исследуются в рамках динамики водородных связей (Н-связей), основанной на резонансном взаимодействии (РВ) атомов разных молекул [1, 2]. По данным исследований, Н-связи и ЛАМ возникают в результате спаривания атомов разных молекул. Кроме того, согласно [5] и данным [2, 3] формирование сетки в основном происходит за счет взаимодействия Н-связей, спины протонов которых преимущественно ориентированы противоположно. Поэтому есть основание предполагать, что спины протонов на Н-связях представительного элемента сетки (ПЭС) [3] попарно противоположны, т.е. антипараллельны. В этом случае объединения молекул (димеры, ПЭС, сетка Н-связей) характеризуются нулевым спином протонов.

Сейчас уже стало ясно, что практически любые изменения структуры ЛАМ в жидкой воде могут быть объяснены на основе их исследования в режиме роста температуры  $T$ .

При учете зависимости параметра  $a$  РВ атомов разных молекул от  $T$ , определяемой равенством  $a = \frac{T}{T + T_0}$  [2, 3], весь интервал существования ЛАМ

распадается на две области:  $T \leq T_0$  и  $T > T_0$ , где  $T_0$  – энергия (частота) перехода протона от молекулы к ЛАМ, выраженная в термической шкале.

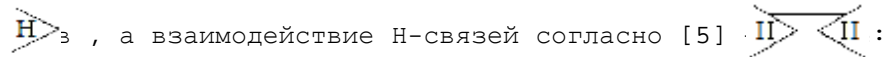
В области  $T \leq T_0$  молекулы  $H_2O$  характеризуются низкой протонной донорно-акцепторной активностью. Поэтому возникновение в жидкой воде заметного количества ЛАМ маловероятно, т.е. при  $T \leq T_0$  молекулы  $H_2O$  преимущественно одиночны. В такой ситуации существует возможность для достаточно устойчивой внутримолекулярной ориентации протонных спинов. Анализ этого вопроса показывает, что при низких температурах, как правило, более вероятна антипараллельная ориентация протонных спинов, как и в молекулах  $H_2$ . Однако из-за аномалии в зависимости локальной плотности воды от температуры в воде может существовать обратная ситуация, т.е. при  $T < T_0$  в молекулах  $H_2O$  может реализоваться параллельная ориентация протонных спинов водородных атомов молекулы  $H_2O$ .

\* Статья публикуется в порядке научной дискуссии.

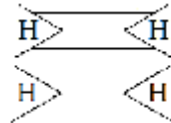
Согласно данным расчета и опытных наблюдений [4] при  $T > T_0$  происходит достаточно интенсивное влияние протонов молекул на процесс локального ассоциирования молекул, т.е. на создание Н-связей между молекулами и формирование непрерывной сетки Н-связей.

В общем случае определять спиновую структуру протонов на Н-связях нужно на основе учета донорно-акцепторной активности молекул  $H_2O$  и интенсивности РВ атомов разных молекул. Для возникновения Н-связей важен также факт отсутствия экранирования электрического поля на ядро атома водорода в молекуле  $H_2O$ .

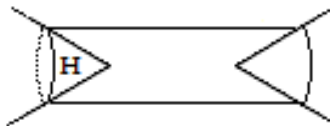
Как известно, синхронные коллективные переходы протонов (СКПП), происходящие в локальных областях жидкой воды, при  $T > T_0$  приводят к изменению структуры и свойств ЛАМ. Исследования показывают, что необходимым условием осуществления СКПП в локальных областях жидкой воды является параллельное выстраивание замкнутых орбит валентных электронов водородных атомов ЛАМ вдоль направления действия резонансных сил, зависящих от  $T$  и других внешних факторов. Для оценки изменений структуры и свойств ЛАМ под влиянием СКПП проанализируем вначале соотношение между молекулами и числами вакансий их кислородных центров. Например, у димера имеются два кислородных центра захвата протонов, каждый из которых имеет две вакансии. Соотношение между молекулами ЛАМ и числами их протонных вакансий удобно изобразить графически. При этом ЛАМ димер представительного элемента как Н-связь можно изобразить в виде угла, образованного линиями водородного мостика между молекулами



В случае насыщения протонных вакансий молекул сетки Н-связей от каждой Н-связи ПЭС сетки должны отходить три линии связей, т.е. ПЭС с водородонасыщенными молекулами имеет вид:



В результате деления сетки Н-связей под влиянием СКПП и роста  $T$  предположительно возникают замкнутые объемные локальные структуры вида:



По-видимому, объемные кластеры с водородонасыщенными молекулами имеют вид трубочки, вытянутой вдоль направления действия сил РВ.

Рассмотрим теперь количественные характеристики поляризационного магнетизма объемных кластеров (трубочки).

Для описания направления разэкранирования ядер водородных атомов в молекулах удобно использовать понятие секториального вектора  $\vec{K}$  замкнутой орбиты валентного электрона водородного атома.

Следует отметить, что деформация орбиты происходит при сохранении ее замкнутости, т.е. эксцентриситет орбиты пропорционален безразмерному параметру РВ атомов разных молекул. Поэтому секториальный вектор замкнутой орбиты может быть представлен в виде:

$$\vec{K} = \vec{n} \cdot a, \tag{1}$$

где  $\vec{n}$  – единичный спектральный вектор замкнутой орбиты электрона водородного атома. Отметим, что вектор  $\vec{K}$  может быть приписан любому водородному атому молекул  $H_2O$ , ядро (протон) которого переходит к соседней молекуле.

В случае СКПП, происходящих от одиночных молекул к сетке Н-связей, существуют некоторые особенности формирования сетки Н-связей и объемных кластеров.

Условие СКПП предполагает не только одинаковое разэкранирование влияния электрических полей валентных электронов водородных атомов, но и одинаковую поляризацию кислородных центров захвата протонов, одинаковую ориентацию замкнутых орбит электронов водородных атомов – «парад» замкнутых орбит.

Следует подчеркнуть, что учет условий реализаций СКПП значительно упрощает методику расчета магнитных характеристик объемных кластеров.

Действительно, если принять во внимание наличие в электронной оболочке (ЭО) атомов двух разнофункциональных зон соответственно с химическими водородными связями и векторными параметрами  $\vec{K}$  и  $\vec{P}$ , то векторная характеристика обеих взаимосвязанных зон определяется векторным произведением:

$$\vec{M} = [\vec{K}\vec{P}] \quad (2)$$

Для правильного учета физических процессов векторы  $\vec{K}$  и  $\vec{P}$  нужно выбрать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \vec{K} &= \vec{n} \cdot \mathbf{a} \\ \vec{P} &= (P_x, 0, P_z) \\ \vec{n} &= (0, 0, 1) \end{aligned} \quad (3)$$

При таком выборе векторов  $\vec{K}$ ,  $\vec{P}$  компоненты вектора поляризационного магнитного момента представительного элемента сетки (трубочки) определяются равенствами:

$$M_x = 0, \quad M_z = 0, \quad M_y = K_z \cdot r_k \quad (4)$$

где  $K_z = n_z \cdot \mathbf{a} = a P_x = \rho_{j_{oz}}$ .

В динамике Н-связей поверхностная плотность зарядов Н-связей имеет вид:

$$\rho_{j_{oz}} = \rho_0 (2\alpha - 1) \quad (5)$$

Здесь  $\rho_0$  представляет значение поверхностной плотности заряда Н-связей, не зависящее от параметра  $\alpha$  и воздействия внешних факторов.

В результате компонента вектора поляризационного магнитного момента объемного кластера определяется формулой:

$$M_y = a(2\alpha - 1)r_0 \quad [6].$$

(6)

В модели воды, основанной на РВ атомов разных молекул и динамики Н-связей [7], магнитная проницаемость  $m$  автономной локальной ассоциации молекул определяется равенством:  $m_a = 1 + a(2\alpha - 1)$ .

В теории магнетизма [8] параметр магнитной проницаемости обычно представляют в виде:  $m = 1 + 4\pi c$ , где  $c$  – магнитная восприимчивость. При такой нормировке магнитная восприимчивость  $c$  объемного водородного кластера представится в виде:

$$c = \frac{1}{4\pi} a(2\alpha - 1)$$

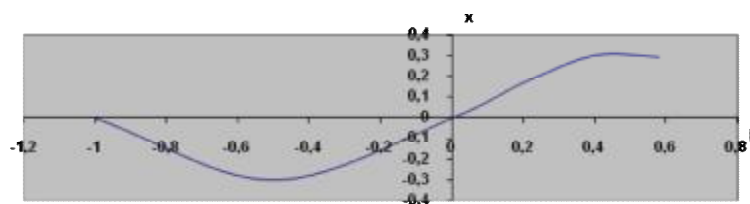
(7)

Рассмотрим теперь свойства восприимчивости  $c$  как функции поверхностной плотности заряда Н-связей на основе формул (5) и (7).

Записав  $c(\tilde{r})$  в виде  $4\pi c = \frac{1}{2} \tilde{r}(1 + \tilde{r})$ , где  $r \equiv r_s / r_0$  и используя обычную процедуру определения экстремума, легко убедиться, что в точке  $\tilde{r} = -\frac{1}{2}$  функция  $c(\tilde{r})$  имеет минимум.

Анализ зависимости  $a(\tilde{r})$  показывает, что при росте параметра  $a$  и положительных значениях заряда кислородных центров захвата ими протонов происходит также рост локальной магнитной восприимчивости объемных кластеров.

График зависимости  $\chi_s \tilde{r}$  имеет вид:



Рассмотрим теперь структуру и свойства объемных кластеров.

При заполнении кислородных центров молекул протонами, естественно, изменяется число связей молекул с себе подобными молекулами. Это число возрастает по сравнению со случаем с водородо-активными молекулами. Однако при этом ближний порядок – тетраэдрическая структура воды в локальной области сохраняется.

Водородо-насыщенные молекулы объемных кластеров не обладают также протонной донорно-акцепторной активностью – они водородо-инертны. Каждая молекула объемного кластера может иметь две деформированные ковалентные и две водородные связи. Возможно, что прочности этих связей различаются не сильно. Этот вопрос в настоящее время еще не изучен.

Хорошо известно, что жидкая вода, молекулы которой представляют собой двойные симметричные доноры и акцепторы протонов, диссипирует. Часто полагают [9], что за диссипацию воды ответственны процессы генерации и регенерации Н-связей. Диссипация жидкой воды непосредственно связана и обусловлена изменением конфигурации ЛАМ и гибкости линий Н-связей.

Энергоемкость сетки Н-связей при температуре деления сетки на объемные кластеры обращается в нуль. При этом линии Н-связи кластеров становятся жесткими. Следует подчеркнуть, что сейчас опытные данные о недиссипации объемных кластеров отсутствуют. Сейчас можно лишь полагать, что если причина диссипации воды определена правильно, то недиссипативность объемных кластеров становится почти очевидной.

При практическом использовании компоненты объемных кластеров наиболее важным их свойством является устойчивость. Учет механизма формирования объемных кластеров позволяет предположить наличие на границах раздела компонент жидкой воды двойного электрического слоя (ДЭС). В этом случае естественно ожидать, что наличие ДЭС на границах раздела компонент ДЭС и водородо-инертных объемных кластеров может заметно стабилизировать двухкомпонентное состояние в локальных областях жидкой воды.

Оценим теперь размеры объемных кластеров, имеющих форму трубочек. Длину трубочки можно определить, умножив наблюдаемую длину Н-связи на число Н-связей в объемном кластере. Полагая длину Н-связи равной  $8 \text{ \AA}$  и учитывая, что число Н-связей в объемном кластере равно 8, имеем:  $l_T = l_H \cdot 8 = 64 \text{ \AA}$ .

Если принять, что общая сетка Н-связей и сетка объемного кластера возникают в результате взаимодействия Н-связей между собой, то «диаметр» трубочки не может быть меньше двух длин Н-связей, т.е.  $l_e d_T \geq 2 \cdot l_H = 16 \text{ \AA}$ .

Вышеприведенная оценка параметров объемных кластеров показывает, что объемные водные кластеры можно отнести к классу наноструктур.

### Выводы

1. В режиме роста температуры и формирования локальных ассоциаций молекул исследован вопрос о спинах ядер атомов водорода (протонов) в одиночных молекулах и на сетке Н-связей.

Показано, что спины протонов на Н-связях ориентированы антипараллельно, а в одиночных молекулах при низких температурах – параллельно.

2. В результате того, что кислородный центр при приближении протона сильно деформируется, Н-связь может оказаться заряженной. Поэтому сетка Н-связей обладает поверхностной плотностью заряда (форм. 5). Выявление набора условий возникновения в локальных областях жидкой воды синхронных коллективных переходов протонов и учет их воздействия на сетки Н-связей позволяют

обоснованно определить характеристики поляризационного магнетизма локальных ассоциаций молекул.

3. Выявление механизма образования объемных кластеров путем деления сетки Н-связей под влиянием синхронных переходов протонов молекул к сетке Н-связей и определение характеристик объемных кластеров дают основания отнести их к водным наноструктурам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. М.: Мир, 1965. 544 с.
2. Абдуллаев А.А. Расчет динамики аномалий жидкой воды // Естеств. и техн. науки. 2011. № 6. С. 59-61.
3. Абдуллаев А.А. Влияние сетки водородных связей на теплоемкость жидкой воды // Естеств. и техн. науки. 2012. № 3. С. 46-48.
4. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: МГУ, 1987. 171 с.
5. Цундель Г.Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 382 с.
6. Абдуллаев А.А., Алхасов А.Б. Ассоциированная вода и ее свойства. Махачкала, 2006. 144 с.
7. Омаров М.А, Абдуллаев А.А. Структура жидкой воды и водоподготовка для заводнения пористых нефте- и водоносных сред. Махачкала, 2003. 253 с.
8. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
9. Антонченко И.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев: Наук. думка, 1991. 668 с.

*Поступила в редакцию 23.04.2013 г.  
Принята к печати 18.12.2013 г.*