

P14-2003-212

Н. И. Горский

СВОЙСТВА ВОДЫ В НАНООБЪЕМАХ

Как известно, термодинамика подразделяет свойства веществ на интенсивные, не зависящие от количества (объёма) вещества, и экстенсивные, прямо пропорционально зависящие от него. К первым относятся такие параметры, как диэлектрическая постоянная, вязкость, поверхностное натяжение и др., а ко вторым – все калориметрические (тепловые) параметры, включая также и энтропию. Вполне понятно, что такое деление свойств веществ строго справедливо только для объемов с размерами существенно большими радиуса действия молекулярных сил – R_m – в веществе. В случае же проб с размерами, сравнимыми, а тем более меньшими R_m , следует ожидать зависимость и интенсивных свойств от величины пробы.

Для жидкостей радиус действия молекулярных сил R_m , а тем самым и критические величины объемов можно приближённо оценить из вида радиальной функции распределения $G(r)$, получаемой из рентгеновских и нейтронных измерений этих систем. Так, для воды радиальная функция распределения $G(r)$, определённая этими методами, полностью затухает ($S(Q)=1$) на расстоянии порядка $R \sim 10 \text{ \AA}$ [1]. Таким образом, для водных капель с объёмами $V \sim 10^3 - 10^4 \text{ \AA}^3$ можно ожидать наличия размерных эффектов и в интенсивных свойствах воды.

Следует отметить, что установление зависимости интенсивных свойств от размеров пробы весьма актуально для правильного понимания и трактовки многих научных проблем. Например, описание зависимости равновесного давления пара над каплей (уравнение Кельвина) или капиллярного давления (уравнение Лапласа) от радиуса капли в обоих случаях сводится к отысканию

зависимости поверхностного натяжения от кривизны капли $\sigma = \sigma(1/R)$. Несмотря на большое количество теоретических работ, посвященных этой проблеме [2], задача еще далека от своего решения [3].

Вода, как хорошо известно, является составной частью большинства биологических объектов. При этом занимаемые ею объёмы часто сравнимы с теми, для которых можно ожидать наличия размерных эффектов. Понятно, что простое использование в этих случаях известных макроскопических значений интенсивных параметров для описания такого рода водных вкраплений не приведёт к адекватным результатам.

Несмотря на всю важность и осознанность проблемы установления физических параметров воды в нанообъёмах для развития целого ряда областей естествознания, существенного прогресса в решении этого вопроса ещё не достигнуто. Такое имеющееся на сегодня состояние дел связано, главным образом, с отсутствием надёжных методов приготовления термодинамически-устойчивых водных проб с малой полидисперсностью и с размерами капель порядка $R_c = 10 - 1000 \text{ \AA}$.

В наших совместных работах с Ю.М. Останевичем [4,5] с этой целью было использовано замечательное свойство поверхностно-активных веществ (сурфактантов) образовывать в гидрофобных растворителях, таких как, например, C_6H_6 и CCl_4 , обращённые мицеллы. Так, сурфактант АОТ (натриевая соль 1,4-бис-(2-этилгексил)-2-сульфосукциновой кислоты) при ККМ-концентрациях и выше в бензоле и декане образует обращённые шарообразные мицеллы. При добавке в эти системы воды возникают обращённые шарообразные

мицеллы с центральным водным ядром радиуса $R=A+K(C_{aq}/C_s)$. Таким образом, путём простого изменения отношения концентраций воды $C_{aq}C_s$ в системе можно направленно приготавливать устойчивые водные капли с нужными радиусами в диапазоне $\sim 10-100 \text{ \AA}$.

В работах [4,5] методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) была изучена зависимость объёма, занимаемого одной молекулой воды, от величины водного ядра в диапазоне их радиусов $R_h=6-50 \text{ \AA}$. Определение велось по двум методам вариации контраста: внешней $\rho=\text{const}$, $\rho_s \neq \text{const}$ [4] и внутренней $\rho \neq \text{const}$ и $\rho_s = \text{const}$ [5]; ρ и ρ_s являются средней нейтронной плотностью соответственно мицеллы и внешнего растворителя.

В первом случае измерялись нейтронные плотности рассеяния ρ "сухой" и водосодержащих АОТ мицелл в растворах тяжёлого и лёгкого бензолов C_6D_6/C_6H_6 различного изотопного состава. Исходя из этих экспериментальных данных, согласно зависимости $b_i = \rho V_n$ находился объём элементарной мицеллярной единицы V_n . В случае отсутствия молекул воды в мицеллярной системе это просто молекула АОТ (V_0), а в водосодержащих системах – соответственно $AOТ_n$ (D_2O , H_2O), где n характеризует число молекул воды, приходящихся на одну молекулу АОТ; b_i представляет собой сумму нейтронных длин рассеяния элементарной единицы мицеллы. Объём, занимаемый одной молекулой воды, находился как $V_{aq} = (V_n - V_0)/n$. Полученные результаты представлены в таблице.

При внутренней вариации контраста методом МУРН изучалась та же мицеллярная система АОТ+вода, но в дейтерированном декане

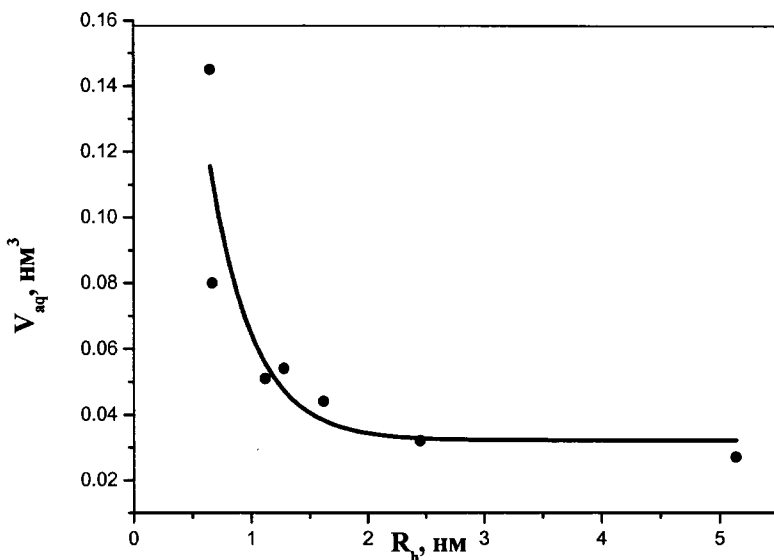
$C_{10}D_{22}$. Вариация контраста осуществлялась в этом случае путем изменения изотопного состава D_2O/H_2O внутреннего водного ядра, а объём элементарной мицеллярной единицы определялся как $V_n=(b_{\text{AOT}}+b_c)/\rho_s$, где b_c представляет собой суммарную длину рассеяния п

Сводка характеристик мицелл, N_{Agg} – агрегационное число

Контраст	N	R_n , Å	V_n , Å ³	V_{ag} , Å ³	N_{Agg}
Внешний $\rho=\text{const}$, $\rho_s\neq\text{const}$	0	-	667	-	11
	4.3	6.7	1078	80	9
	8.6	11.2	1112	51	22
Внутренний $\rho\neq\text{const}$ $\rho_s=\text{const}$	3.1	6.5	1108	145	13
	7.4	12.8	1059	54	39
	14.0	16.2	1279	44	44
	20.0	24.5	1295	32	104
	40.0	51.4	1730	27	478

молекул воды в точке компенсации $J(0)^{1/2}=0$. $J(0)$ является абсолютной интенсивностью рассеяния при $Q\rightarrow 0$. Как и в случае использования "внешнего" метода вариации контраста, находились экспериментальные значения b_c мицелл с различным содержанием воды, а затем уже на их основе определялись объёмы как элементарных мицеллярных единиц, так и молекул воды. Все полученные значения приведены в таблице.

На рисунке показана зависимость экспериментально определённых обоими методами объёмов, занимаемых одной молекулой воды V_{aq} , от радиуса водного ядра R_n . Следует отметить консистентность данных обоих измерений. Как видно, при малых



Зависимость объёма, занимаемого одной молекулой воды, от радиуса водного ядра

радиусах найденные объёмы значительно превышают хорошо известное значение объёма молекулы воды в воде, равное 30 \AA^3 . По мере увеличения размера водного ядра происходит резкое уменьшение объёма, и при радиусах водных ядер в пределах $20 < R_h < 30 \text{ \AA}$ достигается макроскопическое значение в 30 \AA^3 , которое в рамках точности определения не изменяется при дальнейшем росте размеров водных ядер.

Следует отметить, что объём "сухой" АОТ $V_0=667 \text{ \AA}^3$ (см.таблицу) существенно превышает его значение, равное $V_0=612 \text{ \AA}^3$ [6], найденное ранее также методом МУРН.

Приведённое в нашей работе [4] независимое определение $V_{\text{АОТ}}$ по стандартной методике прецизионного измерения массовой плотности раствора дало величину, равную $V_0=657 \text{ \AA}^3$, которая полностью подтверждается всеми опубликованными в литературе данными по АОТ-объёмам, как то: 655 \AA^3 [7] и 652 \AA^3 [8]. Как видно, именно с этими значениями довольно хорошо согласуется наше определение параметров объёмов, полученных методом МУРН. Тем самым можно надеяться, что элементарные мицеллярные объёмы водосодержащих мицелл также определены приблизительно с той же надёжностью.

Литература

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975.
2. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия. Ленингр. отд-ие, 1967.
3. Gorski N. Z. Phys. Chem. Leipzig, **270**, 817 (1989).
4. Gorski N., Ostanevich Y.M. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **94**, 737 (1990).
5. Gorski N., Ostanevich Y.M. J. de Physique, **3**, 149 (1993).
6. Kotlarchyk M., Huang J.S., Chen S.H. J.Phys. Chem., **89**, 4382 (1985).
7. Onori G., Roncz M., Santucci A. Progr. Colloid Polym. SCI. **84**, 92 (1991).
8. Rouviere J., Couret J.M., Lindheimer M., Dejardin J.L., Marrony R. J. de Chem. Physique, **76**, 289 (1979).

Получено 28 ноября 2003 г.

Горский Н. И.

P14-2003-212

Свойства воды в нанобъемах

В небольшом обзоре рассмотрены и изложены результаты исследований, выполненных на малоугловой установке в Дубне (4-й канал ИБР-2) с целью изучения свойств воды в малых объемах.

Рассмотрены некоторые физические аспекты размерных эффектов для водных капель. Отмечены особенности мицеллярных объектов, использованных при исследовании. Показано, что плотность воды в малых объемах в несколько раз отличается от макроскопической. Приведены ссылки на выполненные в свое время работы по вариации контраста.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2003

Перевод автора

Gorski N. I.

P14-2003-212

Properties of Water in Nanovolumes

This small review considers results of investigations carried out at a small-angle scattering facility in Dubna (the fourth channel of the IBR-2 reactor) with the aim of studying the properties of water in small volumes.

Some physical aspects of dimensional effects for water drops are discussed. Peculiarities of the micellar objects used for the studies are pointed out. It is shown that the density of water in small volumes differs severalfold from the macroscopic one. References to works on contrast variation published earlier are given.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2003

Редактор *О. Г. Андреева*
Макет *Е. В. Сабеевой*

Подписано в печать 04.12.2003.
Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 0,5. Уч.-изд. л. 0,33. Тираж 280 экз. Заказ № 54203.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.
E-mail: publish@pds.jinr.ru
www.jinr.ru/publish/