

Особенности структурирования приповерхностных слоев сильно разбавленных водных растворов

В.И. Шостка¹, Н.В. Шостка¹, С. Халилов¹, В.И. Вершицкий¹

¹Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, пр. Вернадского 4, Симферополь, Россия, 295007

Аннотация. В работе приведены результаты экспериментов по формированию и анализу клатратных структур в приповерхностных слоях водных растворов. Применен метод исследования, основанный на интерференции лазерных лучей, прошедших через каплю воды, помещенную в треугольную ячейку. Показано, что водные растворы обладают свойствами, связанными с наличием порядка в клатратных состояниях вследствие кооперативного эффекта структурных изменений в неоднородной сетке водородных связей. Обнаружено, что в диапазоне средних концентраций веществ в водных растворах, несмотря на некоторую стабилизацию структур в сформированных клатратах возможны образования ассоциатов различной формы. Повышение содержания растворенных веществ в водных растворах приводит к разрушению упорядоченной структуры, а избыточные молекулы гидрофильного вещества, соединяясь вместе, образуют сложные агрегаты или их «островки».

1. Введение

Работа посвящена исследованию процессов формирования макроскопических, пространственно-упорядоченных неоднородностей (кластеров, ассоциатов и клатратов), спонтанно возникающих в пограничных слоях водных растворов этанола и глицерина. Основная проблема, определяющая важность данных исследований, состоит в том, что при проведении многих биофизических экспериментов и интерпретации их результатов, вода и водные растворы считаются макроскопически однородными, гомогенными системами. Однако процессы формирования кластеров и клатратов на их основе в поверхностных слоях водно-спиртовых растворов на сегодняшний день практически не изучены и механизм их формирования не ясен. Несмотря на то, что в последние годы уделяется достаточно много внимания исследованиям, связанным с кластерной структурой воды и водным растворам, не потеряла актуальности задача об испарении капель жидкости в окружающую воздушную среду. Особенно важное значение придается сильно разбавленным водным растворам в связи с тем, что в них обнаружено не только наличие кластеров, но и более сложных структур – ассоциатов, бастонов, эмульонов, ассоциатов и т.п.

Возросший интерес к процессам самоорганизации в высыхающих каплях жидкостей [1] привел к необходимости разработки и применения различных методов для диагностики этих процессов. Изучению эволюции эллиптических и гиперболических дифракционных омбиликов в водяных каплях с точки зрения теории катастроф были посвящены работы М.В. Берри с соавторами [2 – 4], а также наши работы [5]. Однако, в данных исследованиях не было уделено внимания тонкой структуре полученных каустик. Исследуя образование каустик в треугольной водяной капле более 15 лет назад, мы обратили внимание на то, что по мере высыхания капли

существенно изменяется структура узоров в дифракционной картине приповерхностного слоя водяной капли [5], однако не придали этому должного внимания.

Современная техника дает возможность визуализировать различные структуры в водных растворах, о существовании которых ранее невозможно было даже предположить. Развитие лазерной техники и компьютерных технологий позволяет по-новому взглянуть на оптические методы исследования. Разработка и создание полупроводниковых лазеров различного диапазона излучения и различной мощности продвинуло развитие интерферометрических методов далеко вперед, позволило получать достаточно узкие коллимированные (малорасходящиеся) пучки и создало новые возможности исследований в оптической градиентной рефрактометрии. Создание матричных ПЗС – фотоприемников дает возможность существенно повысить качество и скорость получения и обработки оптических изображений и автоматизировать многие процессы анализа полученной информации.

Взаимодействие воды с различными гидрофильными веществами с точки зрения изменения структуры их водных растворов практически не изучено. В связи с чем данное исследование является актуальным как с чисто научной точки зрения, так и с точки зрения практического применения данных растворов в фармакологии, медицине и пищевой промышленности. Как известно вода и спирты относятся к ассоциированным жидкостям, в которых ассоциация обусловлена наличием водородных связей между атомами водорода одной молекулы и атомами кислорода другой молекулы. При этом энергия водородных связей значительно слабее энергии ковалентных связей между кислородом и водородом [6]. Структурные образования в воде могут распадаться и вновь образовываться в различных комбинациях. Как показано в работах [7 – 9], более устойчивыми являются сдвоенные молекулы воды, имеющие по две водородные связи. В отличие от воды в этиловом спирте, глицерине и их водных растворах могут образовываться ассоциаты не только в виде плоских шестиугольников, колец, но и в виде цепей [10 – 12]. Таким образом, их водные растворы представляют собой смешанные сложные образования или агрегаты, исследование механизмов формирования которых вызывает определенный интерес у исследователей. Предполагается, что большая часть воды в соединениях со спиртами сохраняет тетраэдрическую структуру. Молекулы спирта, имеющие больший размер, при встраивании в структуру воды нарушают ее, в то время как встраивание молекул воды в структуру спирта не сопровождается существенным изменением последней. При растворении небольшого количества спирта или глицерина структура воды все же сохраняется, хотя и претерпевает небольшую деформацию. С дальнейшим повышением концентрации растворимых веществ структура воды нарушается. В области средних концентраций растворенного вещества в воде при испарении капли устанавливается динамическое равновесие ассоциатов из одинаковых молекул, агрегатов из разнородных молекул и одиночных молекул спирта и воды, то есть происходит стабилизация структуры системы. При больших концентрациях растворенных веществ в растворе преобладает структура этих веществ с включенными в них молекулами воды. Смешивание спирта и глицерина с водой сопровождается выделением тепла и контракцией (сжатием) смеси. Причина сжатия заключается в образовании ассоциативных связей, что и приводит к уплотнению молекул и уменьшению суммарного объема системы.

2. Экспериментальная часть

Для визуализации клатратных структур и или их ассоциатов в приповерхностном слое водных растворов этанола или глицерина нами была модернизирована установка на основе проекционного микроскопа [1,10], с помощью которого расширенный лазерный пучок, пройдя через слой капли (4) спиртосодержащего водного раствора, помещенной в треугольную ячейку (5), расположенную на предметном столике (3), проецировался $20\times$ – микрообъективом (6) на СМОР – приемную матрицу высокого разрешения (7) и полученная картина структуры фиксировалась в памяти персонального компьютера (8). В процессе исследований нами были применены капли растворов различной конфигурации (треугольные, квадратные и пятиугольные) и разного размера ($a = 1,5$ мм, $a = 2,0$ мм, $a = 2,5$ мм, $a = 3$, мм, $a = 3,5$ мм, $a = 7$ мм) для того, чтобы убедиться, что формирующиеся в приповерхностных слоях растворов не

зависят от формы ячеек, в которые они были помещены. В качестве источника применялся полупроводниковый лазер с длиной волны $\lambda = 409$ нм мощностью порядка 40 мВт [10 – 12]. Диаметр пучка излучения лазера, падающего на треугольную ячейку с исследуемым раствором, порядка 15 – 18 мм (рисунок 1). Вследствие сравнительно небольшой плотности мощности излучения, попадающего на каплю, и низкого коэффициента поглощения воды и остальных прозрачных жидкостей для длины волны 409 нм, можно пренебречь нагреванием капли испаряющейся жидкости лазерным излучением, которое применялось для ее зондирования. Фрагменты срезов полученных фрактально-кластерных структур приповерхностного слоя раствора в течение времени его испарения увеличивались в $4 \cdot 10^2 - 10^3$ раз. Для лучшей визуализации фиксированных структур изображения преобразовывались в черно-белые.

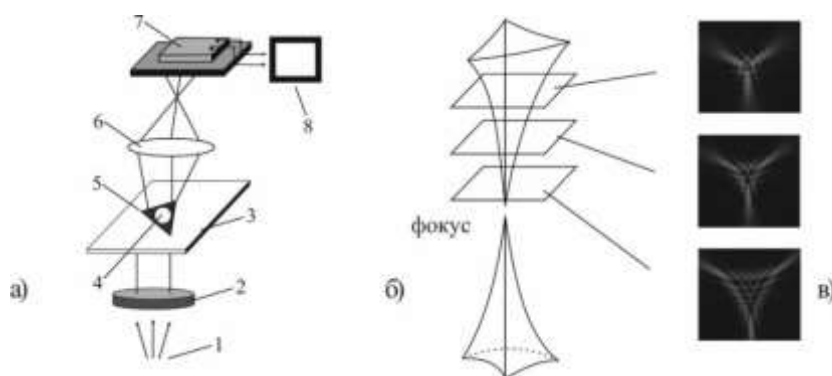


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки по визуализации фрактально-кластерных структур (а), расположение срезов (б) и фото некоторых структур (в) в приповерхностном слое спиртосодержащих водных растворов при прохождении лазерного излучения сквозь треугольную ячейку с раствором: 1 – пучок излучения лазера; 2 – ослабляющие излучение фильтры; 3 – предметное стекло; 4 – капля раствора; 5 – треугольная ячейка; 6 – микрообъектив; 7 – приемная матрица цифрового микроскопа; 8 – ноутбук (ПК).

Примеры некоторых из зафиксированных фрактально-кластерных структур приповерхностных слоев исследованных водных растворов дважды очищенной воды, этанола и глицерина при комнатной температуре в процессе высыхания капель треугольной конфигурации ($a = 2,5$ мм) представлены на ниже приведенных рисунках.

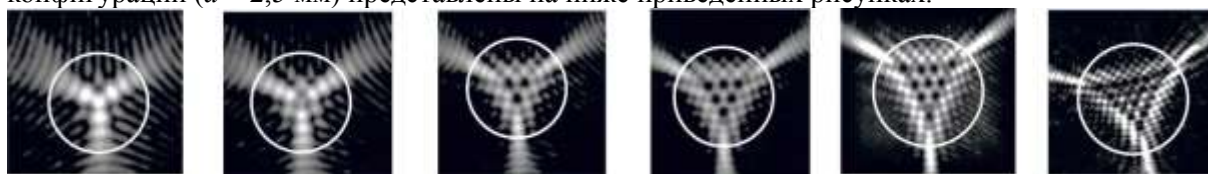


Рисунок 2. Срезы структур клатратов, сформированных в приповерхностном слое дважды очищенной воды при комнатной температуре в процессе высыхания капли треугольной конфигурации ($a = 2,5$ мм).

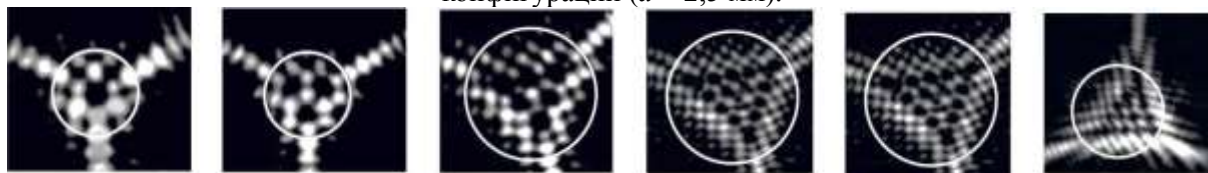


Рисунок 3. Срезы структур клатратов водного раствора 32 мол. % этанола при комнатной температуре в процессе высыхания капли треугольной конфигурации ($a = 2,5$ мм).

Для сравнения ниже приведены примеры некоторых из зафиксированных фрактально-кластерных структур приповерхностного слоя водного раствора глицерина при той же концентрации и тех же условиях.

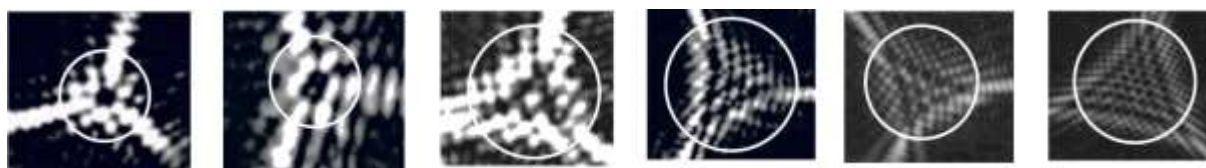


Рисунок 4. Клатратные структуры 32% водного раствора глицерина, зафиксированные при тех же условиях, что и структуры водного раствора этанола.

Из представленных фотографий клатратных структур (рисунок 2–4) видно, что структуры приповерхностного слоя водного раствора глицерина существенно отличаются от структур водного раствора этанола и дважды очищенной воды. Схемы возможных механизмов формирования фрактально-кластерных структур в приповерхностных слоях воды и водных растворах этанола нами подробно описаны в работах [10–12], в которых выявлены существенные различия процессов формирования и эволюции кластеров в поверхностных слоях водно-спиртовых растворов по сравнению со структурами воды.

При малых содержаниях спирта или глицерина, их молекулы внедряются в межузловые полости решетки воды, не вызывая разрушения ее структуры. Дальнейшее повышение содержания спирта приводит к разрушению упорядоченной структуры воды с внедренными молекулами спирта и переходу к разупорядоченной структуре, в которой избыточные молекулы спирта соединяются вместе, образуя агрегаты или «островки» спирта в виде замкнутых образований или цепочек. Эти «островки» могут свободно перемещаться относительно друг друга, образуя подвижную жидкость.

Эффекты, наблюдаемые при растворении спирта или глицерина в воде, обусловлены сложной надмолекулярной структурой, как самой воды, так и растворенных в ней веществ. При растворении в воде их молекулы своей углеводородной частью размещаются в пустотах структуры воды, тогда как кислороды гидроксильных групп замещают одну из каркасных молекул воды. Кластеры структурированных водных растворов этанола или глицерина, в свою очередь, не существуют по отдельности. Они собираются в ассоциаты кластеров (или, что в нашем случае равнозначно, клатраты).

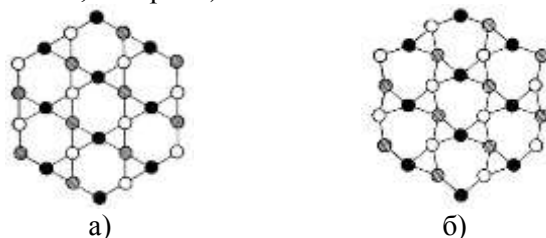


Рисунок 5. Возможные схемы образования клатратов в приповерхностном слое водных растворов этанола (а) и глицерина (б) (горизонтальная проекция).

Ассоциаты в отличие от кластеров не обладают настолько стабильной структурой, и имеют множество модификаций. Кластеры и сформированные на их основе клатраты спирта или глицерина в воде не всегда являются строго шестиугольными, т.к. в лучшем случае углы между вершинами-молекулами не равны 120° , и скорее всего не хватает многих вершин для их формирования.

3. Заключение

Данная работа представляет собой междисциплинарное исследование, в котором применен модернизированный метод визуализации фрактально-кластерных структур и их клатратов (ассоциатов) в приповерхностном слое сильно разбавленных водных растворов этанола и глицерина при комнатной температуре. Фрагменты полученных фрактально – кластерных структур приповерхностного слоя раствора в течение времени его испарения позволили сделать следующие предположения:

1. Тетраэдрализация сильно разбавленных водных растворов этанола или глицерина связана, по-видимому, с гибридизацией углерода в растворе.

2. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде уменьшается, возрастает гидрофобность молекулы.

При этом молекулы этанола или глицерина проявляют способность к межмолекулярной ассоциации за счет водородной связи:

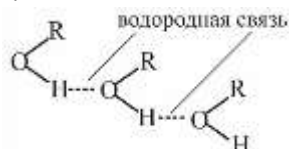


Рисунок 6. Водородная связь в водных растворах этанола и глицерина.

Ассоциация молекул этанола объясняется образованием межмолекулярных водородных связей. На возможной схеме таких образований водородные связи обозначены точками, а буквой *R* – углеводородный радикал. В водных растворах водородные связи образуются не только между молекулами этанола или глицерина, но также между их молекулами и молекулами воды.

3. Присоединение молекул воды к молекуле этанола с образованием его гидратов можно представить в виде:



4. Поскольку в воде существуют две разновидности молекул, одна из которых образует тетраэдрический каркас, а другая заполняет его полости, то в результате проведенных исследований и идентификации зафиксированных структур клатратов (ассоциатов) можно предположить, что молекулы этанола в водном растворе образуют либо кластеры различного типа, либо цепочки, связанные друг с другом посредством водородных связей.

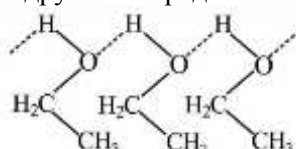


Рисунок 7. Внешний вид кластеров этанола как ассоциированной жидкости.

Количество образующихся гидратов определенного вида зависит от концентрации воды в растворе.

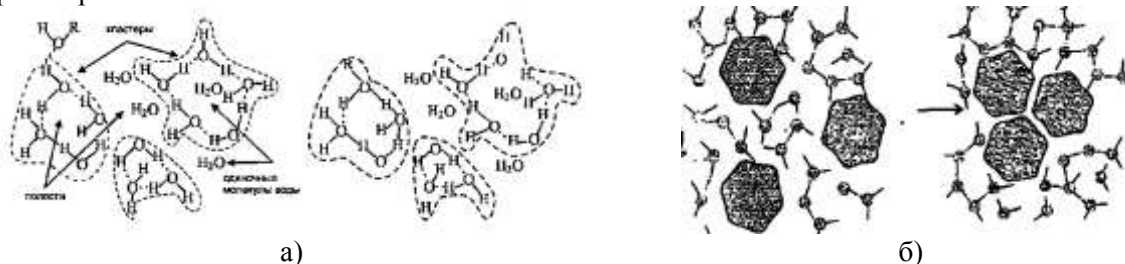
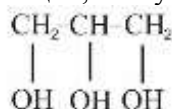


Рисунок 8. Механизмы возможного присоединения молекул этанола к водному кластеру (*а*) и вхождение в его состав (*а*), а также образований «островков» клатратов в приповерхностном слое водного раствора глицерина (*б*).

Наличие гидроксильных групп обуславливает сходство глицерина с одноатомными спиртами, поэтому он вступает в те же реакции, но с участием трех гидроксильных групп.



5. Эффекты, наблюдаемые при растворении этанола или глицерина в воде, обусловлены сложной надмолекулярной структурой как самой воды, так и растворимых веществ. При

растворении в воде молекулы спиртов своей углеводородной частью размещаются в пустотах структуры воды, тогда как кислороды гидроксильных групп замещают одну из каркасных молекул воды. Ниже приведены модели ассоциатов (клатратов), формирующихся из элементарных тетраэдров в спиртосодержащих водных растворах.



Рисунок 9. Возможные модели образования клатратов в водных растворах этанола (а) и глицерина (б) (вид сверху).

Процессы, рассмотренные нами, по-видимому, происходят вследствие того, что ассоциаты или клатраты этанола либо глицерина в воде могут распадаться и вновь образовываться в различных комбинациях.

Таким образом, в данной работе нам удалось визуализировать и предложить возможные модели образования кластеров, клатратов (ассоциатов) в приповерхностном слое дважды очищенной воды, водных растворов этанола и глицерина при комнатной температуре

4. Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ совместно с Советом министров Республики Крым в рамках исследовательского проекта № 19-42-910010.

5. Литература

- [1] Шостка, В.И. Визуализация кластерной структуры воды с помощью лазерного излучения / В.И. Шостка, Н.В. Шостка, И.Л. Доненко // Вестник Физико-технического института Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. – 2017. – Т. 67-69, № 3. – С. 44-52.
- [2] Berry, M.V. The Elliptic Umbilic Diffraction Catastrophe / M.V. Berry, J.F. Nye, F.J. Wright // Phil. R. Soc. – 1979. – Vol. A291. – P. 451-543.
- [3] Nye, J.F. The catastrophe optics of liquid drop lenses // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. – 1986. – Vol. 403(1824). – P. 1-26.
- [4] Berry, M.V. Nature's optics and our understanding of light // Contemporary Physics. – 2015. – Vol. 56(1). – P. 2-16.
- [5] Shostka, V.I. Vortical structure of wave caustics / V.I. Shostka, S.N. Lapaeva, V.I. Vershitsky // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2004. – P. 187-195.
- [6] Dhavaleswarapu, H.K. Experimental Investigation of Evaporation from Low – Contact – Angle Sessile Droplets / H.K. Dhavaleswarapu, C.P. Migliaccio, S. Garimella, J.Y. Murthy // Langmuir. – 2010. – Vol. 26(2). – P. 880-888.
- [7] Vinogradova, O.I. Wetting, Roughness and Flow Boundary Conditions / O.I. Vinogradova, A.V. Belyaev // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23(184104). – P. 15-19.
- [8] Лаптев, Б.И. Процессы структурообразования в воде и водных растворах / Б.И. Лаптев, Г.Н. Сидоренко, Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов, Л.В. Антошкин // Вода и экология. Проблемы и решения. – 2012. – № 2/3. – С. 26-33.
- [9] Першина, Е.Д. Проводимость водных сред как альтернатива электронного и ионного переноса / Е.Д. Першина, К.А. Каздобин // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, № 6. – С. 627-642.
- [10] Шостка, В.И. Формирование кластерных структур в приповерхностных слоях воды / В.И. Шостка, Н.В. Шостка, В.В. Вершицкий // Сборник трудов второй всероссийской конференции «Физика водных растворов», 2019. – С. 94-96.

- [11] Шостка, В.И. Динамика фрактально-кластерных структур приповерхностного слоя спиртосодержащих водных растворов / В.И. Шостка, Н.В. Шостка, В.И. Вершицкий // Сборник трудов международной конференции и молодежной школы «Информационные технологии и нанотехнологии» (ИТНТ) – Самара: Новая техника, 2019. – С. 128-132.
- [12] Шостка, В.И. Метастабильные состояния фрактально-кластерной структуры спиртосодержащих водных растворов / В.И. Шостка, Н.В. Шостка // Сборник тезисов докладов международной конференции «Физика. Спб.», 2019. – С. 338-339.

Structural features of the near-surface layers of highly dilute aqueous solutions

V.I. Shostka¹, N.V. Shostka², S. Khalilov¹, V.I. Vershitsky¹

¹V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Vernadsky Avenue 4, Simferopol, Russia, 295007

Abstract. The considered paper presents the experimental results of the study of formation and analysis of clathrate structures in the surface layers of aqueous solutions. We applied the research method, based on the interference of laser beams that passed through a drop of water placed in a triangular cell. It is shown that aqueous solutions have properties associated with the presence of order in clathrate states due to the cooperative effect of structural changes in an inhomogeneous network of hydrogen bonds. In the range of average concentrations of substances in aqueous solutions, in spite of some stabilization of structures, solutions have significant heterogeneity. In the formed clathrates, depending on the number of interacting molecules, the formation of associates of various shapes is possible.