

РЕЛАКСАЦИЯ СОСТОЯНИЙ ЖИДКОЙ ВОДЫ С ИЗМЕНЕННОЙ СТЕХИОМЕТРИЕЙ

© 2014 г. В.Н. Бинги, Р.М. Саримов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

E-mail: binhi@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 10.02.14 г.

Рассмотрен интегральный параметр физического состояния жидкой воды – стехиометрический состав. Данный фактор учитывает, что жидкая вода содержит атомы водорода и кислорода в пропорциях, отличающихся от идеальной пропорции 2:1, свойственной отдельной молекуле воды. Показано, что стехиометрический индекс воды x – отклонение от идеальной пропорции – является независимой метастабильной переменной, которая определяет равновесные концентрации водородно-кислородных молекул. Рассмотрен способ оптического измерения x и представлен лазерный интерферометр, способный измерять стехиометрический индекс с точностью до 10^{-5} . Обсуждаются возможные применения интерферометра при исследованиях в области биофизики водных систем.

Ключевые слова: активные формы кислорода, лазерный интерферометр, плотность воды, шум.

Принято считать, что жидкая вода – это совокупность молекул воды, объединенных водородными связями в единую сеть, обладающую множеством дефектов, нарушающих целостность молекул [1]. В рамках этой картины образец жидкой воды представляет единую структуру, образованную атомами кислорода и водорода. Большинство из атомов объединены ковалентными связями в молекулы воды, но существует и часть «обломков» О, ОН, Н, формирующих различные кислородно-водородные молекулы, активные формы кислорода, в том числе, например, гидроксил-радикал, всего около 15 форм.

Известно около 40 реакций [2], реагенты и продукты которых представляют исключительно кислородно-водородные формы. Среди них имеются как очень быстрые, так и очень медленные реакции, что объясняет сложность процессов релаксации жидкой воды. Характерные масштабы времени занимают диапазон в 14 порядков.

Помимо этих химических превращений постоянно происходит протонный обмен: кислородно-водородные молекулы, имеющие в составе атомы водорода, способны обмениваться ими с другими молекулами. Протоны жидкой воды поэтому в значительной мере обобществлены, образуют подсистему, обладающую высокой подвижностью. Существованием этой подсистемы в высокочистой воде определяется ее электропроводность; последняя не может

быть объяснена, если считать, что вода – это совокупность инертных молекул воды.

Таким образом, жидкая вода представляет собою не только «бульон» из реагирующих между собой кислородно-водородных молекул, плавающих в материнской матрице химически инертных молекул. Вода является единой субстанцией, постоянно действующим химическим реактором, вовлекающим в реакции и сам «растворитель». Например, скорости сложных реакций кислородно-водородных форм зависят от величины рН. Все это следствие интенсивного протонного обмена. За исключением относительно стабильных кислородных форм и малоактивного H_2 , остальные молекулы, включая молекулы воды, существуют лишь как виртуальные образования с временем жизни порядка времени диэлектрической релаксации в воде [3].

Следствием существования в определенном выше смысле независимой протонной или водородной подсистемы в жидкой воде является и возможность изменения ее стехиометрического состава [4].

«Стехиометрия» в широком смысле слова – это пропорции количеств различных атомов, входящих в молекулу или химическое соединение. До 95% неорганических веществ не обладают постоянным составом. В химической кинетике термин относят и к пропорциям реагентов, обеспечивающим протекание реакций. Ниже данный термин использован в его прямом

смысле, как указание на то, что вещество жидкой воды может содержать атомы водорода и кислорода в пропорциях, отличающихся от идеальной пропорции 2:1, свойственной отдельной молекуле воды.

Считая образец жидкой воды единой системой, ее состав можно изобразить формулой H_nO_m , где n, m – большие числа, такие, что $n \approx 2m$. Условно, в пересчете на одну молекулу, стехиометрическое состояние образца записывается в виде $H_{2+x}O$, где параметр $x = n/m - 2$ имеет смысл относительного отклонения стехиометрического состава образца от идеальной пропорции 2:1. Ввиду огромности чисел n и m , отклонение x – *стехиометрический индекс* – фактически есть действительное число. Отклонение связано либо с избытком протонов ($x > 0$), либо с их недостатком ($x < 0$).

Понятие «стехиометрия воды» в русскоязычной литературе отсутствует, англоязычный же термин *water stoichiometry* употребляется редко и только для обозначения переменного количества молекул воды в каком-либо соединении. Термин «протонирование воды» употребляется также эпизодически и только в смысле закисления раствора каким-либо сильным химическим донором протонов.

Возникает вопрос: является ли понятие стехиометрии воды сколько-нибудь важным для физики и химии воды? Цель настоящей статьи в том, чтобы обосновать существенность этого понятия и представить способ экспериментального измерения x .

СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ СЛОЖНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

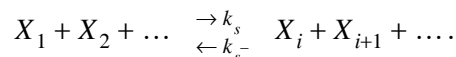
Рассмотрение кинетики сложных химических реакций начинается с записи формальной кинетической схемы, состоящей из S элементарных стадий:

$$\sum_{n=1}^N x_{sn} X_n = 0, \quad s = 1, \dots, S,$$

где N – число компонентов (типов молекул) реакции, n – номер компонента, s – номер стадии, x_{sn} – стехиометрическая матрица, элементами которой являются коэффициенты, с которыми компоненты X входят в стадию s . Эта схема дополняется уравнениями баланса масс для каждого из J элементов, входящих в молекулы:

$$\sum_{n=1}^N a_{nj} x_{sn} = 0, \quad s = 1, \dots, S, \quad j = 0, 1, \dots, J,$$

где a_{nj} – матрица чисел атомов j элемента в молекуле компонента X_n , или матрица состава (нулевой столбец соответствует зарядам частиц X_n). Пусть стадия s схемы имеет вид



Массив скоростей $k_s, k_s^-, s = 1, \dots, S$ обозначим k , а массив концентраций $X_n(t), n = 1, \dots, N$ через X . Скорость s -й стадии, определяемой как разность скоростей прямого и обратного процессов, обозначим $v_s = v_s^+ - v_s^- = v_s(k, X)$ и, соответственно, скорость изменения содержания n -го компонента, если элементарные реакции протекают независимо, равна

$$v^{(n)} = \sum_{s=1}^S x_{sn} v_s = \sum_{s=1}^S x_{sn} v_s(k, X).$$

С такими обозначениями уравнения кинетической схемы записываются следующим образом:

$$\frac{dX_n}{dt} \equiv v^{(n)} = \sum_{s=1}^S x_{sn} v_s(k, X), \quad N' - J' \text{ уравнений}$$

$$0 = \sum_{n=1}^N a_{nj} (X_n - X_{n0}), \quad J' \text{ уравнений}$$

$$N' \equiv \text{rank}(x_{sn}), \quad J' \equiv \text{rank}(a_{nj}).$$

Эту систему, рассмотренную в работе [5], далее используем для определения зависимости стационарных, $dX_n/dt = 0$, концентраций компонентов от их начальных значений X_{n0} . Тогда система алгебраических уравнений кинетики, дополненная уравнениями материального баланса, приобретает вид

$$0 = \sum_{s=1}^S x_{sn} v_s(k, X), \quad \sum_{n=1}^N a_{nj} X_n = \sum_{n=1}^N a_{nj} X_{n0}.$$

Эти N' уравнений позволяют найти N неизвестных стационарных концентраций X_n .

Можно ли менять начальные условия X_{n0} так, что конечное состояние остается неизменным? Заметим, что зависимость решения уравнений от X_{n0} определяется только столбцом правой части второго из равенств. Обозначим

его как I , а независимые вариации начальных значений – $\delta \equiv \delta_n$, т.е.

$$I(\delta) \equiv \sum_{n=1}^N a_{nj}(X_{n0} + \delta_n).$$

Вопрос, поставленный в начале параграфа, равнозначен существованию δ , удовлетворяющего уравнению $I(\delta) = I(0)$, где 0 обозначает столбец нулевых значений δ_n . Последнее уравнение сводится к системе I' линейных алгебраических уравнений для N' неизвестных значений δ_n

$$\sum_{n=1}^N a_{nj}\delta_n = 0.$$

Общее решение системы $\delta = \delta(a_{nj}, C_1, C_2, \dots, C_{N'-J'})$ содержит $N' - J'$ произвольных констант. Отсюда следует, что имеется произвол в выборе начальных условий; конечное стационарное состояние от этого не зависит. Оно определяется столбцом $I(0)$, который содержит J' строк, представляющих относительные содержания элементов в системе, т.е. элементный стехиометрический состав. От начальных условий зависит только путь релаксации, по которому система следует к стационарному состоянию. Путь релаксации, очевидно, зависит также и от стехиометрического состава.

Для идеализированного образца воды $S \equiv 40$, $N' \approx N \equiv 15$ и $J' = J = 2$. Последнее равенство означает, что стехиометрический состав воды определяется пропорцией количества двух элементов, или отклонением от идеальной пропорции – стехиометрическим индексом x . Таким образом: 1) начальные концентрации можно менять так, что индекс x и, соответственно, равновесное состояние воды не меняются и 2) x можно менять так, теоретически, что концентрация любого заданного компонента остается постоянной. В этом смысле стехиометрический индекс воды является независимой переменной. Равновесные концентрации водородно-кислородных молекул воды зависят только от x .

Сама по себе возможность отклонений x в образце воды очевидна, хотя бы из варибельности количества растворенного кислорода. Однако понятие нестехиометрической воды шире – оно включает факт определенной независимости x , возможности его подстройки и самостоятельного измерения как интегрального параметра состояния воды. В закрытой системе

x сохраняется – все химические реакции идут так, что эта величина остается постоянной. В открытой системе изменение x возможно за счет переноса массы, относительно медленного процесса.

Интересно, сводятся ли медленные изменения стехиометрического индекса воды к комбинации известных долгоживущих кислородно-водородных форм O_2 , H_2 , H_2O_2 (т.е. является ли описание, подобное приведенному химико-кинетическому, полным) или состояния со значительно измененной стехиометрией надо описывать также и в физических терминах? Ответ можно получить измерением концентрации этих форм и одновременным измерением стехиометрического индекса.

ИЗМЕРЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ИНДЕКСА ВОДЫ

Плотность воды зависит от x , что позволяет измерять стехиометрический индекс оптически методами. Коэффициент преломления пропорционален плотности воды ρ . Плотность определяется формулой $\rho \propto m/v$, где m и v – масса и объем молекулы воды. Обозначим эти же символами, но с указанием аргумента x , массу и объем структурной единицы нестехиометрической воды $H_{2+x}O$. Тогда $\rho(x) \propto m(x)/v(x)$. Дифференцируя это выражение, нетрудно получить относительное изменение плотности воды при варьировании величины x в виде

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{dy}{dx} \delta x = \left(\frac{m'}{m} - \frac{v'}{v} \right) \delta x,$$

где величины со штрихами есть соответствующие производные по x . Далее, поскольку $m(x) = (2 + x)m_H + m_O$ и $v(x) = (2 + x)v_H + v_O$, то $m' = m_H$ и, $v' = v_H$, где величины с индексами обозначают массы и объемы атомов. Учитывая, что объем атома приблизительно пропорционален кубу атомного радиуса r , и подставляя известные значения $m_H/m \approx 1/18$ и $r_H/r_O \approx 25/60$, получим $\delta\rho/\rho \approx -0,0076 \delta x$. Коэффициент преломления воды, $n \approx 1,33$ в оптическом диапазоне при комнатной температуре, измеряют с относительной точностью до 10^{-6} . Это есть минимальное измеренное значение $\delta\rho/\rho$. Соответственно, стехиометрический индекс воды может быть определен с абсолютной точностью δx порядка 10^{-4} .

Вышеописанный метод измерения x реализован нами в виде лазерного интерферометра Маха–Цандера (рис. 1). Интерферометр собран

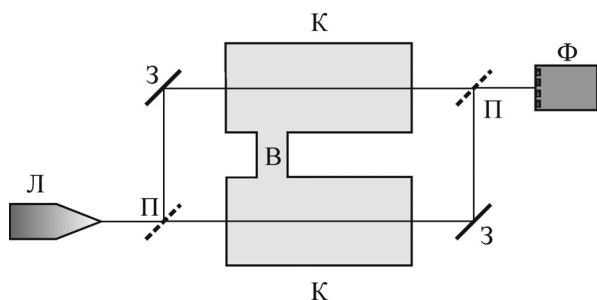


Рис. 1. Схема интерферометра для измерения релаксации разности плотностей образцов воды: Л – лазер, З – зеркало, П – полупрозрачное зеркало, К – кювета, В – водяной мостик, Ф – секционный фотоприемник.

на массивном немагнитном демпфированном оптическом столе; постоянная времени релаксации механического смещения около одной секунды. Источник излучения – стандартный гелий-неоновый лазер ЛГН-207А мощностью 1,5 мВт.

Интерференционная картина из нескольких полос засвечивает секционный фотодиодный приемник СФД4-05 таким образом, что расстояние между секциями составляет четверть периода интерференционного паттерна. Это позволяет отслеживать направление смещения полос. Мощность излучения лазера контролируется до разделения лучей при помощи отдельного фотоприемника. Сигналы секционного фотоприемника нормированы на мощность излучения лазера, что устраняет помехи, связанные с нестабильностью мощности. Сигналы секций оцифровываются 16-битным АЦП NI-6251 (National Instruments) и сохраняются в виде массива данных на компьютере для последующей обработки. На кюветах длиной 50 мм зафиксированы датчики температуры (NTC-термисторы). Сигналы термисторов также оцифровываются для учета температурных эффектов. Использование двух образцов (один контрольный) позволяет исключить синхронные долговременные релаксационные процессы (температурные вариации, химическая релаксация и др.) и выделить сигнал, соответствующий только исследуемому эффекту физико-химического воздействия.

Калибровка прибора осуществлялась при помощи медленного нагрева, приблизительно на 1 градус за 1 час, одного из двух образцов воды в кюветах. Изменение плотности воды приводит к смещению интерференционных полос. На рис. 2а показано изменение сигнала одного из секционных фотоприемников в относительных единицах в ходе нагрева. Выбором калибровочного коэффициента рассчитанное по

этим данным изменение показателя преломления воды приводилось в соответствие с известными данными [6]. На рис. 2б показан результат измерения Δn после калибровки.

Шумовые характеристики интерферометра иллюстрирует рис. 3, на котором приведены спектры мощности сигналов закрытого фотоприемника – 1, излучения лазера – 2, и сигнала интерференции в приборе, когда кюветы отсутствовали – 3, а также когда кюветы с образцами воды были размещены в интерферометре – 4 согласно рис. 1, но не соединялись водным мостиком. Подъем спектра (4) в левой области обусловлен синусоидальными изменениями (см. рис. 2).

Измерение коэффициента преломления по сдвигу интерференционных полос основано на очевидном соотношении $\Delta n = \lambda \varphi / 2\pi l$, где l – длина кюветы, λ – длина волны излучения, φ – фаза смещения интерференционного паттерна. С другой стороны, фаза связана с регистрируемым сигналом s фотоприемника: $\varphi = \arcsin(s)$. Поскольку фаза вычисляется из двух ортогональных сигналов, нормированных на единичную амплитуду, погрешность вычисления фазы определяется величиной стандартного отклонения сигнала δs . В полосе частот от 0,01 до 48 Гц, которая формирует почти весь шум в устройстве, стандартное отклонение для спектра (4) составило $\delta s = 0,059$. Соответственно, точность определения коэффициента преломления равна $\delta(\Delta n) = \delta s \lambda / 2\pi l$, т.е. около $1,2 \cdot 10^{-7}$. Стехиометрический индекс может быть тогда найден с абсолютной точностью δx порядка 10^{-6} . Винеровский характер шума, $1/f^2$, исключает повышение отношения сигнал/шум путем удлинения выборки: появляются все более крупные флуктуации. Дальнейшее увеличение точности измерений связано со снижением собственных шумов лазера. Точность измерения Δn прозрачной жидкости в нашем приборе на два порядка выше точности стандартных волоконно-оптических рефрактометров [7], несколько больше лазерных жидкостных рефрактометров [8–10] и приближается к точности лазерных рефрактометров для газов.

Возможность измерения стехиометрического индекса растворов показана на рис. 4. Измерялась алгебраическая сумма изменений коэффициента преломления в двух кюветах с жидкостью при одинаковой температуре. Среднеквадратичная амплитуда флуктуаций температуры составила $0,02^\circ\text{C}$. В одной из кювет изначально находилась вода, в другой – 3% раствор пероксида водорода. Кюветы соединялись водным мостиком, что приводило к диффузии

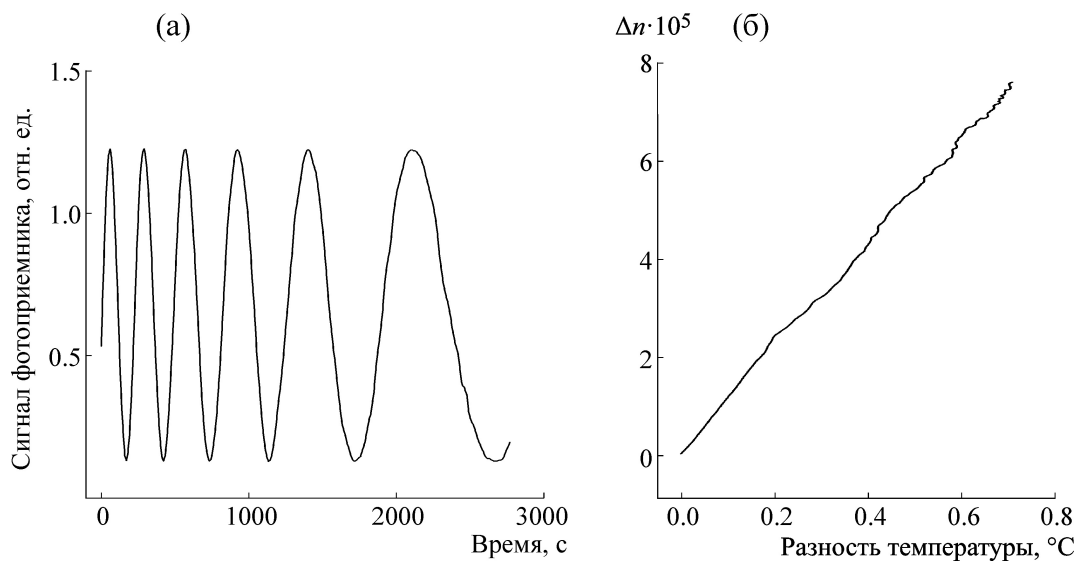


Рис. 2. Запись одного из сигналов фотоприемника при смещении интерференционных полос в ходе нагрева образца воды (а) и компьютерная обработка сигналов фотоприемника и термисторов (б) после калибровки прибора.

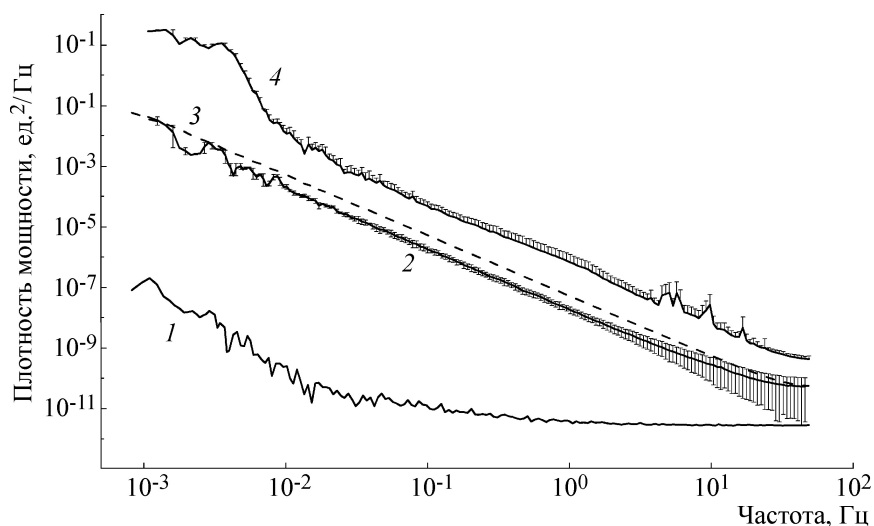


Рис. 3. Спектры плотности мощности собственных шумов секционного фотоприемника (1), излучения лазера (2), сигнала интерференции в отсутствие (3) и с образцами воды (4) в кюветах. Для некоторых кривых показаны стандартные отклонения оценок спектральных компонент.

молекул пероксида в кювету с водой. Соответственно, менялись плотности растворов, а показатели преломлений выравнивались. На рис. 4 приведена запись процесса в течение около полутора часов. За это время стехиометрический индекс растворов изменился, согласно расчету по рис. 4, на 0,0015 в каждом из них, но в противоположных направлениях.

Представленный здесь интерферометр отличается открытой и увеличенной интерферометрической базой, до 60 см, что позволяет со-

вместать с ним различные системы магнитной экспозиции и электрохимические устройства.

ОБСУЖДЕНИЕ

В работах коллектива А.И. Коновалова сообщается о том, что в разбавленных до $10^{-20} \div 10^{-6}$ М водных растворах биологически активных веществ образуются наноразмерные ассоциаты, состоящие предположительно из упорядоченных структур воды, появление которых коррелирует с биологической активностью растворов (см., например, [11]). Интересно связать

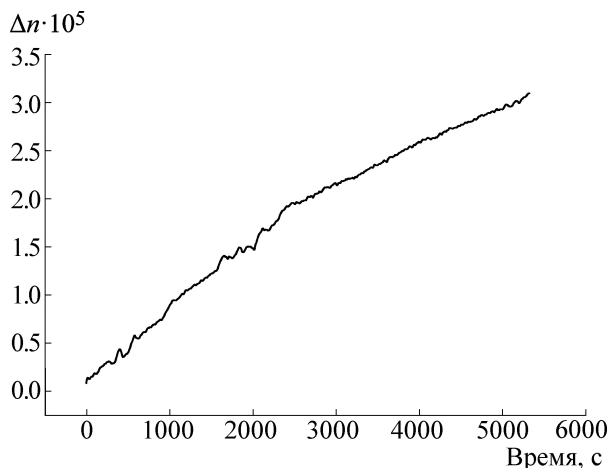


Рис. 4. Измерение разности показателей преломления двух образцов водных растворов в ходе диффузионного изменения их плотности.

это явление с пространственными неоднородностями отклонений стехиометрического состава воды по образцу. До тех пор, пока не закончен процесс релаксации к стационарному состоянию, в образце происходит превращение одних форм энергии в другие, т.е. имеются, по крайней мере умозрительно, потоки энергии и массы, которые, согласно принципам неравновесной термодинамики, могут порождать колебания и диссипативные структуры.

В отличие от активных форм кислорода, быстро утилизируемых организмом, отклонения стехиометрического состава воды метастабильны и, возможно, способны оказывать на организмы пролонгированное действие.

Лазерный интерферометр предполагается использовать для исследования электрокинетических и диффузионных явлений – не только по изменению оптической плотности, но и по изменению спектра интерференционных шумов. В частности, интересно исследование влияния электромагнитных полей на водные растворы белков, на растворитель. О наблюдении таких эффектов сообщали многие исследователи (например, [12–15], обзор имеется в [16]). Есть и теоретические модели, рассматривающие спи-

новую протонную подсистему воды, обменное взаимодействие близкорасположенных протонов, в качестве первичной мишени биологического действия магнитных полей [17]. Особый интерес связан с возможностью измерения больших отклонений стехиометрического индекса воды – отклонений противоположного знака, предположительно возникающих в приэлектродных областях в процессе электролиза воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Г. Маленков, Журн. структур. химии **47**, S5 (2006).
2. А. Н. Игнатъев, А. Н. Пряхин и В. В. Лунин. Изв. РАН. Сер. хим. **6**, 1151 (2008).
3. S. Meiboom, J. Chem. Phys. **34**, 375 (1961).
4. В. Н. Бинги, Биомед. радиоэлектроника **2**, 7 (1998).
5. Н. М. Эмануэль и Д. Г. Кнорре, *Курс химической кинетики* (Высш. шк., М., 1984).
6. G. Abbate, U. Bernini, E. Ragozzino, and F. Somma, J. Phys. D: Appl. Phys. **11**, 1167 (1978).
7. J. Villatoro and D. Monzón-Hernández, J. Lightwave Technology **24**, 1409 (2006).
8. T. Allsop, R. Reeves, D. J. Webb, et al., Rev. Sci. Instruments **73**, 1702 (2002).
9. N. A. Russo, A. O. Tonso, and E. E. Sicre, Optics & Laser Technology **25**, 109 (1993).
10. H. Hattori, H. Kakui, H. Kurniawan, and K. Kagawa, Appl. Optics **37**, 4123 (1998).
11. И. С. Рыжкина, Ю. В. Киселева, Л. И. Муртазина и А. И. Коновалов, Докл. РАН **446**, 303 (2012).
12. E. E. Fesenko and A. Y. Gluvstein, FEBS Lett. **367**, 53 (1995).
13. V. I. Tikhonov and A. A. Volkov, Science **296** (5577), 2363 (2002).
14. И. Ю. Петрушанко и В. И. Лобышев, Биофизика **49**, 22 (2004).
15. В. И. Брусков, С. В. Гудков, С. Ф. Чалкин и др., Докл. РАН. Сер.: Биохимия, биофизика, молекулярная биология **425**, 827 (2009).
16. В. Н. Бинги, *Принципы электромагнитной биофизики* (Физматлит, М., 2011).
17. В. Н. Бинги и А. Б. Рубин, Биомед. радиоэлектроника **2-4**, 63 (2007).

Relaxation of Liquid Water States with Altered Stoichiometry

V.N. Binhi and R.M. Sarimov

Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 38, Moscow, 119991 Russia

The integral parameter of the physical state of liquid water, its stoichiometry composition, is considered. This factor takes into account that the substance of liquid water contains oxygen and hydrogen atoms in the proportion other than the ideal 2:1 ratio characteristic of a separate water molecule. The stoichiometry index x of water – a deviation from the ideal ratio – is shown to be an independent metastable variable that determines equilibrium concentrations of the oxygen-hydrogen molecules. The optical method for measuring x is suggested, and a laser interferometer is described that is capable of measuring the stoichiometry index to an accuracy of 10^{-5} . Possible applications of the instrument in biophysics of water systems are discussed.

Key words: reactive oxygen species, laser interferometer, density of water, noise