

УДК 539.196

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СПИН-МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОДЫ

А. А. Белов<sup>1</sup>, В. К. Конюхов, В. П. Логвиненко, В. И. Тихонов

*Измерена диэлектрическая проницаемость жидкой воды при комнатной температуре с переменным содержанием ортомолекул от 90 до 75% на частоте 1 МГц. Установлено, что с точностью  $2 \cdot 10^{-5}$  проницаемость не зависит от концентрации молекул с ядерным спином. Описывается метод измерения проницаемости воды с учетом формирования двойного электрического слоя на обкладках конденсатора.*

Существование спиновых модификаций у молекул с одинаковыми ядрами было предсказано квантовой механикой в начале ее становления. Разделение водорода на орто- и параводород явилось значительным успехом новой теории. В то же время, была поставлена задача о разделении спин-модификаций других молекул и, в частности, молекулы воды. Эта проблема получила свое решение в последнее время.

Разработка лабораторных методов получения спин-модифицированной воды, методов ее хранения и транспортировки [1 – 3] и спектроскопического метода определения концентрации молекул ортоводы и параводы в газовой фазе [4, 5] позволили начать экспериментальное изучение индивидуальных свойств спиновых модификаций воды в парообразном, жидком и твердом состояниях. Спин-модифицированная вода – это вода, у которой природное равновесное содержание спиновых модификаций (ортовода и паравода) изменено в ту или другую сторону, аналог орто-параводорода.

Было установлено, что спин-модифицированная вода (СМ вода) является термодинамически (статистически) неравновесным состоянием обычной воды, которая переходит

<sup>1</sup>Московский государственный университет.

в равновесное состояние с характерным временем 45 мин для образцов чистой воды при комнатной температуре. Для замороженной СМ воды при температуре жидкого азота время релаксации в равновесное состояние увеличивается до 4,5 месяцев [6]. Установлено также, что вращательные спектры спин-модификаций воды различны и не перекрываются в газовой фазе [5], что поведение молекул ортоводы и параводы различно при адсорбции на поверхности твердых тел [7, 8] и что слабые магнитные поля влияют на адсорбцию молекул ортоводы [9].

Перечисленные выше свойства, будь то вращательное движение в газовой фазе или селективная по ядерному спину адсорбция при начальной стадии заполнения поверхности, характеризуют отдельную молекулу воды; взаимодействия с другими молекулами воды не играют определяющей роли. Интересны, однако, те макроскопические свойства СМ воды, где взаимодействия между молекулами существенны, например, плотность и диэлектрическая проницаемость жидкости. Если магнитные ядерные спин-спиновые взаимодействия молекул воды участвуют в формировании кластерной структуры жидкости, то увеличение концентрации молекул ортоводы, носителей ядерного спинового момента, до 90% по сравнению с равновесным значением 75% должно проявиться в изменении плотности, а следовательно, и диэлектрической проницаемости жидкости.

Цель настоящей работы состоит в измерении диэлектрической проницаемости  $\epsilon_m$  спин-модифицированной воды как функции времени. Так как СМ вода со временем превращается в обычную воду, то ее макроскопические характеристики монотонно приближаются к своим равновесным значениям. Это утверждение справедливо и для диэлектрической проницаемости, которая от значения  $\epsilon_m$  стремится к значению  $\epsilon_0$  для равновесной воды.

Измерения диэлектрической проницаемости воды осуществлялись генераторным методом, суть которого состоит в том, что исследуемое вещество помещается между электродами измерительного конденсатора, который является частью колебательного контура генератора гармонических колебаний. Диэлектрическая проницаемость исследуемого вещества определяется по значению частоты генерации и известным величинам индуктивности колебательного контура и паразитных емкостей схемы. Существенное достоинство генераторного метода состоит в возможности измерить частоту генерации с высокой точностью.

Надежная регистрация малых по величине вариаций  $\epsilon_m$  воды затрудняется тем, что сразу после заполнения измерительного конденсатора водой начинается формирование двойных электрических слоев у поверхности электродов и адсорбция на их поверхности

молекул воды и содержащихся в ней примесей. Двойные слои и слои адсорбированных молекул изменяют емкость конденсатора и поэтому приводят к погрешностям в определении объемной диэлектрической проницаемости. Величина этой погрешности зависит от температуры, материала электрода, чистоты его поверхности, от химического состава и концентрации примесей в воде. Процесс формирования слоев происходит за счет диффузии частиц в жидкости, для чего требуется некоторое время.

Как показали наши эксперименты, изменение емкости конденсатора за счет формирования слоев становится меньше точности эксперимента через несколько часов после заполнения конденсатора водой. Во время формирования слоев изменение емкости конденсатора по этой причине составляет величину  $\sim 1\%$ . Так как время релаксации СМ воды меньше времени формирования слоев, то изменение емкости из-за формирования слоев маскирует вариации  $\epsilon_m$ , вызванные изменением орто-пара состава воды.

Достигнутая в настоящих опытах точность измерения действительной части диэлектрической проницаемости воды  $\Delta\epsilon'/\epsilon' \sim 10^{-5}$  получена методом сравнения емкостей двух конденсаторов одинаковой конструкции, один из которых заполнялся модифицированной водой, а другой контрольной водой с равновесным орто-пара составом. Конденсаторы поочередно подключались к колебательному контуру генератора, и регистрировались частоты генерации  $f_m$  и  $f_0$  соответственно. Период коммутации конденсаторов  $\sim 1$  мин выбран существенно короче времени формирования двойных слоев и времени спин-конверсии, так что разность частот  $f_m - f_0$  как функция времени характеризует изменение объемной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_m(t)$  модифицированной воды при ее релаксации к равновесию и процесс формирования двойных слоев.

Измерительный генератор представлял собой неинвертирующий усилитель с положительной обратной связью через цепь, образованную последовательно соединенными омическим сопротивлением и параллельным колебательным контуром. Частота генерации  $\nu_0 + \Delta\nu$  в такой системе определяется условием баланса фаз, когда колебательный контур (резонансная частота  $\nu_0$ ) компенсирует фазовый сдвиг от усилителя [10]. Изменение частоты  $\Delta\nu$  зависит от добротности колебательного контура и, следовательно, от потерь ( $\text{tg}\delta$ ) в исследуемой жидкости. В нашем случае усилитель имел регулировку фазового сдвига такую, что  $\Delta\nu/\nu_0 \leq 5 \cdot 10^{-6}$ , так что разбросом образцов воды по проводимости можно было пренебречь в пределах указанной выше точности измерения  $\epsilon'$ .

Измерительный генератор имел систему стабилизации амплитуды. На частоте генерации  $10^6$  Гц амплитуда напряжения на колебательном контуре составляла 50 мВ, так

что выполнялось условие, принятое в электрохимии при измерениях емкости двойного слоя [11].

Электроды конденсаторов имели вид коаксиальных цилиндров: внутренний диаметр внешнего электрода равнялся 15 мм, диаметр внутреннего электрода – 13 мм, длина рабочей части – 100 мм. Идентичность электродов в обоих конденсаторах проверялась по разности частот генерации после заполнения конденсаторов дистиллированной водой из одного источника. Очистка и многократная промывка электродов привела к выравниванию адсорбционных свойств поверхности электродов обоих конденсаторов до величины  $1 \cdot 10^{-5}$  в пересчете на диэлектрическую проницаемость.

Измерения  $\epsilon'$  проводились для образцов дистиллированной воды при комнатной температуре с удельным сопротивлением  $10^5$  ом/см и концентрацией ортовода 90%. Образцы СМ воды готовились по методике работы [6] и хранились при температуре жидкого азота. Контрольные образцы воды готовились также по методике работы [6] и отличались от образцов СМ воды только тем, что выдерживались в течение нескольких часов при комнатной температуре для релаксации в равновесное состояние. Такая процедура обеспечивала идентичность химического состава и концентраций примесей в образцах СМ воды и контрольной воды.

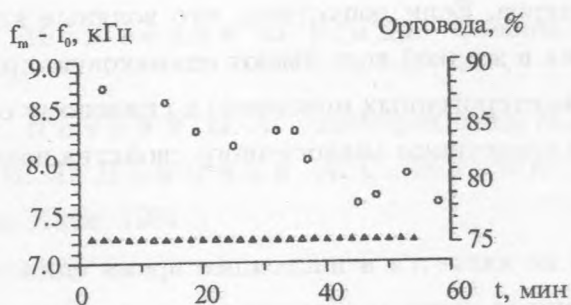


Рис. 1. Зависимость от времени диэлектрической проницаемости (треугольники) и концентрации ортомолекул (кружки) в спин-модифицированной воде.

Типичная зависимость разности  $f_m - f_0$  частот генерации для конденсатора, наполненного СМ водой, и конденсатора с контрольной водой как функция времени приводится на рис. 1. Начальная разность частот объясняется небольшим различием геометрических размеров конденсаторов, что связано с допусками при механической обработке



деталей. На этом же рисунке приводится кривая, взятая из [6], которая показывает, как изменяется со временем концентрация ортоводы в образце за счет релаксации СМ воды к равновесному состоянию. Точки на кривой получены из количественных спектроскопических измерений. Из рисунка видно, что уменьшение концентрации ортомолекул воды в интервале 90 – 75% с точностью до  $2 \cdot 10^{-5}$  не влияет на действительную часть диэлектрической проницаемости жидкости. Это позволяет сделать вывод о том, что ядерные спины молекул не оказывают влияния на формирование структурных элементов в жидкой воде. Если такое влияние было, то оно сказалось бы на плотности воды, а через плотность – на диэлектрической проницаемости.

Этот центральный результат настоящей работы возможно объяснить, если исходить из кластерной модели жидкой воды [12] и несколько шире интерпретировать результаты работ [1, 3, 8]. Обнаруженное в этих работах различие в способности ортомолекул и парамолекул воды переходить в конденсированную фазу проявлялось лишь в гетерогенных средах. Зависимость спин-селективных свойств от концентрации воды, например, в смеси воды и углекислоты показывает, что при больших концентрациях воды селективность уменьшается и в предельном случае чистой воды стремится к нулю. В случае чистой воды образующиеся при конденсации кластеры оказываются равновесными по концентрации ортомолекул и парамолекул воды [3]. Из этого можно сделать вывод, что спиновое состояние молекул в случае чистой воды никак не влияет на образование водяных кластеров. Если допустить, что водяные кластеры в газовой фазе и кластерные образования в жидкой воде имеют одинаковую природу, то нечувствительность чистой воды (без гетерогенных примесей) к спиновому состоянию молекул можно считать закономерным следствием аналогичного свойства водяных кластеров в газовой среде.

Кластерная модель не является в настоящее время единственной моделью жидкой воды, поэтому приведенные выше соображения не снимают вопроса о том, что будет происходить с макроскопическими свойствами чистой воды, если в ней искусственно создать избыток молекул одной из спин-модификаций. Результат настоящей работы является новым подтверждением кластерной структуры жидкой воды.

Авторы выражают благодарность профессору В. Ф. Киселеву за обсуждение проблем, связанных с темой настоящей публикации.

Работы, описанные в этой публикации, частично поддержаны Международным научным фондом, грант No. MC6300.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ко н ю х о в В. К., Т и х о н о в В. И., Т и х о н о в а Т. Л.,  
Ф а й з у л а е в В. Н. Письма в ЖТФ, **12**, N 23, 1438 (1986).
- [2] Ко н ю х о в В. К., Т и х о н о в В. И., Т и х о н о в а Т. Л.,  
Ф а й з у л а е в В. Н. Способ разделения газовой смеси. Авторское свидетельство  
N 1469289, 1988.
- [3] Ко н ю х о в В. К., Т и х о н о в В. И., Т и х о н о в а Т. Л. Краткие сообщения  
по физике ФИАН, N 9, 12 (1988).
- [4] Бу л а т о в Е. Д., В и н о г р а д о в Е. А., И р и с о в а Н. А. и др., ЖТФ,  
**49**, N 6, 1290.
- [5] Т и х о н о в В. И. Труды ИОФАН, **12**, 65 (1988).
- [6] Ко н ю х о в В. К., Л о г в и н е н к о В. П., Т и х о н о в В. И. Краткие  
сообщения по физике ФИАН, N 5 - 6, 84 (1995).
- [7] Ко н ю х о в В. К., Т и х о н о в В. И., Т и х о н о в а Т. Л. Краткие сообщения  
по физике ФИАН, N 9, 12 (1988).
- [8] Ко н ю х о в В. К., Т и х о н о в В. И., Т и х о н о в а Т. Л. Краткие сообщения  
по физике ФИАН, N 12, 18 (1988).
- [9] Ко н ю х о в В. К., Т и х о н о в В. И. Краткие сообщения по физике ФИАН  
N 1 - 2, 12 (1995).
- [10] М и г у л и н В. В., М е д в е д е в В. И. и др. Основы теории колебаний, М.,  
Наука, 1988.
- [11] Д а м а с к и н Б. Б., П е т р и й О. А. Электрохимия, М., Высшая школа, 1987.
- [12] А н т о н ч е н к о В. Я., Д а в ы д о в А. С., И л ь и н В. В. Основы физики  
воды, Наукова думка, Киев, 1991.