

11. Bordere, S. Industrial production and applications of carbon nanotubes [Text] / S. Bordere, J. M. Corpart, N. E. Bounia, P. Gaillard, N. Passade-Boupat, P. M. Piccione, D. Plée // Arkema, Groupement de Recherches de Lacq. Available: www.graphistrength.com.
12. Кривцов, Е. Е. Исследование характеристик наномодифицированных сухих строительных смесей [Текст] / Е. Е. Кривцов, Н. М. Никулин, Е. В. Ясинская // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – №2. – С. 29-32.
13. Логанина, В. И. Реологические свойства композиционного известкового вяжущего с применением синтетических цеолитов [Текст] / В. И. Логанина, С. Н. Кислицына, Л. В. Макарова, М. А. Садовникова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2013. – № 4. – С. 37-42.

Обговорюється питання відмінності характеру обертальних та лібраційних коливань молекул води в її різних фазових станах - у рідкій воді, льоду та «зв'язаній воді». Розглядаються фізичні наслідки цих змін для теплофізичних властивостей води в різних станах. Обговорюється вплив «зв'язаних» молекул води на формування та зміну структури макромолекул у водних розчинах

Ключеві слова: зв'язана вода, обертальні та лібраційні коливання, коливальні ступені свободи, теплоємність

Обсуждается вопрос отличия характера вращательных и либрационных колебаний молекул воды в ее различных фазовых состояниях - в жидкой воде, льде, «связанной воде». Рассматриваются физические последствия этих изменений для теплофизических свойств воды в различных состояниях. Обсуждается влияние «связанных» молекул воды на формирование и изменение структуры макромолекул в водных растворах

Ключевые слова: связанная вода, вращательные и либрационные колебания, колебательные степени свободы, теплоемкость

УДК 539.194: 544.273

ОСОБЕННОСТИ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ МОД КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В СВОБОДНОМ И СВЯЗАННОМ СОСТОЯНИЯХ

Н. Т. Малафеев

Кандидат физико-математических наук, доцент*

E-mail: mnt49@mail.ru

Н. И. Погожих

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой*

E-mail: drpogozhikh@mail.ru

Е. А. Иштван

Ассистент*

E-mail: egor_ishtvan@mail.ru

*Кафедра энергетики и физики

Харьковского национального
университета питания и торговли

ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051

1. Введение

Известно, что лед при нормальном давлении выше температуры 0°C плавится, а вода ниже 0°C может находиться в переохлажденном состоянии [1 – 4]. Пищевые продукты замерзают при температурах несколько ниже 0°C [5], а содержащаяся в них «связанная вода» не замерзает при -20°C и не испаряется при 100°C. Назрела необходимость обсуждения особенностей поведения молекул воды и теплофизических параметров воды для различных фазовых состояний – жидкой воды, льда и «связанной воды». Одним из ключевых моментов изучения поведения молекул может стать рассмотрение изменений характера их колебаний в различных фазах [6].

2. Постановка проблемы

Свойства вещества зависят как от взаимодействий между его атомами и молекулами, так и от колебатель-

ных спектров этих атомов и молекул и от числа колебательных мод в нем. Данные вопросы подробно рассматриваются в рамках теории эффекта Яна – Теллера (ЭЯТ) [7]. Хотя свойства воды широко обсуждаются в литературе [1 – 4], однако проблеме изучения колебательных мод молекул воды до сих пор не уделено должного внимания, за исключением работы [6], где предложен новый подход к данной проблеме.

3. Литературный обзор

Хотя колебательные спектры в воде изучаются достаточно давно [2, 4], однако вследствие связанности колебаний и отсутствия информации об их модах, эта проблема остается острой как для молекул воды, так и для их атомов водорода (протонов). В работе [6] в рамках теории ЭЯТ рассматривались возможные моды колебаний молекул воды в жидкой фазе и результаты их влияния на свойства воды. Было показано, что данные колебания молекул в жидкой фазе относятся к классу

либрационных мод и соответствуют двумерным вращательным колебаниям молекул воды. В различных фазовых состояниях у молекул воды число вращательных мод колебаний может быть разным, что должно повлиять на свойства соответствующих фаз воды.

Согласно теореме Яна – Теллера [7] в многоатомных системах линейные связи, как правило, неустойчивы и изгибаются (статически, а с нагревом – динамически). Для жидкой воды рассмотрены водородные связи между молекулами и их динамические изгибы в воде вследствие динамического ЭЯТ [6, 7]. Современная теория ЭЯТ рассматривает особенности колебаний атомов и молекул в системе, их влияние на динамику ее свойств и соответствующие структурные фазовые превращения в этой системе. Высокотемпературная фаза всегда имеет новые кооперативные колебательные моды, которые в низкотемпературной фазе были хаотическими и затухающими. Отметим, что теплоемкости веществ пропорциональны числу этих мод у их молекул.

Целью данной работы является физическое обоснование нового подхода к рассмотрению взаимодействий и особенностей динамики молекул воды в твердом, жидком и связанном состояниях на основе результатов работы [6]. На базе данного анализа становится возможным объяснение различия имеющихся физических и теплофизических свойств воды в этих состояниях.

4. Вращательные и либрационные колебания молекул воды в различных фазовых состояниях

Отличие фазовых состояний воды и льда кроется в появлении в жидкой фазе кооперативных либрационных колебаний молекул [6]. При этих колебаниях протоны молекул воды совершают упорядоченные, связанные двумерные вращательные колебания вокруг осей водородных связей (*H* – связей) в плоскостях, перпендикулярных к этим осям. Данные вращения протонов вокруг осей *H* – связей сопровождается динамическими изгибами этих *H* – связей в воде на некоторый средний угол ϕ . Наблюдаемый изгиб *H* – связей в воде является динамическим. Он обусловлен действием на протоны молекул воды значительных, поперечных к оси *H* – связи импульсов, моментов импульсов и центробежных сил инерции, действующих на них при их вращении вокруг осей этих связей (рис. 1).

Вследствие несимметричности молекул воды они имеют 3 главных момента инерции вдоль осей *x*, *y*, *z* молекулы (рис. 1) и, соответственно, 3 частоты собственных вращательных колебаний. Но эти частоты вращательных колебаний молекул в жидкой воде являются не независимыми, а связанными при либрационных колебаниях законом сохранения момента импульса [6, 8], а траектории движения протонов – круговыми либо эллиптическими.

Поскольку структуры льда и воды достаточно «рыхлые» – всего по 4 соседа у молекулы, то росту амплитуд либрационных колебаний протонов соседние атомы и молекулы механически не препятствуют. Поэтому амплитуды этих колебаний определяются только моментом импульса протонов, силами межмолекулярного взаимодействия и потерями энергии

вращения молекул на трение и электромагнитное излучение. С нагревом наблюдается рост углов изгиба связей, что также способствует уменьшению сил межмолекулярных взаимодействий и росту амплитуд всех колебаний. Вращательные колебания относятся к классу сдвиговых, а потому уменьшение при фазовом переходе и затем обращение в нуль статического модуля сдвига в жидкой фазе также благоприятствует росту амплитуд этих колебаний.

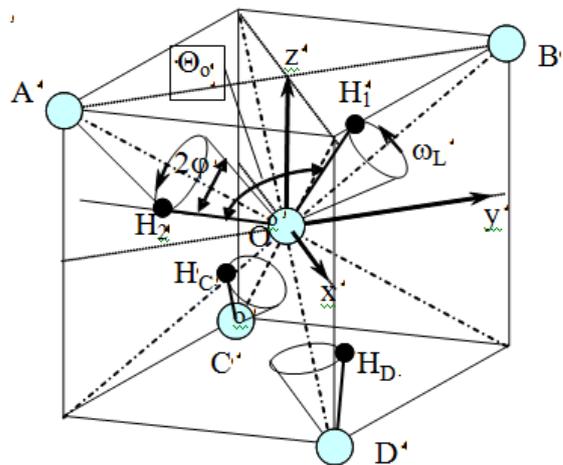


Рис. 1. Идеализированная картина либрационных колебаний молекулы воды (в центре куба) с траекториями вращений протонов *H*₁ и *H*₂, также протонов соседних молекул *H*₃ и *H*₄ – при правильном тетраэдрическом расположении атомов кислорода соседних молекул воды *A*, *B*, *C* и *D*

В работе [6] указывается, что либрационные колебания во льду быстро затухают и поэтому *H* – связи в нем прямые, а не изогнуты динамически как в воде. Однако дополнительные вращательные колебания в нем все же возбуждаются, что ведет к увеличению эффективного числа колебательных степеней свободы и теплоемкости льда (при 0°С их вклад составляет до 25% сравнительно с их вкладом в жидкой воде). Главной причиной стимуляции вращательных колебаний во льду, с амплитудой $\phi = \Delta\theta$ около 5° [2], может являться отличие межмолекулярного угла между протонами в молекуле воды θ_0 (104,5° - рис. 1) от тетрагонального угла структуры θ_m (109,5°).

Сравнительно малый вклад в теплоемкость (25%) от слабых затухающих колебаний во льду, по-видимому, является следствием того, что данные колебания являются не только затухающими, но и преимущественно одномерными вращательными (вращение только вокруг одной из осей молекулы). Данное предположение об одномерных вращениях во льду видимо подтверждается тем фактом, что с понижением температуры либрационные линии в его спектрах становятся более узкими [4].

Вследствие более сильных сил связей во льду, сравнительно с жидкой водой, молекулы имеют большие частоты колебаний их локальных зарядов. Поэтому данные колебания будут быстрее затухать вследствие более сильного их электромагнитного излучения. Силы, приводящие к возбуждению поперечных колебаний, еще недостаточны для возбуждения устойчи-

вых либрационных колебаний, поскольку отклонения протонов от кристаллических осей во льду еще малы и хаотичны. Даже при возбуждении второго поперечного колебания, перпендикулярного первому, эти колебания, хотя и могут привести к вращению протонов вокруг осей H - связей, будут лишь быстрее затухать из-за наличия двух связанных колебаний. Лишь при значительных амплитудах колебаний и изгибах H - связей (около 15° [2 – 4]) произойдет значительное ослабление (примерно вдвое) этих связей, приводящее к понижению собственных частот колебаний и, соответственно, релаксационных потерь на излучение и трение.

Ослабление одной H - связи для молекулы воды приводит к заметному ослаблению не только ее, но и также других связанных с нею H - связей [1 – 4], что будет способствовать росту изгибов всех связей. Рост температуры во льду приведет к росту не только амплитуд, но и числа протонов, отклоненных от осей H - связей. Вследствие этого на соседние протоны будут воздействовать значительные поперечные механические и электромагнитные силы. При синхронизации колебаний соседних молекул эти силы будут способствовать компенсации потерь их энергии вращательных колебаний за счет излучения и трения. При синхронизации колебаний потери на трение будут уменьшаться, поскольку относительные движения соседних молекул тоже уменьшатся.

Однако лишь при температуре 0°C компенсация потерь в новой жидкой фазе становится значительной и полной, а тепловая энергия протонов достаточной для их устойчивого вращения вокруг осей H - связей в новом круговом минимуме адиабатического потенциала [6, 7]. В результате этого лед переходит в новое фазовое состояние, в котором колебания молекул становятся синхронизированными и кооперативными, а изгибы H - связей становятся значительными по величине и устойчивыми. Ослабление при плавлении (при 0°C) сил H - связей вследствие их изгибов, ведет к росту амплитуд поступательных и, особенно, вращательных колебаний всех молекул и, главное, к появлению устойчивых двумерных круговых вращательных колебаний – либрационных колебаний (рис. 1).

В результате скачка амплитуд либрационных колебаний, изгибов всех H - связей, структура льда кардинально изменяется и переходит из упорядоченной кристаллической фазы в более неупорядоченную жидкую, в которой выше точки плавления сохраняется лишь ближний порядок между молекулами.

Видимо, можно говорить о том, что структура льда определяется в основном электростатическими и обменными взаимодействиями, приводящими к правильному кристаллическому упорядочению всех молекул. Основой такой структуры являются взаимодействия электронных орбиталей атомов кислорода. Наиболее сильно при плавлении уменьшается обменное взаимодействие – до 10..20% от значения в кристаллической фазе [8]. Можно предположить, что быстрый обмен электронами между электронными орбиталями соседних атомов способствует появлению сил, стабилизирующих расположение этих атомов вдоль кристаллографических осей кристаллической фазы, а ослабление обменного взаимодействия приводит к разрушению этой фазы.

В жидкой воде у молекул появляется значительная механическая вращательная энергия. При этом центрами приложения механических сил и моментов, амплитуд колебаний становятся центры тяжести молекул воды, положение которых заметно смещено относительно ядер атомов кислорода.

При охлаждении воды ниже 0°C и при отсутствии в ней микрокристаллов льда, как зародышей новой низкотемпературной фазы, она может значительно переохладиться [3]. Поскольку моменты вращения протонов вокруг осей H - связей в жидкой фазе будут сохраняться, то при этом вследствие кооперативности колебаний для всей системы молекул будут сохраняться и их либрационные колебания, и число колебательных степеней свободы для всех молекул. Таким образом, вода не будет изменять своего колебательного состояния и будет оставаться жидкой, хотя и в метастабильном состоянии.

Только при появлении в воде микрокристаллов льда у молекул, которые находятся около поверхности этих кристаллов либрационные колебания релаксируют. При исчезновении этих колебаний будет выделяться значительная энергия вращательного движения протонов молекул в виде теплоты кристаллизации. В результате все H - связи выпрямляются и усиливаются, а амплитуды всех колебаний молекул, особенно вращательных, при этом существенно уменьшаются. Таким образом, ближний порядок между молекулами в жидкой воде вследствие происходящего процесса упорядочения электронных орбиталей и значительного усиления при этом энергий H - связей трансформируется в дальний порядок в кристаллическом льде.

В кубическом льду I_c все H - связи димеров типа «*транс*» – равноценны, сильны и могут наблюдаться лишь при очень низких температурах. Поэтому фазовое превращение более прочного и симметричного кубического льда I_c в менее симметричный гексагональный лед I_h может рассматриваться как переход, в котором появляется возможность для существования при нагреве новых колебательных мод. Однако, согласно теории эффекта Яна - Теллера [7], симметрия кристалла при фазовых превращениях с нагревом должна повышаться, а не понижаться как для льда I_h . Это видимо может свидетельствовать о том, что кубический лед I_c изначально является метастабильным и не может быть получен путем простого охлаждения льда I_h , что, хорошо согласуется с экспериментальными данными [1 – 4]. Возможно, что это связано с различием углов Θ_m - Θ_o , увеличивающей упругую энергию.

Важным вопросом, особенно для пищевых и биологических продуктов и сред, является физическое состояние молекул «связанной воды». Это та вода, молекулы которой сильно связаны с макромолекулами пищевых или других веществ или с поверхностью. Такую воду трудно испарить при сушке даже при 100°C и она не замерзает и при температуре -20°C [5]. В [1] указывается на особенное состояние молекул воды около поверхностей тел. Представляется интересным сравнить ее физическое и колебательное состояние с рассмотренными выше состояниями обычной «свободной» воды и льда.

«Связанные» молекулы воды можно изначально разделить на 2 группы:

– «внутренние»: отдельные несвязанные или слабосвязанные между собой молекулы воды внутри объема белка или полимера и, для которых отсутствуют связи с молекулами воды в объеме – «свободной» водой,

– «поверхностные»: молекулы воды в монослое или в нескольких (2...3) монослоях на поверхности полимера или стенки, имеющие с ними сильные связи и малую скорость обмена с молекулами «свободной» воды.

«Внутренние» молекулы 1-й группы, иногда отдельные молекулы, не могут совершать либрационные или вращательные колебания, т.к. они окружены и взаимодействуют с массивными соседними макромолекулами. Хотя молекулы полимера могут иметь достаточно подвижные цепи, но они очень длинные и массивные, а потому их собственные частоты колебаний довольно низкие, сравнительно с водой. Поэтому либрационные колебания у данных молекул воды быстро затухают и их состояние соответствует состоянию во льду – льдоподобное. Видимо поэтому данные молекулы и «не замерзают» при низких температурах. Время корреляции таких «связанных» молекул будет аналогичным во льду и на много порядков большим, чем у «свободной» воды.

Молекулы воды 2-й группы: «поверхностные» – имеют по 1...3 связи с молекулами объемной воды, и потому у них могут частично сохраняться, хотя и менее полноценные, двумерные либрационные колебания либо даже только одномерные колебания. Высокая частота вращательная частота ω_y , (вблизи $700...1000 \text{ см}^{-1}$), а также вращательные колебания протонов вблизи массивных макромолекул или поверхностей стенок будут более активно затухать. В этих условиях будет возможно возбуждение и существование либо более слабых низкочастотных двумерных либрационных колебаний типа ω_{xz} либо составляющих их одномерных вращательных колебаний типа ω_x, ω_z [6, 7], при условии, что их собственные частоты колебаний близки к возбуждающим их либрационным частотам соседних «свободных» молекул.

Молекулы связанной воды могут образовывать сильные направленные межмолекулярные связи под приблизительно тетраэдрическими углами, и которые, как во льду, могут быть вдвое большими, чем в воде. Отличим их состояния от состояния во льду будет только ориентация их H – связей, поскольку она будет определяться соседними макромолекулами со своими межатомными расстояниями между их активными центрами с ненулевыми зарядами. Поэтому для углов, близких к тетраэдрическому Θ_m , связи будут большими, а при значительных изменениях этих углов ($> 15...20^\circ$) – ослабевать и разрушаться. Для поверхностей стенок и макромолекул с неоптимальными для воды межатомными расстояниями и углами между ними, слабыми связями, а также при значительных изменениях средних расстояний между молекулами вследствие температуры, давления или состава водного раствора, оптимальные стерические соотношения для связей и углов между ними в структуре вода - полимер могут нарушаться [9]. Это приведет к малому числу сильных связей, неоптимальности углов между связями и ослаблению

энергий связи между молекулами воды около этих макромолекул и стенок. В результате около данных поверхностей будут наблюдаться плохие адгезия и смачиваемость.

В случае белковой молекулы, структура которой достаточно подвижна и может легко перестраиваться, углы с молекулами воды, в основном, оптимальны, эта структура будет укрепляться молекулами «связанной воды». Такие малоподвижные «связанные» молекулы воды будут создавать как бы «шубу» около макромолекул. Эти сильные направленные льдоподобные связи будут создавать кристаллоподобный «каркас/корсет» внутри и вокруг молекул полимера поддерживая его форму, и в значительной, если не в основной, степени определяя его нативную структуру. При неоптимальности расстояний и углов между связями и ослаблении при этом сетки H - связей молекула полимера потеряет часть силы поддерживающего ее кристаллоподобного «каркаса/корсета», что может привести к изменению ее конформации [10], разрушению ее структуры и формы (возможно, даже как фазового перехода – при наличии большого числа одинаковых по силе связей).

«Шубу» около молекул белка и других макромолекул обычно называют их гидратной оболочкой. Она состоит преимущественно из «поверхностных» молекул воды, а ее толщина зависит от числа электроотрицательных групп на поверхности макромолекул [11]. Возможно, что имеется недооценка роли воды в структуре белка. Хотя давно известно, что для денатурации белка необходимо провести его дегидратацию или ослабление H – связей в водном растворе [12].

Отсутствие либо уменьшение числа вращательных или либрационных мод колебаний у молекул воды во льду или в связанном (льдоподобном) состоянии ведет к усилению их H – связей, отсутствию или понижению точки замерзания, уменьшению числа их колебательных степеней свободы и, соответственно, пропорциональной этому числу величине теплоемкости.

5. Области применения результатов исследования

Результаты исследований применимы в пищевых технологиях, физической и коллоидной химии, теории жидкостей, физикохимии водных растворов.

6. Выводы

В ходе работы над статьей было установлено:

1. Уменьшение числа вращательных либо либрационных мод колебаний у молекул воды во льду или в связанном льдоподобном состоянии ведет к усилению их H – связей, уменьшению числа колебательных степеней свободы и теплоемкости.
2. Состояние и структура макро- и биомолекул в водных растворах определяется прочностью кристаллоподобного «каркаса/корсета» из создающих его «связанных» молекул воды.

Работа выполнена в рамках госбюджетной работы № 2 - 11ФБ (0108U001333).

Литература

1. Антонченко, В. Я. Основы физики воды [Текст] / В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин. – К. : Наук. Думка, 1991. – 672 с.
2. Eisenberg, D. The structure and properties of water [Text] / D. Eisenberg, W. Kauzmann. – Oxford University press, 2005. – 308 p.
3. Angell, A. In Water: A Comprehensive Treatise [Text] / A. Angell; ed. F. Franks. – New York: Plenum Press, 1982. – vol. 7.
4. Зацепина, Г. Н. Физические свойства и структура воды [Текст] / Г. Н. Зацепина. – 2-е изд. – М. : Изд-во МГУ, 1987. – 171 с.
5. Mallett, C. Frozen Food Technology [Text] / C. Mallett. – London: Published by Springer, 2012. – 368 p.
6. Малафаев, Н. Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде [Текст] / Н. Т. Малафаев // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – Т. 4, № 8(52). – С. 48-58.
7. Bersuker, I. The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry [Text] / I. Bersuker. – New York: Published by Plenum, 1984. – 319 p.
8. Pullman, B. Intermolecular interactions: from diatoms to biopolymers [Text] / B. Pullman. – New York, 1978. – 447 p.
9. Levy, Y. Water and proteins : a love-hate relationship [Text] / Y. Levy, J. Onuchic // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2004. – №101. – pp. 3325-3326.
10. Schneider, B. Hydration of the phosphate group in double-helical DNA [Text] / B. Schneider, K. Patel, H. Berman // Biophysical Journal. – 1998. – №75. – pp. 2422-2434.
11. Ebbinghaus, S. An extended dynamical hydration shell around proteins [Text] / S. Ebbinghaus, S. Kim, M. Heyden, X. Yu, U. Heugen, M. Gruebele, D. Leitner, M. Havenith // Current Issue. – 2007. – №104(52). – pp. 20749-20752.
12. Frauenfelder, H. The role of structure, energy landscape, dynamics, and allostery in the enzymatic function of myoglobin [Text] / H. Frauenfelder, B. McMahon, R. Austin, K. Chu, J. Groves // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2001. – №98(5). – pp. 2370-2374.

УДК 547.118: 547.438: 627.257

ОЦІНКА ВПЛИВУ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ НА КОРОЗІЙНУ АКТИВНІСТЬ ВОДИ

В роботі було досліджено корозійні процеси та визначено рівень активності різних водних середовищ щодо металів. Визначено вплив рН, температури та мінералізації на швидкість корозії металів. Встановлено, що корозійна активність нейтрального водного середовища залежить від концентрації розчиненого кисню та від вмісту аніонів солей у воді. Доведено, що розчинені неорганічні солі суттєво прискорюють процес корозії

Ключові слова: корозійна активність, метали, кисень, мінералізація, швидкість корозії, пасиваційна киснева плівка

В работе были исследованы коррозионные процессы и определен уровень коррозионной активности различных водных сред по отношению к металлам. Определено влияние рН, температуры и минерализации на скорость коррозии металлов. Установлено, что коррозионная активность нейтральной водной среды зависит от концентрации растворенного кислорода и от содержания анионов солей в воде. Доказано, что растворенные неорганические соли существенно ускоряют процесс коррозии

Ключевые слова: коррозионная активность, металлы, кислород, минерализация, скорость коррозии, пассивационная кислородная пленка

А. Т. Тамазашвілі

Аспірант*

E-mail: tamazashvili@gmail.com

Ю. І. Мазна*

E-mail: yulya_maznaya@mail.ru

К. А. Малихіна*

E-mail: yulya_maznaya@mail.ru

М. Д. Гомеля

Доктор технічних наук, професор,
завідуючий кафедри*

E-mail: m.gomelya@kpi.ua

*Кафедра екології та технології

рослинних полімерів

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

Питання захисту металів від корозії у воді та водних розчинах є дуже важливим, оскільки в промисловості,

комунально-побутових господарствах та природних умовах найбільш розповсюдженим випадком є руйнування обладнання і конструкцій саме у водному середовищі.