

Кластерная структура нанопузырьков растворенного газа в водных растворах солей; эксперименты по фазовой микроскопии, светорассеянию и оптическому пробою.

Н.Ф. Бункин, В.А. Козлов, Н.В. Суязов*, А.В. Шкирин
Лаборатория светоиндуцированных фазовых переходов НЦВИ ИОФРАН
**Лаборатория физики жидкости НЦВИ ИОФРАН*

Данная работа посвящена проблеме возникновения естественной гетерогенности в воде и водных растворах солей. С этой проблемой сталкивались специалисты по молекулярному рассеянию и ультразвуковой кавитации. Именно, молекулярное рассеяние в воде описывается так называемым коэффициентом рассеяния R_{90} – нормированная интенсивность рассеяния несмещенной компоненты под 90 градусов. Эта величина выражается через известные термодинамические параметры жидкости. В то же время, эту величину можно измерить в прямом эксперименте. Оказалось, что для большинства жидкостей кроме воды наблюдается очень хорошее согласие между теорией и экспериментом. В то же время, для воды экспериментальные значения превышают теоретические в 1.5 – 2 раза; при этом отмечается, что превышение экспериментального значения над теоретическим определяется качеством очистки воды, в частности, качеством деионизации. Таким образом, в воде есть еще что-то, что вносит аддитивный вклад в молекулярное рассеяние и, по-видимому, каким-то образом зависит от содержания ионов.

Далее, если мы сфокусируем в воде акустическую волну достаточно высокой интенсивности, мы увидим в фокальной области линзы трек из паро-газовых пузырей – это явление называется кавитацией. Известно, что прочность жидкости на разрыв составляет 10^4 Атм., в то время как кавитацию удастся возбудить уже при амплитудах ~ 1 Атм. Отсюда следует, что для кавитации нужны затравки – воздушные пузырьки. Известное уравнение Юнга – Лапласа дает условие механической устойчивости таких пузырьков; в это уравнение входит слагаемое, описывающее поверхностное натяжение. Из этого уравнения следует, что давление газа внутри пузырька всегда выше давления над поверхностью жидкости. Поскольку содержание растворенного в жидкости газа в силу закона Генри определяется именно давлением над поверхностью жидкости, раствор газа оказывается ненасыщенным по отношению к давлению этого же газа внутри пузырька, молекулы газа покидают пузырек по диффузионной кинетике, и такой пузырек схлопывается. Чем меньше радиус пузырька, тем меньше его время жизни. Например, для микронных пузырей время жизни $\sim 10^{-2}$ с. Поэтому для одновременного выполнения механического и диффузионного равновесия необходимо, чтобы поверхностное натяжение было скомпенсировано: только

в этом случае давление газа внутри пузырька будет равно атмосферному давлению.

Один из возможных механизмов компенсации поверхностного натяжения: адсорбция анионов на поверхности раствора. Присутствие анионов на поверхности водного раствора подтверждается тем фактом, что газовые пузырьки при электрофорезе движутся к аноду, т.е. потенциал скольжения пузырьков отрицателен. Кроме того, существует ряд результатов по численному моделированию, которые также подтверждают адсорбцию анионов на поверхности. Анионы и катионы пространственно разделены: анионы неподвижны и локализованы на поверхности, а катионы образуют экранирующий диффузионный слой в объеме жидкости. Так в водном ионном растворе формируется отрицательно заряженная сфера и появляется электростатическая компонента свободной энергии Гельмгольца. Известно, что система стремится к минимуму удельной свободной энергии, т.е. возникает отрицательное пондеромоторное давление, растягивающее сферу. Природа этого давления в следующем: окружающая сферу нейтральная жидкость притягивает анионы, адсорбированные на поверхности сферы, что и растягивает сферу. При определенных условиях это давление компенсирует поверхностное натяжение, давление внутри пузырька становится равным атмосферному давлению, и пузырек оказывается стабильным и механически, и диффузионно. Такой пузырек был нами назван бабстоном: bubble, stabilized by ions. Теория предсказывает, что при нормальных условиях и следовых концентрациях ионов радиус бабстона составляет сотни нанометров. Теория также предсказывает, что бабстоны способны к коагуляции с образованием бабстонных кластеров. Можно выделить два механизма коагуляции: самоагрегация бабстонов, когда кластер включает всего несколько бабстонов, и агрегация бабстонов на примесных твердотельных частицах. В последнем случае кластер включает несколько сотен бабстонов и достигает микронных размеров. Все жидкие образцы перед проведением экспериментов фильтровались на тефлоновых мембранах с радиусом поры 200 нм. Оказалось, что фильтрация приводит к слабой дегазации жидкости. Поэтому жидкие образцы отстаивались после фильтрования в течение нескольких часов в открытой кювете в вытяжном шкафу для насыщения растворенным воздухом.

Для исследования бабстонов мы применили интерференционный фазовый микроскоп, в котором есть канал белого цвета и интерференционный канал, в котором можно измерить фазовый сдвиг между интерферирующими волнами. Такой микроскоп имеет пространственное разрешение, превосходящее рэлеевский критерий, который определяется через длину волны используемого излучения и числовую апертуру: мы можем изучать объекты меньше длины волны. Главное достоинство микроскопа: он не только определяет размеры частиц, но и определяет их коэффициент преломления относительно коэффициента преломления воды. Например, если мы имеем дело с газовым пузырьком в воде, профиль его коэффициента преломления будет вогнутым, а если мы имеем дело с твердой

частицей, то профиль будет выпуклым. Мы изучали в микроскоп суспензии различных коллоидных частиц, в частности, монолитных микронных газовых пузырьков. В белом свете микроскопа четко видна межфазная граница между частицами: монолитный микронный пузырь и, например, микронная частица коллоидного кварца практически неотличимы. В отфильтрованных водных растворах NaCl с различными концентрациями в белом свете микроскопа видны частицы с характерным размером порядка 1 микрона. Поскольку размер поры мембраны был 200 нм, такие частицы могли возникнуть в растворе только после фильтрации. Для этих частиц межфазная граница отсутствует, т.е. в белом свете микроскопа они видны очень слабо. В интерференционном канале микроскопа видно, что оптическая плотность этих частиц меньше, чем оптическая плотность, например, частиц коллоидного кварца. Мы знаем коэффициент преломления плавленого кварца, поэтому можем определить абсолютное значение коэффициента преломления спонтанно возникших частиц. Он равен 1.26, т.е. немного меньше, чем у воды, но больше, чем у газа. Это может быть кластер из нанопузырей: коэффициент преломления газовых ядер равен единице, а наличие жидких оболочек между газовыми ядрами увеличивает коэффициент преломления. Отметим, что с помощью фазового микроскопа мы наблюдали и отдельные газовые нанопузыри.

Являются ли эти нанопузыри бабстонами? Оказалось, что их размер определяется концентрацией ионов, т.е. ионы играют определенную роль в их стабилизации. Оказалось, что частицы, спонтанно возникшие в растворе соли, эффективно рассеивают лазерное излучение. Потому для изучения таких частиц мы использовали технику динамического рассеяния под различными углами. Как известно, в этом методе можно определять распределение интенсивности рассеяния света по размерам частиц. В водных растворах солей при не очень больших углах рассеяния распределение интенсивности рассеяния по размерам рассеивателей имеет бимодальный вид: есть область, соответствующая микронным размерам, и область, соответствующая десяткам нанометров. По нашей модели, первая мода соответствует отдельным бабстонам и кластерам, возникшим в результате самоагрегации бабстонов (такие кластеры включает всего несколько мономеров), а вторая мода соответствует кластерам, возникшим в результате агрегации на примесных твердотельных центрах. Поэтому интенсивность этой моды должна зависеть от качества фильтрации образца. Действительно, при дополнительных фильтрациях интенсивность крупноразмерной моды уменьшается, в то время интенсивность малоразмерной моды остается неизменной. Кроме того, оказалось, что крупноразмерная мода исчезает при очень долгом отстаивании образца в герметической (без доступа воздуха) кювете, в то время как малоразмерная мода остается.

Оказалось, что генерация нанометровых и микронных частиц контролируется содержанием растворенного воздуха в жидком образце. В экспериментах по динамическому светорассеянию мы исследовали исходно дегазированный физиологический раствор (0.16 М NaCl) в герметичной

кювете; давление над поверхностью жидкости составляло 0.1 Атм. В этих экспериментах частиц в диапазоне от десятков нанометров до единиц микрон не было обнаружено. При разгерметизации кюветы (ее объем составлял 5 мл) после суток хранения без доступа пыли (в вытяжном шкафу, пробка кюветы ослаблена) в растворе появлялись частицы в указанном диапазоне размеров. Если раствор прокачивался азотом, такие частицы появлялись сразу после этой процедуры.

Нижняя граница распределения рассеивателей по размерам, по нашей модели, соответствует минимальному размеру бабстона. Оказалось, что минимальный размер бабстона зависит от содержания ионов. В экспериментах с NaCl было получено, что в согласии с нашей теорией минимальный размер бабстона слабо растет с концентрацией ионов, а при концентрациях ~ 1 М рост прекращается: наступает насыщение.

Как уже отмечалось, микронная фаза нестационарна. На временах порядка нескольких часов можно пренебречь эффектами нестационарности; мы изучали эту фазу при измерении угловых зависимостей элементов матрицы рассеяния. В этих экспериментах мы также изучали дважды дистиллированную воду и растворы NaCl с различными концентрациями. На слайде даны угловые зависимости матрицы рассеяния для дважды дистиллированной воды и водного раствора NaCl, 1 М. Экспериментальные зависимости сравнивались с результатами численного моделирования для рассеяния на полидисперсной суспензии монолитных микронных пузырьков, монолитных нанопузырьков и на Релеевских частицах. Первый матричный элемент матрицы рассеяния F_{11} соответствует индикатрисе рассеяния; остальные элементы матрицы несут информацию о поляризационных свойствах рассеянного излучения. Для дважды дистиллированной воды элемент F_{11} быстро выходит на Релеевскую асимптотику, в то время как для раствора соли элемент F_{11} проявляет угловую зависимость подобную микронным частицам. Действительно, в микроскоп мы видели частицы микронного размера. В то же время, для остальных элементов матрицы экспериментальные угловые зависимости близки к теоретическим кривым для мономерных нанопузырьков. Это доказывает кластерный характер рассеивателей: сами частицы имеют микронный размер, но они не являются монолитными, а состоят из отдельных мономеров – нанопузырьков. Таким образом, гипотеза о кластеризации бабстонов подтверждается. Мы разработали алгоритм для нахождения частных решений обратной задачи рассеяния. Сущность этого алгоритма состоит в нахождении таких ансамблей бабстонных кластеров, для которых выполнено наилучшее согласие между экспериментальными точками и теоретическими кривыми для всех 16 элементов матрицы рассеяния; при этом исходные параметры (нулевого приближения) для моделирования берутся из данных по динамическому рассеянию. Подгоночными параметрами служит среднее число бабстонов в кластере, их фрактальная размерность и средний радиус бабстона.

Напомним, что вся доказательная база того, что мы наблюдаем именно газовые нанопузыри и кластеры из нанопузырей, строится на данных по

фазовому микроскопу. Очень важный вопрос: являются ли микронные частицы малой оптической плотности, которые мы наблюдаем в микроскоп вблизи покровного стекла, и кластерные частицы, которые мы наблюдаем в экспериментах по рассеянию в объеме жидкости, одними и теми же частицами? Напомним, что по данным микроскопа коэффициент преломления этих частиц равен 1.26. Для бабстонного кластера, являющимся решением обратной задачи, также был рассчитан коэффициент преломления, который оказался равен 1.29, т.е. наша доказательная база замыкается: частицы, которые мы наблюдали в фазовый микроскоп в тонком слое раствора соли, и рассеиватели кластерного типа в объеме того же раствора – это одни и те же частицы.

Как было показано в самом начале, бабстоны и бабстонные кластеры вносят аддитивный вклад в молекулярное рассеяние. Чтобы оценить этот вклад, мы измерили коэффициент рассеяния $(R_{90})_{\text{exp}}$ на длине волны 532 нм для дважды дистиллированной воды с удельным сопротивлением 4.5 МОм·см; оказалось, что $(R_{90})_{\text{exp}} = 1.43 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. В то же время, теоретическое значение коэффициента рассеяния на этой длине волны $(R_{90})_{\text{theor}} = 0.95 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, т.е. $(R_{90})_{\text{exp}} \approx 1.5(R_{90})_{\text{theor}}$. В модели аддитивных вкладов от бабстонных кластеров и молекулярного рассеяния получается, что $(R_{90})_{\text{clust}} \sim 0.5(R_{90})_{\text{theor}}$. По известным программам можно рассчитать среднее сечение рассеяния на длине волны 532 нм для ансамбля кластеров, которые является решением обратной задачи. Таким образом, для объемной плотности бабстонных кластеров в дважды дистиллированной воде имеем оценку 10^3 см^{-3} . В экспериментах по статическому рассеянию было получено, что объемная плотность бабстонных кластеров растет с концентрацией NaCl как корень квадратный. При концентрации 1 М рост прекращается: содержание ионов для такой концентрации примерно на 4 порядка превосходит содержание молекул растворенного газа, т.е. новые бабстоны перестают возникать. Из калибровочных экспериментов следует, что при 1 М объемная плотность кластеров $\sim 10^6 \text{ см}^{-3}$. Таким образом, оценка объемной плотности бабстонных кластеров для дважды дистиллированной воды (10^3 см^{-3}) соответствует концентрации ионов 10^{-6} М , что действительно соответствует исходно деионизованной воде, насыщенной растворенным углекислым газом. Поэтому, на наш взгляд, можно говорить о бабстонно-кластерной фазе водных растворов солей: если водный ионный раствор насыщен растворенным газом, бабстонно-кластерная фаза присутствует даже при очень малых внешних ионных примесях. Можно рассмотреть биофизическое приложение бабстонно-кластерной модели: например, кровь – это слабый солевой раствор, содержащий, в том числе, и бабстонные кластеры. По нашей модели, именно наличие бабстонных кластеров приводит к кессонной болезни при резком уменьшении артериального давления. Кроме того, наличие бабстонных кластеров в водных растворах обеспечивает механизм дыхания рыб, причем слабая зависимость от концентрации ионов приводит к тому, что рыбы могут жить и в пресной, и в соленой воде.

Возникает вопрос, можно ли полностью избавиться от бабстонных кластеров? Как следует из вышеизложенного, один из способов – снижение содержания растворенных ионов. Однако, при ультранизких концентрациях ионов методики, основанные на рассеянии света, уже не работают, поскольку рассеяние очень слабое. В то же время, в воде с ультранизким содержанием ионов наблюдается кавитация при амплитудах акустической волны существенно ниже порога прочности жидкости на разрыв (см. выше). Кроме того, в такой воде наблюдается низкопороговый оптический пробой. По нашей модели, бабстонные кластеры являются центрами низкопорогового оптического пробоя и акустической кавитации, что позволяет изучать бабстонно-кластерную фазу при ультранизких ионных концентрациях. Действительно, при облучении насыщенных растворенным воздухом образцов дважды дистиллированной воды с удельным сопротивлением 4.5 МОм·см на длине волны 1.06 микрон на длинных (≥ 1 см) каустиках оптический пробой имеет вид отдельных микровспышек, растянутых вдоль оптической оси. В соответствии с нашей теорией, это связано с попаданием в момент лазерного выстрела бабстонных кластеров в некий объем, внутри которого интенсивность излучения выше порога пробоя на бабстонных кластерах - центрах пробоя. Порог в данном случае порядка $10^{10} - 10^{11}$ Вт/см²; экранировка излучения плазмой пробоя практически отсутствует. В экспериментах по оптическому пробую можно было измерять в условных единицах объемную плотность бабстонных кластеров в дважды дистиллированной воде; эта методика дает только качественную информацию об объемной плотности бабстонных кластеров и непригодна для ионных растворов.

В этих экспериментах мы изучили зависимость объемной плотности бабстонных кластеров от содержания растворенного газа; при этом температура и давление были фиксированы. Для этого мы вакуумировали образец дважды дистиллированной воды, а затем насыщали его различными газами при атмосферном давлении и комнатной температуре. Оказалось, что эта зависимость немонотонная: для двух газов с близкими растворимостями бабстоны возникают на таких газовых молекулах (центрах нуклеации), у которых более высокая электронная поляризуемость. Иными словами, нуклеация бабстонов эффективнее происходит на тех газовых молекулах, которые лучше взаимодействуют с молекулами воды. Отсюда также следует, что бабстоны не должны возникать, если молекулярные газы замещены гелием. Действительно, у атомов гелия минимальная электронная поляризуемость, гелий химически инертен, размер атома гелия минимален, и поэтому гелий может свободно диффундировать в воде, не искажая сетку водородных связей. Нами была разработана и запатентована технология гелиевой промывки воды, в результате которой удается все растворенные в воде газы заменить гелием. Данные масс-спектрометрии показывают, что содержание растворенного азота и кислорода падает при этом более чем в сто раз. Поэтому в такой воде величина $pH = 7$, и редокс потенциал (с точностью наших измерений) равен нулю. Для сравнения, в исходной воде величина pH

= 5.6 из-за наличия растворенного углекислого газа, и редокс-потенциал равен 400 - 500 мВ из-за наличия растворенного кислорода.

Поэтому в гелиевой воде подавлены процессы окисления. Мы разрезали стальную пластинку и одну половинку поместили в обычную воду, а другую - в гелиевую воду. В обычной воде пластинка покрывалась ржавчиной, а в гелиевой воде этого не происходило. Таким образом, в гелиевой воде можно хранить фармпрепараты, например, антиоксиданты, сколь угодно долго. Далее, в гелиевой и обычной воде оптический пробой происходит по-разному. Как было показано, в обычной воде пробой происходит на центрах - бабстонных кластерах. В гелиевой воде порог пробоя на два порядка больше, но это - заниженное значение, поскольку в этой оценке не учитывался эффект самофокусировки. Сама плазма однородна и полностью экранирует падающее излучение: при таких интенсивностях возникает эффект *up-conversion*, и трек луча подсвечивается. Спектр плазмы содержит характеристические линии, соответствующие электронным переходам ионизованного кислорода, в то время как в обычной воде спектр сплошной и соответствует тормозному излучению. По оценкам, температура плазмы в данном случае на порядок превосходит температуру плазмы при пробое обычной воды. По нашей модели, в гелиевой воде пробой обусловлен многофотонной ионизацией молекул воды в интенсивном оптическом поле.

Также в гелиевой воде возникает ряд нелинейно-оптических эффектов, специфических для оптических полей высокой интенсивности: параметрическая генерация гармоник и самоканалирование при самофокусировке. Отметим, что в обычной воде на сантиметровых каустиках эти эффекты невозможно наблюдать из-за того, что при достаточно низких интенсивностях возникает оптический пробой, при котором разрушается каустика. Наконец, было получено, что в промытой гелием воде кипение наступает при одной внешней гелиевой атмосфере при температурах 170 - 180 С. Таким образом, бабстонные кластеры, по-видимому, являются также и центрами кипения.

Мы сейчас активно занимаемся приложениями промытой гелием воды в фармацевтике. Одно из таких приложений обусловлено повышенной способностью такой воды к растворению твердых частиц. Действительно, представим себе твердую частицу в обычной воде. В порах и трещинках этой частицы находятся молекулы растворенного воздуха, и когда эта частица оказывается в воде, в этих порах и трещинках образуются газовые микропузырьки. Эти микропузырьки механически устойчивы из-за контакта с твердой поверхностью. Давление внутри этих пузырьков равно атмосферному давлению, поэтому они также и механически устойчивы. Эти частицы фактически блокируют контакт между жидкостью и твердой поверхностью. Если эта частица оказывается внутри гелиевой воды, где отсутствуют растворенные кислород и азот, то такие пузырьки диффузионно неустойчивы и растворяются. Гелиевая вода затекает в освобожденные трещинки, что приводит к существенному увеличению контакта между

твердой поверхностью и жидкостью, т.е. к более эффективному растворению твердой частицы. Это можно использовать, например, в методиках лечения туберкулеза. Обычно применяется антибиотик – рифампицин, который очень плохо растворим в воде и, кроме того, токсичен. Существует понятие критической дозы рифампицина: одна частица рифампицина на одну палочку Коха. При этом возникает проблема удаления остатков рифампицина из организма. Оказалось, что в гелиевой воде рифампицин растворяется существенно лучше, чем в обычной воде, т.е. в гелиевой воде критическая доза может быть снижена примерно в два раза по сравнению с обычной водой.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРОВ ПО ДАННОЙ ТЕМАТИКЕ ЗА 2008 – 2013 ГОДЫ:

1. N.F. Bunkin, N.V. Suyazov, A.V. Shkirin, et al., Study of Nanostructure of Highly Purified Water by Measuring Scattering Matrix Elements of Laser Radiation, *Phys. Wave Phen.*, **16**, No. 4, 243-260 (2008).
2. N.F. Bunkin, N.V. Suyazov, A.V. Shkirin, P.S. Ignatiev, and K.V. Indukaev, Nanoscale structure of dissolved air bubbles in water as studied by measuring the elements of the scattering matrix, *J. Chem. Phys.*, **130**, Article number: 134308 (2009).
3. V.A. Babenko, N.F. Bunkin, N.V. Suyazov, et al. Multiphoton optical breakdown in water under picosecond laser pulses; the role of dissolved gas, *Phys. Wave Phen.*, **17**, No.1, 32-38 (2009).
4. Н.Ф. Бункин, П.С. Игнатъев, К.В. Индукаев, Н.В. Суязов, А.В. Шкирин, Кластерная структура стабильных нанопузырей растворенного газа в глубоко очищенной воде, *ЖЭТФ*, **135**, №5, 917-937 (2009).
5. В.А. Бабенко, Н.Ф. Бункин, Н.В. Суязов, А.А. Сычев, Многофотонный оптический пробой в воде в поле пикосекундных лазерных импульсов, *Квантовая электроника*, **39**, №10, 928-932 (2009).
6. N. F. Bunkin, B. W. Ninham, V. A. Babenko, N. V. Suyazov, and A. A. Sychev, Role of Dissolved Gas in Optical Breakdown of Water: Differences between Effects Due to Helium and Other Gases, *J. Phys. Chem. B*, **114**, No. 23, 7743–7752 (2010).
7. N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, V.A. Kozlov, A.V. Starosvetskij, Laser scattering in water and aqueous solutions of salts, *Proc. of SPIE*, **7376**, Article Number: 73761D (2010).
8. N.F. Bunkin, B.W. Ninham, P.S. Ignatiev, V.A. Kozlov, A.V. Shkirin, A.V. Starosvetskij, Long-living nanobubbles of dissolved gas in aqueous solutions of salts and erythrocyte suspensions, *J. Biophotonics*, **4**, No. 3, 150–164 (2011).
9. N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, N.V. Suyazov, S.O. Yurchenko, Structure of the nanobubble clusters of dissolved air in liquid media, *J. of Biol. Phys.*, **38**, No. 1: Special Issue: SI, 121-152 (2012).

10. N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, P.S. Ignatiev, et al., Nanobubble clusters of dissolved gas in aqueous solutions of electrolyte. I. Experimental proof, *J. Chem. Phys.*, **137**, No. 5, Article Number: 054706 (2012).
11. N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, Nanobubble clusters of dissolved gas in aqueous solutions of electrolyte. II. Theoretical interpretation, *J. Chem. Phys.*, **137**, No. 5, Article Number: 054707 (2012).
12. N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, V.A. Kozlov, Cluster Structure of Dissolved Gas Nanobubbles in Ionic Aqueous Solutions, *J. Chem. Eng. Data*, **57**, No.10, 2823-2831 (2012).
13. N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, N.V. Suyazov, A.V. Starosvetskij, Calculations of light scattering matrices for stochastic ensembles of nanosphere clusters, *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, **123**, Special Issue: SI, 23-29 (2013).
14. N.F. Bunkin, F.V. Bunkin, Bubston structure of water and aqueous solutions of electrolytes, *Phys. Wave Phen.*, **21**, No. 2, 81-109 (2013).