Письма в ЖЭТФ, том 94, вып. 2, с. 125 – 129 © 2011 г. 25 июля

Об обнаружении неравновесных фазовых переходов в воде

С. М. Першин[1], Л. М. Крутянский, В. А. Лукьянченко

Научный центр волновых исследований института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 мая 2011 г.

Установлено, что скачок и стабилизация температуры, обнаруженные ранее [1] при нагреве/охлаждении воды в окрестности 4 °C со скоростью $\sim 10^{-3}$ град·с$^{-1}$, наблюдаются в воде любой степени очистки. Однако предполагаемого в [1] процесса формирования/расплава "надмолекулярных структур", который мы искали по смещению центра OH-полосы комбинационного рассеяния, например на ~ 150 см$^{-1}$, как при расплаве гексагонального льда-1h [2], не выявлено. Установлено, что обнаруженные температурные особенности также отсутствуют при перемешивании воды, искусственном ограничении конвекции и в тонком слое, что ставит под сомнение закономерность явления и указывает на роль конвекции. Визуализация конвективных потоков перманганатом калия позволила обнаружить реверсию их циркуляции по траектории поверхность–стенка–дно–ось симметрии объема при переходе через точку 4 °C. Наблюдаемые особенности интерпретированы как проявление закона Архимеда.

1. В работе [1] сообщается об обнаружении неравновесных фазовых переходов с выделением/поглощением энергии в надмолекулярных структурах, которые образуются/расплавляются в воде при ее охлаждении/нагреве в окрестности 4 °C. Однако остается неясным, как без калориметрических измерений и визуализации потоков был сделан вывод о выделении/поглощении энергии в открытой системе с непрерывным теплообменом, а также о формировании/расплаве надмолекулярных структур без спектроскопии рассеяния квантов или частиц [3–5]. Так, малоугловое рассеяние X-пучков в воде убедительно показало наличие в ней льдоподобных структур, а также мономеров H_2O при температурах до 90 °C [4]. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) также выявила компоненту 3220 см$^{-1}$, наблюдаемую в OH-полосе воды вплоть до 99 °C [5], которая является характеристической для массивного льда.

Лазерная спектроскопия КР была использована в настоящей работе с целью обнаружения особенностей в эволюции структур и фазовых переходов в воде в окрестности температуры 4 °C, заявленных в [1], по смещению центра OH-полосы [2, 5], например на 150 см$^{-1}$ в сторону низких частот при образовании гексагонального льда-1h [2] и переохлаждении [6]. Отсутствие в работе [1] обсуждения конвекции послужило основанием для экспериментального исследования вклада конвекционных процессов как базовых в физике жидкости при наличии градиента плотности и температуры в формирование наблюдаемых в [1] особенностей, что явилось целью данной работы.

[1]e-mail: pershin@kapella.gpi.ru

2. Известно, что вода относится к сильно ассоциированным жидкостям с молекулярными комплексами [3], образование и разрушение которых происходит непрерывно и определяется временем переключения водородных связей ~ 100 фс [7, 8]. Именно переупаковкой молекул достигается максимальная плотность воды при 4 °C. При этом гексамерные (как у льда) и тетрамерные кластеры отличаются большей устойчивостью относительно других ассоциатов. Они регистрируются по характеристическим углам рассеяния X-пучков [4] и характеристическим частотам КР 3220 и 3450 см$^{-1}$ [5]. Флуктуации относительного вклада этих спектральных компонент в огибающую OH-полосы КР проявляются в виде осцилляций ее весового центра с отклонением от среднего значения до 30 см$^{-1}$ и периодом ~ 35 и ~ 180 с при температуре 19° [9] и 0 °C [6]. Эти осцилляции были интерпретированы как отражение структурных преобразований без изменения температуры [2, 9]. Заметим, что структура гексагонального льда-1h (по сравнению с другими типами льдов [3]) энергетически выгодна настолько, что она доминирует в пленке воды при комнатной температуре [10] (пример фазового перехода второго рода [11]).

Повышение температуры воды сопровождается, как известно [3, 4], разрушением льдоподобных гексамерных структур и увеличением вклада тетрамерных и малоразмерных кластеров. Эти изменения проявляются в смещении усредненного значения центра OH-полосы в сторону высоких частот с коэффициентом ~ 1 см$^{-1}\cdot$град$^{-1}$, что обеспечивает дистанционное измерение температуры воды по спектрам КР [2].

3. Спектрометр КР был собран по схеме обратного рассеяния второй (532 нм, 10 нс) гармоники

Nd:YAG-лазера, работающего с частотой повторения импульсов 2 Гц. Излучение лазера фокусировалось через боковую грань стеклянной кюветы (с сечением $6 \times 6\,\text{см}^2$ и высотой столба воды 8 см) на вертикальную ось симметрии. Спектр КР с разрешением $\sim 8\,\text{см}^{-1}$ регистрировался охлаждаемой диодной матрицей (Andor iStar) со стробируемым усилителем яркости перед ней [2, 5, 9]. Программа обеспечивала запись в компьютер спектра каждого импульса или после усреднения по заданному числу импульсов. Затем программно в каждом спектре определялся гравитационный центр огибающей полосы OH [2]. Спектры дополнительно суммировались при увеличении выборки.

Принимая во внимание устойчивую воспроизводимость и обратимость временной зависимости температуры при нагреве/охлаждении воды [1], мы ограничились измерениями при пассивном нагреве воды в комнате. Для этого дистиллированная вода в кювете охлаждалась в морозильной камере до $\sim 1\,°\text{C}$, а затем переносилась на стенд спектрометра КР. Запись спектров КР на разной глубине от поверхности проводилась после повторного охлаждения воды. Температура воды измерялась рядом с областью каустики пучка ртутным термометром с градацией шкалы $0.1\,°\text{C}$ и высотой ртутной колбочки 12 мм. Последняя находилась в слое выше пучка лазера и была смещена по горизонтали на 3 мм от каустики пучка.

На рис. 1a представлена эволюция во времени центра OH-полосы на глубине 20 мм (квадраты) и температуры (круги, правая шкала). Каждый спектр суммировался по 100 импульсам. Зависимость температуры от времени подобна измеренной в работе [1] (см. рис. 2a из [1]). Эта зависимость неоднократно повторялась в наших опытах. Она имеет скачок в окрестности 4 0С и удовлетворительно совпадает со смещением центра OH-полосы. Отклонение температуры (круги) от среднего значения центра в сторону меньших/больших величин до/после $4\,°\text{C}$ обусловлено тем, что термометр измерял интегральную температуру выше пучка лазера в слое толщиной 12 мм. Это согласуется с рис. 2 работы [1], на котором температура верхних слоев была меньше температуры нижних и инвертировалась после $4\,°\text{C}$, что отражает установившийся градиент плотности в гравитационном поле. Заметим, что эти особенности не обсуждались авторами работы [1].

На рис. 1a видны осцилляции центра OH-полосы ("перегрев–переохлаждение" [9]), период которых (~ 200 с) совпадает с наблюдаемым ранее [6]. Они переходят в плато на интервале 600–800 с. При этом плато не сместилось вниз, что отражало бы образо-

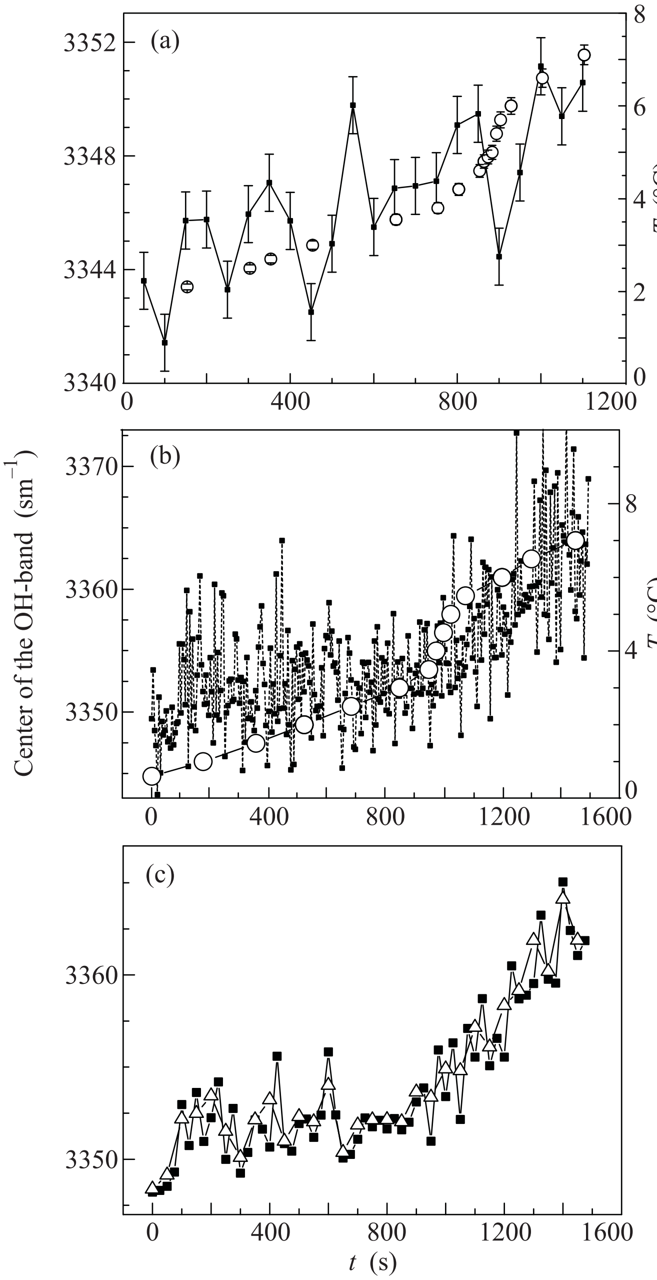

Рис. 1. Эволюция температуры воды при нагреве (круги) и сдвига центра OH-полосы комбинационного рассеяния на глубине 20 мм от поверхности (квадраты). (a) – При усреднении по 100 спектрам; (b) – При усреднении по 10 спектрам. (c) – Значения смещений центра после увеличения выборки усреднения (b) в 5 (квадраты) и 10 (треугольники) раз

вание льдоподобных ("надмолекулярных" [1]) структур [5, 6, 9]. Появление плато в окрестности $4\,°\text{C}$ может быть результатом разрушения прежних структур и увеличения частоты разнонаправленных отклонений центра, которые усредняются за время выборки (50 с). Для проверки этого предположения мы по-

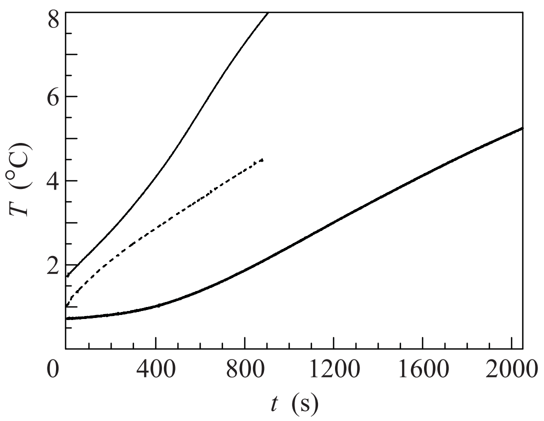

Рис. 2. Зависимость температуры воды в стакане Pyrex объемом 150 мл от времени при медленном нагревании (см. объяснения в тексте)

вторили серию измерений с усреднением по 10 спектрам. Рис. 1b иллюстрирует полученные зависимости смещения центра OH-полосы (квадраты) и температуры (круги) от времени. На рис. 1c показана эволюция центра при последующем суммировании спектров этой серии по 50 (квадраты) и 100 (треугольники) спектрам. Из рис. 1b видно, что характер зависимостей аналогичен полученным в предыдущем опыте (см. рис. 1a). При этом ожидаемо увеличилась амплитуда флуктуаций центра, в том числе на интервале 600–800 с. Вместе с тем увеличение длительности выборки (рис. 1c) до 25 с (квадраты) и 50 с (треугольники) позволяет выявить и низкочастотные осцилляции и плато, как на рис. 1a. При этом на начальном участке (до 700 с) амплитуда и период осцилляций (~ 200 с) почти не изменились, но выродились в линию на плато (рис. 1c, треугольники). Смещения центра OH-полосы в сторону меньших частот в окрестности 4 °C также не было. Уменьшение амплитуды низкочастотных осцилляций на интервале плато может указывать на разрушение ассоциатов молекул, структура которых чередовалась с периодом ~ 200 с.

4. Мы повторили опыты, описанные в работе [1], в следующем диапазоне величин и форм объема воды: от 30 мл в кварцевой кювете размером $2 \times 3 \times 5\,\text{см}^3$ до цилиндрических форм диаметром 5–6 см и высотой 2–8 см. При этом скорости нагрева изменялись от 0.05 °C до 0.001 $°\text{C}\cdot\text{с}^{-1}$ при температуре комнаты 22 °C. Все емкости с водой в ходе измерений стояли на теплоизолирующей поверхности (картон, полиуретан, пенопласт) и были открыты сверху. Температура воды измерялась термопарой хромель–алюмель с наружным диаметром 0.5 мм и малой инерционностью (~ 60 °C/с). Опорный спай термопары находился в термостате с тающим льдом. Термоэдс регистрировалась цифровым микровольтметром Agilent 34401A, который обеспечивал частоту опроса 10 Гц. По четырем последовательно полученным значениям температуры производилось усреднение. Результирующая ошибка измерения не превышала 0.01 °C.

Во всех опытах устойчиво наблюдались и скачок температуры у поверхности, и ее стабилизация у дна на оси симметрии объема. Иногда для ускорения предварительного охлаждения мы смешивали дистиллированную воду с атмосферным снегом. При этом появление взвешенных в воде видимых твердых включений атмосферных аэрозолей (как центров "кристаллизации") не влияло на характер температурных зависимостей.

Предполагая, что обнаруженные в [1] особенности обусловлены конвекцией, мы повторили опыты в условиях ее "ограничения". При уменьшении высоты столба воды до 2 см скачок температуры сглаживался и становился протяженным, но оставался наблюдаемым. В достаточно тонких слоях (толщиной ~ 1 см при диаметре 6 см) приращение температуры на глубине 0.5 см происходило линейно (см. рис. 2, тонкая линия) и с большей скоростью, т.е. стабилизации температуры или "плавления надмолекулярных структур" [1] не наблюдалось. Далее мы увеличили высоту столба воды до 6 см, но поместили в объем скомканную марлю, которая препятствовала развитию конвекции. В этом опыте ни скачка температуры [1], ни ее стабилизации также не наблюдалось (см. рис. 2, толстая линия). Наконец, постоянное перемешивание воды, которое разрушает градиент плотности и условия развития конвекции [11], обеспечивало в том же объеме (6 см высотой при диаметре 6 см) линейную зависимость температуры без особенностей в окрестности 4 °C (рис. 2, пунктирная линия).

Кроме того, была зарегистрирована временная эволюция температуры на разных глубинах вблизи (~ 5 мм) стенки сосуда. Термопара перемещалась в пошаговом режиме по вертикали автоматизированной позиционирующей системой Velmex BiSlide с точностью позиционирования ± 3 мкм. Измерения проводились в цилиндрическом стакане из стекла Pyrex, заполненном водой до 60 мм по высоте. Первая точка находилась на глубине 5 мм, последняя на 5 мм выше дна. Шаг перемещения составлял 10 мм. В каждом положении перед измерением выдерживалась пауза 1 с для установления температуры термопары. Результаты измерений представлены на рис. 3.

Заметим, что, как и в [1], вертикальный градиент плотности отчетливо проявлялся в инвертировании градиента температуры при переходе через точ-

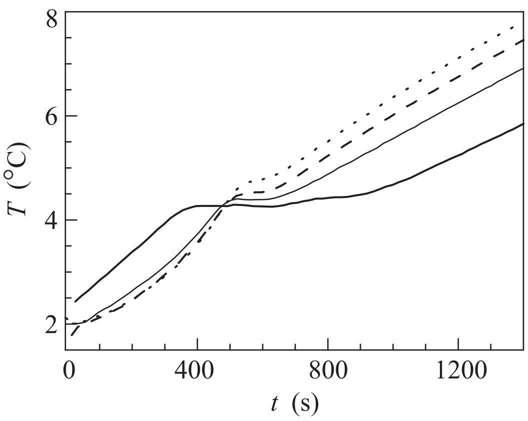

Рис. 3. Эволюция температуры воды у стенки кюветы на глубине (мм) 5 (пунктир), 15 (штриховая линия), 35 (тонкая линия) и 55 (толстая линия) при непрерывном нагреве объема высотой 60 мм

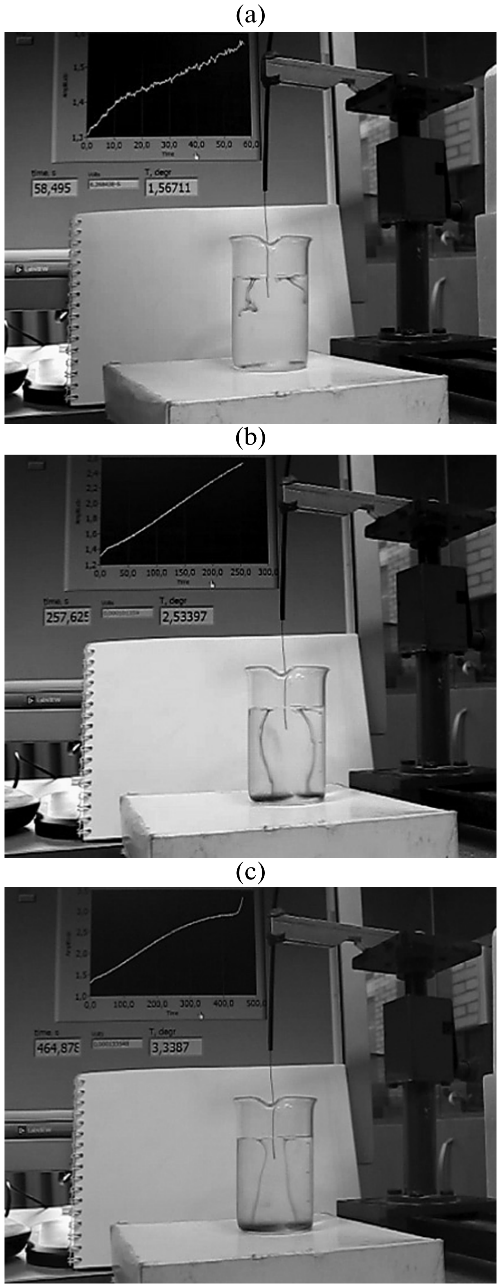

Рис. 4. Визуализация конвекционных потоков с помощью перманганата калия на начальной (58 с, (a)), промежуточной (258 с, (b)) и финальной (465 с, (c)), стадии процесса

ку 4 °C (верхние слои с меньшей плотностью были холоднее/теплее нижних), но эволюция температуры заметно отличалась от приосевой области в верхней половине объема в окрестности 4 °C (см. рис. 2 в [1]). На глубине 5 мм (пунктир) и 10 мм (штриховая линия) нет скачка, но скорость нагрева нелинейно увеличивается (сравните с зависимостью у дна – толстая линия). Затем она переходит в линейную зависимость после короткой ($\sim 40-50$ с) стабилизации на отметке 4.6 °C. Такая нелинейность нагрева может быть следствием уменьшения доли холодной воды в верхних слоях. Тогда, согласно уравнению теплового баланса $\Delta T = Q(c\Delta m)^{-1}$, приращение температуры ΔT будет нелинейно увеличиваться с уменьшением массы Δm при постоянном поступлении количества тепла Q и неизменной теплоемкости c. Далее, из рис. 3 видно, что с опозданием на ~ 100 с (по сравнению с придонным слоем) у поверхности достигается температура ~ 4 °C и, соответственно, максимальная плотность воды. При этом, в отличие от придонной (толстая линия) и средней (тонкая линия) частей объема, вода продолжает нагреваться и становиться менее плотной. Обнаруженные детали удовлетворяют конвекционному механизму, описанному ниже, которому соответствуют и особенности, наблюдавшиеся в [1].

5. Визуализация конвекционных потоков проводилась с помощью измельченного перманганата калия, который стряхивался на поверхность воды по линии диаметра в две точки симметрично относительно центра. Одновременно термопарой измерялась температура воды на глубине 15 мм по оси (см. рис. 4a). Видно, что крупные кристаллики $KMnO_4$ опустились на дно, не оставляя следа в воде. Мелкие кристаллики удерживались на поверхности поверхностным натяжением и медленно диффундировали под поверхность на 3–4 мм. Затем они захватывались потоком от оси к стенке и опускались вдоль стенки на расстоянии 3–5 мм от нее. Через некоторое время частицы $KMnO_4$ отклонялись конвекционным потоком от стенки к центру придонного слоя (см. рис. 4b), который поднимался вверх по оси, а частицы $KMnO_4$ с большей плотностью достигали дна. Иногда слабоокрашенный след описывал замкнутую траекторию, охватывающую объем в виде тора, размер которого уменьшался со временем. Прогрев этого резервуара холодной воды определяет длительность стабилизации температуры (плато) в нижней части объема при наличии устойчивой циркуляции потока. Когда толщина придонного слоя становится сравнимой с глубиной сосуда, циркуляция замедляется. Далее, как следует из рис. 3, достигается момент, когда пристеночная область вверху прогревается выше 4 °C и плотность воды в ней становится меньше, чем в приосевой области. Происходит инверсия начальной стадии. Теперь теплая, менее плотная вода находится у стенок, а плотная вода на оси начинает погружаться, увлекая теплую воду от периферии к центру (наблюдается реверсия конвекции). Об этом свидетельствуют изгиб вертикальных следов $KMnO_4$ от стенки к оси под поверхностью на рис. 4c и их смещение от середины к стенкам в нижнем слое. Появление изгиба следов вблизи рабочего конца термопары соответствует началу скачка температуры (см. кривую температуры на мониторе в глубине, рис. 4c). Это свидетельствует о переносе теплой воды от стенки к оси объема, где находится термопара. При этом происходят перемешивание воды, ее нагрев и установление нормального градиента температуры. Заметим, что перемещение теплой воды от стенок к центру у поверхности и скачок температуры на оси объема сопровождаются короткой (равной длительности скачка) стабилизацией в верхнем слое у стенки (см. рис. 3, пунктир), который до этого нагревался нелинейно быстро.

Наконец, анализ рис. 3 из работы [1], на котором заметно сокращение длительности плато (время кристаллизации [1]) в воде меньшего объема, позволяет нам проверить выполнение уравнения теплового баланса в предположении постоянной мощности термостата-комнаты. Так, из рисунка следует, что остывание воды от 4.8 до 3.2 °C объемом 700 и 450 мл происходит за время 3200 и 2250 с соответственно. Обнаруженная пропорциональность отношения время/масса соответствует уравнению теплового баланса и указывает на отсутствие неравновесного фазового перехода и кристаллизации с образованием надмолекулярных структур [1].

Таким образом, полученная нами совокупность экспериментальных данных дает основание утверждать, что температурные особенности в воде при медленном переходе через температуру максимальной плотности являются следствием выполнения закона Архимеда, обеспечивающего развитие конвекции, спонтанная реверсия которой наблюдалась, насколько нам известно, впервые. Существенно, что управляющим параметром конвекции является градиент температуры (как при развитии ячеек Бенара) [11, 12], что накладывает ограничения на скорость нагрева воды [1]. Однако, в отличие от ячеек Бенара, в нашем случае развитие конвекционной ячейки происходит во всем объеме воды с доминирующим теплообменом через боковые стенки. При этом реверсия конвекции начинается при незначительном, ~ 0.5 C, превышении температуры у стенки верхнего слоя (см. рис. 3), что соответствует уменьшению плотности на $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ г/см^3 в окрестности 4 °C [3]. Запуск конвекционного движения в обратном направлении в таких условиях требует отдельного изучения с учетом развития неустойчивости Рэлея–Тейлора [12], температурной зависимости сдвиговой вязкости [13] и конверсии орто и пара спин-изомеров H_2O в окрестности особых точек [14].

Работа выполнялась при частичной поддержке грантов РФФИ # 09-02-01173, 08-02- 00008, 10-02-90301-Вьет_а, 11-02-00034-а, 11-05-00448-а.

---

1. Л. Н. Батуров, И. Н. Говор, А. С. Обухов и др., Письма в ЖЭТФ **93**, 92 (2011)
2. С. М. Першин, А. Ф. Бункин, Оптика и спектроскопия **85**(2), 209 (1998); Патент России №98, 103249 (1998).
3. *The structure and Properties of Water*, Ed. D. Eisenberg and W. Kauzman, Oxford Univ., Oxford, 1969; *Water Science Reviews*, Ed. F. Franks, Cambridge University Press, 1985.
4. H. C. Huang, K. T. Wikfeldt, T. Tokushima et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **106**(36), 15214 (2009); www.pnas.org_cgi_doi_10.1073_pnas.0904743106.
5. С. М. Першин, А. Ф. Бункин, В. А. Лукьянченко, Квантовая электроника **43**(12), 1142 (2010).
6. С. М. Першин, Оптика и спектроскопия **95**(4), 628 (2003).
7. K. Liu, J. D. Cruzan, and R. J. Saykally, Water Clusters. Science **271**, 929 (1996).
8. O. Mishima and H. E. Stanley, Nature **396**, 329 (1998); www.nature.com.
9. S. M. Pershin, Physics of Wave Phenomena **13**(4), 192 (2005); S. Pershin, Laser Physics **16**(8), 1184 (2006).
10. K. B. Linesh and J. W. M. Frenken, Appl. Phys. Lett. **101**, 036101 (2008).
11. Ю. Л. Климонтович, *Статистическая физика*, М.: Наука, 1982, 608с.; УФН **168**, 25 (1966).
12. Д. А. Лабунцов, В. В. Ягов, *Механика двухфазных систем*, М.: Изд-во МЭИ, 2000.с. 143.
13. С. В. Стебновский, Ж. Техн. Физ. **74**(1), 21 ((2004)).
14. M. Pershin, Phys. of Wave Phenomena **16**(1), 15 (2008).