



Вода как наноструктурированный метаматериал.

В. Сергенту¹, В. Прилепов², В. Заламай¹ и П. Гашин²

¹Institute o/Applied Physics, Academy o/Sciences o/Moldova, 5 Academy Street, MD-2028 Chisinau, Republic o/Moldova vsergentu@yahoo.com, zalamai@yahoo.com, <https://phys.asm.md/en/personalpages/vsergentu>

²Moldova State University, 60 A. Mateevici Street, MD-2009 Chisinau, Republic o/Moldova

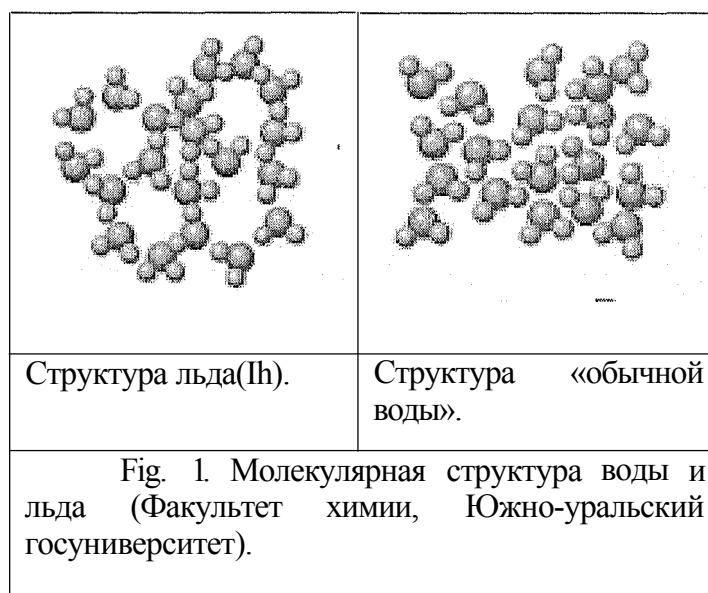
Теоретически изучена наноструктурированная неупорядоченная фракция льда Ih в окружении воды. Фракция льда рассмотрена, как композит состоящий из вещества и вакуума. Характер взаимодействия между электрическими зарядами существенно изменяется, что ведет к образованию устойчивых кластеров льда Ih консолидированных связанными зарядами.

Введение

Вода с древнейших времен и по настоящий момент является одним из основных ресурсов человечества [1]. В тоже время ее физические и биологические свойства продолжают оставаться объектом интенсивных научных исследований. Существуют явления, которые еще недостаточно изучены современной наукой. К ним относятся вопросы, связанные с существованием свойства «активированной» воды [2, 3, 4, 5].

В работах [6, 7] продемонстрировано, что структуры на основе ванадия и его оксидов проявляют особые физические и биофизические свойства. В частности обнаружен эффект электрохимического преобразования (активирования) даже обычной водопроводной воды при взаимодействии с нанокompозитной структурой толщиной $\approx 100\text{nm}$ аналогично бесконтактному преобразованию воды в СВЧ диапазоне [3].

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования доказали [4,5], что вода даже при обычных условиях не является гомогенной аморфной средой. Наряду с фракцией, которую мы обычно отождествляем с «обычной водой» (H_2O), она содержит фракцию, которую мы будем условно называть «жидким льдом» (Ih). На микроскопическом уровне она подобна льду (Figure 1), но имеет аморфный неупорядоченный характер (Figure 8.7 из [4]).



Мы докажем, что в «жидком льде» характер взаимодействия между электрическими зарядами существенно изменяется, что является причиной существования устойчивых нанокластеров из «жидкого льда» в объеме «обычной воды». Кластеры обладают особой структурой, что обуславливает необычные физические и биофизические свойства «активированной» воды содержащей подобные кластеры.

Среда из «жидкого льда» рассматривается, как система структурных элементов из атомов водорода и кислорода погруженных в вакуум и выстроенных в неупорядоченную аморфную систему. Средний размер такого элемента $a \approx 0.7 \text{ nm}$. Из сравнения плотности льда и воды мы можем заключить, что доля вакуума (intrinsic molar volume) в системе «жидкого льда» составляет не менее чем с $0,09 \cdot (916.7 \text{ v.s. } 999.8 \text{ kg/m}^3 \text{ при } t = 0^\circ \text{ C})$.

В тоже время в «обычной воде» долю вакуума c_w можно оценить только косвенно из теоретических или из экспериментальных данных. К примеру, из значений параметра B уравнения Ван-дер-Ваальса. Однако эти данные в несколько раз завышены.

Мы полагаем, что для «обычной воды» необходимо иметь в виду значения $c_{O1} \ll c$ [8].

В эту оценку не включены те области пустого пространства между молекулами воды, которые не достижимы никакими экспериментальными методиками. В дальнейших расчетах мы полагаем, что «обычная вода», включающая такие области пустого пространства, является практически обычной гомогенной однородной и изотропной средой. Среда из «жидкого льда» рассматривается нами, как гетерогенный наноструктурированный материал, состоящий из вакуума и гомогенного материала.

Модифицированный закон Кулона

В системах включающих лед для интерпретации процессов с участием электромагнитных волн необходимо производить учет пространственной дисперсии [9]. В данном разделе мы используем феноменологический подход основанный на использовании продольной диэлектрическая функция неоднородной среды («жидкий лед») $s(r)$. Уравнения (1-3) являются редуцированной системой уравнений Максвелла [10,11] для постоянного во времени и переменного в пространстве электрического поля в среде с пространственной дисперсией

$$\text{div}(D(r)) = p(r) , \quad (1)$$

$$\text{rot}(\vec{E}(r)) = 0 , \quad (2)$$

$$D(r) = \epsilon_0 \int d^3 r' \epsilon(r - r') \vec{E}(r') , \quad (3)$$

где $p(r)$ -плотность внешнего электрического заряда (free charges), $D(r)$ -индукция, $\vec{E}(r)$ - напряженность электрического поля. Предполагаем, что подобное описание вполне подходит в случае, если мы рассматриваем характерные размеры среды L превышающим по величине структурные элементы ($L > a$). Функцию продольной диэлектрической проницаемости

$$\epsilon(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k \tilde{\epsilon}(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) , \quad (4)$$

и ее фурье образ

$$\tilde{\epsilon}(k) = (1/27Z')^{3/2} [v^4 - 1 + v' - k^2 / (k^2 - h^2)] - 1 , \quad (5)$$

определяем, считая известным волновой вектор h ультракороткой моды [12, 13] и безразмерные константы $v' = v'(k = 0)$ и v зависящие от вида метаматериала.

При таком (5) выборе $v'(k)$ должны соблюдаться равенства

$$v'(h) = 0 , \quad (6)$$

Действительно, учитывая (2), получаем соотношение

$$\ddot{E}(r) = -grad(\Phi(r)), \quad (7)$$

которое затем подставляется в (1). Переписав (1, 2, 3) в форме (4) для фурье образов и из (5) получим

$$\varepsilon_0 \tilde{\Phi}(k) = \tilde{\rho}(k) \left[\varepsilon_{eff}^{-1} / k^2 + \eta^{-1} / (k^2 - h^2) \right]. \quad (8)$$

Из (8) следует, что при $k=h$ возможны нетривиальные решения для потенциала $q_i(k) \neq 0$ электрического поля даже при нулевых значениях $p(k) = 0$, что является фактическим определением ультракоротких мод II. Решение для обычных мод $k=0$ можно условно назвать «светлыми модами-light modes» по терминологии [14], поскольку в них переходят обычные поперечные электромагнитные волны при нулевых частотах. Ультракороткие моды можно условно назвать «темными модами-dark modes» по терминологии [14], поскольку при конечных частотах они переходят в действительно темные продольные чисто электрические моды, которые не переносят энергии.

Величина ε_{eff} может быть определена методами, указанными в [15, 16]. Поскольку в нашей задаче оба компонента (среда и вакуум) пронизывают среду «жидкого льда», не распадаясь на изолированные участки, в дальнейших оценках мы полагаем

$$\varepsilon_{eff} = s(1 - c) + c, \quad (9)$$

где величина $s \approx 90$ практически равна относительной диэлектрической постоянной для льда. Дополнительное соотношение

$$\eta^{-1} = \left[\varepsilon^{-1} (1 - c) + c \right]^{-1} \varepsilon_{eff}^{-1}, \quad (10)$$

позволяет соблюсти условие, что в среде метаматериала закон Кулона по сравнению с вакуумом не изменяется на предельно малых расстояниях много меньших величины a . Полагая, что

$$p(r) = o(r - r'), \quad (11)$$

получаем уравнение функции Грина для системы $\delta(\cdot)$ -дельта функция). Функция Грина для потенциала $G(r - r')$ является фактически измененным законом Кулона для наноструктурированной среды

$$G(r - r') = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left[\frac{1}{|r - r'|} + \frac{\cos(h|r - r'|)}{|r - r'|} \right] \quad (12)$$

Для получения численного значения величины h требуется отдельное исследование. Обычный закон Кулона исключает существование механически стабильных состояний для любых конфигураций и знаков электрических зарядов [17]. Однако при соблюдении модифицированного закона Кулона (12) стабильная механическая конфигурация возможна даже для двух классических частиц независимо от знаков их зарядов (Figure 2). Ниже мы покажем, что механическую устойчивость кластера «жидкого льда» можно обеспечить за счет электрических сил возникающих между связанными зарядами.

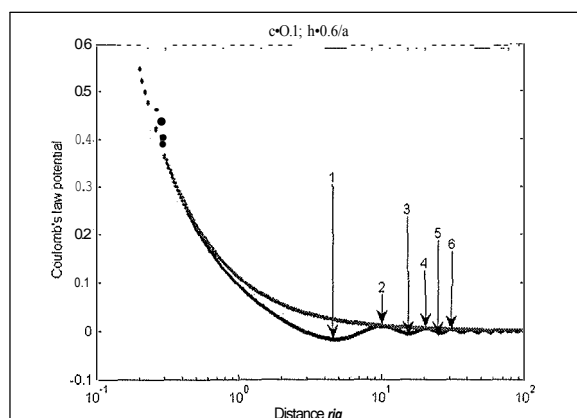


Figure 2 Обычный закон Кулона (Coulomb's law - Blue) v.s. модифицированного закона Кулона (Black) для потенциала (potential) точечного заряда (point charge). Точками 1, 3, ... обозначены точки равновесия для зарядов одинаковых знаков. Точками 2, 4, ... обозначены точки равновесия для зарядов различных знаков.

Модифицированный закон Кулона (12) состоит из двух составляющих. Они независимы друг от друга и каждая составляющая вносит свой вклад в создание общего электрического поля

$$\Phi(r) = \Phi^{(0)}(r) + \phi^{(h)}(r). \quad (13)$$

Первая составляющая - это обычные моды, соответствующие решениям $k=0$ из (8). Для них можно написать уравнение в координатном представлении

$$\Delta \Phi^{(0)}(r) = 0. \quad (14)$$

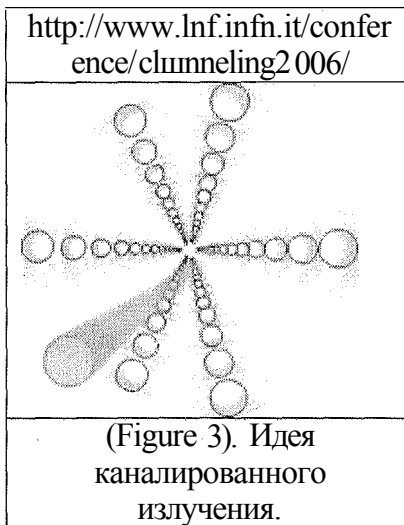
Вторая составляющая - это «темные моды» с волновым вектором $k \neq 0$. Для них можно написать другое уравнение

$$\Delta \Phi^{(h)}(r) + h^2 \Phi^{(h)}(r) = 0. \quad (15)$$

При этом каждая из мод имеет собственную диэлектрическую постоянную (ϵ_p, Π)

Оценка величины h

Оценим величину h используя результаты работы для двумерных периодических структур [12, 13]. Воспользуемся идеей каналирования (Figure 3). Суть ее состоит в том, что в трехмерных кристаллах происходит «каналирование» излучения т.е. направленное движение излучения вдоль определенных направлений в кристаллических структурах [18]. Фактически в трехмерной системе возникают моды более низкой размерности.



Таким образом трехмерный кристалл при определенных условиях может вести себя, как двумерная пористая система с цилиндрическими «каналами» (или порами) вдоль которых и происходит канализование.

Мы оценим величину h для трехмерных пространственных структур предполагая, что трехмерная «темная мода» может быть представлена как мода вида [12,13]. Тогда волновой вектор «темной моды» можно оценить, используя формулу (22) из [12]

$$h_{\alpha} = \sqrt{1 - \epsilon_{\alpha}^{-1}}, \quad (16)$$

где доля вакуума определяется по формуле $\epsilon = nR_{po}/a^2$. Теперь в формуле остались параметры, которые одинаково применимы, как для двумерной пористой системы из [12,13], так и для трехмерной пористой структуры, которая нас собственно и интересует.

Мы видим, что величина h изменяется в широких пределах при изменении ϵ (доли вакуума в системе) от 0 до 1. Из [12,13] можно утверждать, что существуют несколько ветвей с различными численными значениями. Однако учитывая, что мы имеем дело с неупорядоченной системой, характерная величина $L = 2n/h$, на которой будет иметь смысл пользоваться понятием продольной диэлектрической функции неоднородной среды, будет удовлетворять неравенству $L \ll 1/a$ или, в других обозначениях,

$$h \gg 0.63/a. \quad (17)$$

В случае, если $L > 1/a$, явление перенормировки Кулона скорее всего исчезнет в силу неупорядоченности системы. «Обычная вода», включающая области пустого пространства с $0 < \epsilon < \epsilon_0$, имеет из (16) значения $h \gg 1/a$, которым соответствует $L \ll a$. Для таких характерных размеров нарушаются условия применимости понятия гомогенности среды даже для диэлектрического материала «обычная вода». Поэтому в дальнейших расчетах мы полагаем, что в «обычной воде» в отличие от «жидкого льда» отсутствуют «темные моды».

Свойства кластера

Рассмотрим сферический кластер радиуса R из «жидкого льда» находящийся в окружении «обычной воды». Сферически симметричное электрическое поле в «жидком льде» описывается в виде (13). Для общего решения, включающего моды обоих типов (13-15) на границе кластера, должны выполняться обычные граничные условия.

Поскольку система электрически нейтральна, то в «обычной воде» при $r > R$ решение уравнения (14) тривиально $\Phi(r) = 0$.

Конфигурация электрического поля внутри нейтрального сферически симметричного кластера из «жидкого льда» при $r < R$ будет слоистой сферически симметричной с толщиной слоев $2\pi/h$ и будет задаваться формулой

$$\Phi(r) = \Phi_0 [1 - (J_{05}(rh)J_7i)l(J_{05}(Rh)\Gamma r)], \quad (18)$$

где $R = x/h$ (где $x = l(0.5+N) + 1/(l(0.5+N)) + O(1/N^2)$ - ненулевой корень уравнения $d[J_{0.5}(x)/x]/dx = 0$, $N = 1, 2, 3 \dots$). Выпишем для удобства среднюю напряженность квадрата электрического поля в кластере с точностью до членов порядка $1/hR$

$$\langle \ddot{E}' \rangle = E' = \int d'r (V\Phi)' = 3(\Phi_0/h)' [1 + O(\frac{1}{hR})], \quad (19)$$

средний градиент напряженности электрического поля в кластере

$$\langle dE/dr \rangle = \overline{(V\ddot{E})}' = \frac{3\Phi_0}{h} [1 + O(\frac{1}{hR})], \quad (20)$$

где $V = 4\pi R^3/3$ - объем кластера «жидкого льда». Отметим, что вышеуказанные выводы применимы только при условии, что $L \geq a$, где $L = E \langle dE/dr \rangle^{-1}$ - характерная длина на которой происходит изменение потенциала. В других обозначениях это условие имеет вид

$$hS \geq V/2a \quad (21)$$

Поскольку система в среднем электрически нейтральна, в ней возникают только дипольные моменты из связанных зарядов. Для механической стабильности кластера средняя потенциальная энергия W каждого из электрических диполей слабосвязанных структурных элементов «жидкого льда» в электрическом поле должна удовлетворять условию

$$W \geq k_B T, \quad (22)$$

где $k_B T$ - энергия Больцмана. В противном случае отдельные элементы придут в упорядоченное механическое движение и система изменит свою конфигурацию. Средний дипольный момент d элемента объемом a^3 можно оценить из равенства

$$Ed \approx a^3 e_0 \ddot{E} / 2, \quad (23)$$

где мы учли, что внутри структурного элемента электрическое поле ослабляется в $\epsilon \gg 1$ раз по отношению к внешнему. Тогда средняя потенциальная механическая энергия структурного элемента

$$W \approx Ld \langle dE/dr \rangle \approx a^3 e_0 (\Phi_0/h)^2 \geq k_B T. \quad (24)$$

Из (19-24) следует

$$\epsilon \Phi_0 \approx \frac{1}{ah} \sqrt{\frac{J e^4 k_B T}{a e_0}} \approx 2eV. \quad (25)$$

Формула (25) позволяет заключить, что глубина потенциальной ямы кластера больше энергии Больцмана $k_B T$ и может служить ловушкой для ионов различных типов, разделяя пространственно ионы противоположного заряда друг от друга (см. Figure 8.13 из [4]). Данное обстоятельство может быть причиной эффекта электризации льда, описанного в [19].

Рассмотрим механическую устойчивость кластеров «жидкого льда» под действием давления, оказываемого «обычной водой». Плотность электрической энергии кластера, которая сдерживает внешнее давление окружающей «обычной водой», равна

$$U_c = \frac{(e_0/2V) \int_V d^3r d^3r' \ddot{E}(r) \epsilon(r-r') \ddot{E}(r')}{V}. \quad (26)$$

Представим величину (5) в виде двух слагаемых

$$U_c(k) = U_c^{(1)}(k) + U_c^{(2)}(k). \quad (27)$$

Тогда

$$U_c = U_c^{(1)} + U_c^{(2)}, \quad (28)$$

где

$$U_c^{(1)}(k) = U_c^{(1)}(k, \omega) = (1/2\pi)^{3/2} [e_{ij}^{-1} + \epsilon_{ij}^{-1}], \quad (29)$$

$$U_c^{(1)} = (2\pi)^{3/2} (\epsilon_0 / 2V) \tilde{\epsilon}^{(1)} \int d^3 r \vec{E}(\vec{r})^2 = (\epsilon_0 / 2) [\epsilon_{eff}^{-1} + \eta^{-1}]^{-1} (\Phi_0 h)^2 [1 + O(1/hR)]. \quad (30)$$

Второе слагаемое из (28) можно представить в виде

$$U_c^{(2)} = (\epsilon_0 / 2V) \int d^3 k \tilde{Y}(k) \tilde{s}^{-2}(k), \quad (31)$$

где

$$\tilde{s}^{-2}(k) = s(k) - s(k \rightarrow \infty), \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \tilde{Y}(k) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 r \exp(ikr) v' \Phi(r) = \\ &= \frac{2(2\pi)^{1/2} ik \Phi_0}{k^3} \left[\frac{\sin(kR)}{k} - \frac{\cos(kR)}{k^2} R \pm \frac{R \sin[(k \pm h)R]}{2k \sin(hR)} \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

Из формул (26-33) можно получить зависимость плотности электрической энергии кластера от радиуса и других параметров. Давление p «обычной воды» (1атм при $T=273K$) окружающей кластер можно представить в виде

$$p = n_0 k_g T, \quad (34)$$

где

$$n_0 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3}. \quad (35)$$

Из (25,34,35) получаем, что

$$V_0 (\Phi_0 h)^2 := \frac{k_g T}{a} - \frac{p}{a n_0} > p. \quad (36)$$

Из (26-33) следует, что при радиусах кластеров $R \gg \lambda$ величина

$$V_0 (\Phi_0 h)^2 \approx -1. \quad (37)$$

Таким образом, мы можем утверждать, что измененный закон Кулона (12) позволяет обеспечить механическую устойчивость кластера за счет электрических сил возникающих между связанными зарядами. Оценки показывают, что резонансная частота колебаний кластера может достигать частот СВЧ диапазона и выше[3].

Выводы

Экспериментальное и теоретическое изучение позволяет сделать выводы

1. В воде возможно образование устойчивых кластеров из фракции H_2O консолидированных связанными электрическими зарядами.
2. Их существование может быть основой для проявления необычных физических и биофизических свойств воды.

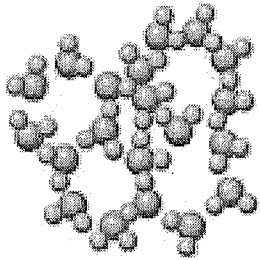
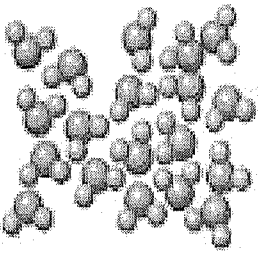
References

1. Water for People Water for Life. The United Nations World Water Development Report, <http://unesdoc.unesco.org/ims/0012/001295/129556e.pdf>
2. I. V. Smirnov, V.I. Vysotskii, A. A. Kornilova, Introduction to the Biophysics of Activated Water, Universal Publishers, Boca Raton, Florida, USA -2005.
3. В.Г. Широносков, РЕЗОНАНС в физике, химии и биологии, Ижевск. Издательский дом "Удмуртский университет", 2000/01. 92 с.
4. Eugene A. Sharkov, Passive Microwave Remote Sensing of the Earth: Physical Foundations, Springer.
5. С.Д. Захаров, И.В. Мосягина, КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ВОДЫ (ОБЗОР), Препринт, Москва-2011, <http://www.lebed.jl/wp-content/uploads/2012/11/PLPQf>
6. Prilepov, V., Gasin, P., Chirita, A. Midoni, V., Spoiala, D., Ketrush, P. Technology of vanadium and its oxides based nanocomposite structures. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2014, 16, 1-2, p.227-231
7. V. Prilepov, P. Gasin, I. Prilepov, V. Midoni, A. Chirita, D. Spoiala, P. Ketrush. Red Blood cells interaction with vanadium and its oxides based nanocomposite structures. Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications, v.8, N 1-2, 2014, p.164-167
8. Yizlak Marcus, Ions in Water and Biophysical Implications From Chaos to Cosmos, Springer, 2012.
9. Бордонский Г.С. Особенности электромагнитных свойств льда вблизи температуры фазового перехода вода-лед// Физика твердого тела, 2005. Т. 47. № 4. С. 691-695.
10. А. В. Ключев, И. А. Рыжкин, М. И. Рыжкин Обобщенная диэлектрическая проницаемость льда. Письма в ЖЭТФ, том 100, вып. 9, с. 683 - 687с, 2014.
11. J. D. Jackson, Classical Electrodynamics (Wiley, New York, 1998).
12. Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. Электродинамика сплошных сред, М., 1992.
13. Vladimir Sergentu, Veaceslav Ursaki, and Lilian Sirbu, Body zero frequency modes in photonic crystals of nanopores and nanocylinders, Phys. Status Solidi B, 1-6 (2013).
14. V. Sergentu, M. Olednic, Tachyon-like spectrum of electromagnetic modes in the case of extremely low frequencies in a system of nanopores, Proc. of the 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Clisinau, Republic of Moldova, April 18-20, 2013, pp. 363-365.
15. Mark I. Stockman, Sergey V. Faleev, and David J. Bergman, Localization versus Delocalization of Surface Plasmons in Nanosystems: Can One State Have Both Characteristics? V.87, No 16, Phys Rev Letters, 167401(4pp).
16. R. Landauer, in: AIP Conference Proceedings, Vol. 40 (American Institute of Physics, 1978), pp. 2-45.
17. L.A. Golovan, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, Optical properties of porous-system based nanocomposites, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 177, (6), p.619-638, (2007).
18. W. Jones, Earnshaw's theorem and the stability of matter, Eur. J. Phys. 1 (1980) 85-88.
19. Кумахов М.А., "Пространственное перераспределение потока заряженных частиц в кристаллической решетке", УФН, 115 427--464 (1975)
20. Лаврик Н.Л., О ВОЗМОЖНОЙ «ЗАРЯДКЕ» ЛЬДА И ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ ЗАМОРАЖИВАНИЯ - РАЗМОРАЖИВАНИЯ, // Научные труды VI Международного конгресса «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине», ISBN 5-86456-007-3, СПб, 2012, - С.19, www.biophys.ru/archive/congress2012mr.gs-p19.Qdf

Water as nanostructured material

V. Sergentu, V. Prilepov, V. Zalamai and P. Gasblin

Abstract: A nanostructured disordered ice fraction (Ih) in water environment was theoretically investigated. The ice fraction was taken into account as a composite consisting of substance and vacuum. The character of interaction among electrical charges considerably changes and thus leads to a formation of stable ice clusters (Ih) that are consolidated by bound charges.

	
Ice structure (Ih).	Structure of «ordinary water».
<p>Fig. 1. Molecular structure of water and ice (Department of Chemistry, South Ural State University).</p>	

