

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ВОДЫ В МОДЕЛИ ИЗИНГА

© 2011 О. Е. Сидоренко¹, Е. К. Иванова², Б. Л. Оксенгендлер², Н. Н. Тураева²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

²Институт химии и физики полимеров академии наук Республики Узбекистан,
ул. А. Кодыри 76, 100128 Ташкент, Республика Узбекистан

Поступила в редакцию 29.11.2010 г.

Аннотация. В данной работе для изучения явления кластерообразования воды применяется модель Изинга. Анализ показывает, что длина корреляции оказывается несколько раз больше размера молекулы воды. Развитая модель дает удовлетворительную оценку для температуры плавления льда. Разработанные представления о наноструктуре воды принимаются для построения модели микроволнового эффекта.

Ключевые слова: модель Изинга, кластер, клатрат, температура плавления льда, длина корреляции, микроволновой эффект, СВЧ-радиация.

ВВЕДЕНИЕ

В течение всего последнего столетия было предложено множество моделей воды [1, 2], включая непрерывную сетку (Бернал-Фаулер, Попл), кластерные (Немети и Шераги) и клатратные структуры (Самойлов, Полинг), для объяснения ее многих аномальных свойств. Модель клатратного типа предложил О. Я. Самойлов в 1946 году: в воде сохраняется подобная гексагональному льду сетка водородных связей, полости которой частично заполнены мономерными молекулами. Л. Полинг в 1959 году создал другой вариант, предположив, что атом водорода не фиксирован в строго определенном положении на линии между двумя кислородами, а занимает два равновероятных положения. В течение второй половины 1960-х годов и начала 1970-х наблюдается сближение всех этих взглядов. Научным спорам о структуре воды в виде водородно-связанных кластеров [3], плавающих в море лишенных связей молекул воды, был, по видимому, положен конец в начале восьмидесятых годов, когда Г. Стэнли применил к модели воды теорию перколяции [4].

Все исследователи согласны в том, что основой структуры является сетка водородных связей, охватывающая все молекулы воды; разногласия касаются в основном устройства этой сетки. Применив современные методы анализа, исследователям удалось обнаружить полиассоциаты — «кванты» воды. Например, согласно гипотезе С. В. Зенина [5] вода представляет собой иерархию правильных

объемных структур клатратов, в основе которых лежит кристаллоподобный «квант воды», состоящий из 57 ее молекул, которые взаимодействуют друг с другом за счет свободных водородных связей.

МОДЕЛЬ

Большой научный интерес представляет промоделировать сетку водородных связей с помощью модели Изинга, так как она представляет собой кооперативную систему типа ферромагнетика, сплава типа А-В и решеточный газ [6]. Если представить непрерывную сетку водородных связей воды, то узлы этой сетки могут быть заняты молекулами воды, либо в связанном состоянии (молекула воды А), либо в свободном (молекула воды В). Можно сказать, что $\sigma_l = +1$ соответствует нахождению молекулы А в узле l , значение $\sigma_l = -1$ свидетельствует о том, что в этом узле находится молекула В; при этом двум таким состояниям соответствуют два различных значения энергии системы.

Уравнение для энергии ферромагнетика в модели Изинга записывается в виде [6]:

$$E = - \sum_{ll'} J_{ll'} \sigma_l \sigma_{l'} - \mu H \sum_l \sigma_l, \quad (1)$$

где J — обменный интеграл, H — внешнее поле, μ — элементарный магнитный момент. Пусть количество связанных молекул будет — N_A , а свободных молекул — N_B и, соответственно, $N_A + N_B = N$. Можно допустить, что парам АА, АВ и ВВ отвечают энергии ϕ_{AA} , ϕ_{AB} и ϕ_{BB} . Для связанных и сво-

бодных молекул воды эти энергии отвечают водородным и вандерваальсовским взаимодействиям. В зависимости от того, занят данный узел молекулой А или В, вытекает дальнейшие соотношения:

$$\sum_l \sigma_l = N_A - N_B \text{ и} \quad (2)$$

$$\sum_{l,l'} \sigma_l \sigma_{l'} = 2(N_{AA} + N_{BB} - N_{AB}).$$

Таким образом, учитывая $2N_{AA} + N_{AB} = zN_A$ и $2N_{BB} + N_{AB} = zN_B$, где z координационное число, можно записать:

$$E = -\frac{1}{2}zNJ + 2N_{AB}J - (2N_A - N)\mu H. \quad (3)$$

На основе предлагаемой формулы (3) для полной энергии рассматриваемой системы можно получить выражение для параметра дальнего порядка системы $\frac{N_A - N_B}{N}$ [6], т.е.

$$\left(\frac{N_A - N_B}{N}\right) = th \left\{ \frac{1}{kT} \left(\mu H + \left(\frac{N_A - N_B}{N}\right) zJ \right) \right\}. \quad (4)$$

В случае нами рассматриваемой системы обменный интеграл и напряженность внешнего поля выражаются аналогично как для бинарных сплавов [7], т. е.

$$J = \frac{1}{2} \left(\phi_{AB} - \frac{1}{2}\phi_{AA} - \frac{1}{2}\phi_{BB} \right) \text{ и} \quad (5)$$

$$\mu H = \frac{1}{4} z (\phi_{BB} - \phi_{AA}).$$

Проанализируем это выражение (5) в зависимости от температуры в случае полного порядка и беспорядка, когда $\frac{N_A - N_B}{N} = 1$ и $\frac{N_A - N_B}{N} = 0$. В первом случае параметр порядка будет равняться 1 при температурах меньше определенной критической температуры, которая равна $kT_c = \frac{1}{4.15} \{ \mu H + zJ \}$ и будет равен нулю при температурах, стремящихся к бесконечности. Результаты можно представить графически (см. рис. 1).

Оценим критическую температуру перехода в состояние полного порядка. При реальных значениях энергии водородной связи между молекулами воды $\phi_{AA} = 0.2$ эВ и вандерваальсовского взаимодействия между свободными молекулами воды $\phi_{AB} = \phi_{BB} \approx 0.125$ эВ. Для $z=4$ критическая температура перехода в состояние полного порядка равна $kT_c \approx 0.0235$ эВ, что соответствует температуре плавления льда.

Оценим теперь такую важную величину, как

длина корреляции ξ , основываясь на результатах Зенина [5] о том, что вода состоит из ассоциатов-клатратов, содержащих 912 молекул. Действительно, для коэффициента корреляции имеем:

$$\Gamma(R) \propto R^{-1} e^{-R/\xi}. \quad (6)$$

Тогда объем области упорядочения определяется выражением:

$$L^3 = \frac{\int_0^\infty R^3 \Gamma(R) d^3 R}{\int_0^\infty \Gamma(R) d^3 R}. \quad (7)$$

Подставляя сюда выражение для корреляционной функции (6) можно получить:

$$L^3 = 24 \xi^3. \quad (8)$$

Количество молекул воды в области упорядочения определяется выражением:

$$N^* \approx \frac{L^3}{V_o} = \frac{24 \xi^3}{V_o}, \quad (9)$$

где V_o — объем молекулы воды (с радиусом 1.4 Å). Полагая $N^* = 912$, т.е. числу молекул в клатрате воды [5], получим $\xi \approx 8$ Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Далее, считая, что гипотеза о кластеро-клатратной структуре воды [1—4], построенная на основе структурных соображений [5] и обоснованная строгими теорфизическими методами [8] (а также раздел 2 настоящей статьи), вполне обоснована, используем эти результаты для построения модели, широко дискутируемого в настоящее время так называемого микроволнового эффекта [9—10]. Суть микроволнового эффекта состоит в том, что, как установлено самими современными экспериментальными физическими методами

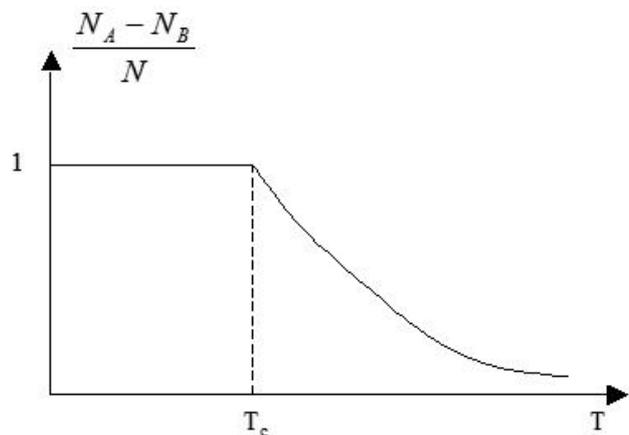


Рис. 1. Кластерообразование в воде

(ЯМР и т.д.) [10], при воздействии сверхслабыми электромагнитными полями СВЧ диапазона, имеет место разрушение химической структуры чистой воды и молекул ДНК, погруженной в воду [11].

Учитывая очевидную принципиальную важность этого эффекта в биологии и медицине, ему было посвящено немало работ (например, [9—15]), однако адекватной количественной модели предложено не было. Теперь же, основываясь на представлениях о таких наноструктурах, как кластеры и клатраты воды, можно выдвинуть физически обоснованную модель.

Рассмотрим воду как кластеро-клатратную структуру. Как надежно установлено [16], элементы такой кластеризованной воды при 18 °С колеблются с частотой $6,79 \cdot 10^9$ Гц (квантовый конфаимент фононов) и при воздействии электромагнитных волн СВЧ диапазона могут эффективно поглощать энергию этой радиации, так что амплитуда колебаний кластера будет возрастать. Из-за взаимодействия через Ван-дер-Вальсовы силы эта энергия возбуждения кластера (нанопосредника) передается на колебания близлежащей водородной связи воды (либо водородной связи, связывающей комплиментарные основания ДНК).

При слабом взаимодействии с нормальными колебаниями атомов в кластере такое состояние с локальной модой будет существовать достаточно долго. Вследствие этого время перехода энергии целиком без размена с одного осциллятора на другой возрастает. Математически такая ситуация описывается системой из двух уравнений:

$$\begin{cases} \ddot{X}_1 + \gamma_1 \dot{X}_1 + \Omega_0^2 X_1 + \lambda X_1^2 = \frac{\beta}{M} X_2 + \frac{F_0}{M} e^{i\omega t} \\ \ddot{X}_2 + \gamma_2 \dot{X}_2 + \omega_0^2 X_2 + \lambda X_2^2 = \frac{\beta}{\mu} X_1 \end{cases} \quad (10)$$

Здесь X_1 и X_2 — координаты первого (кластер) и второго (водородная связь) осцилляторов, Ω_0 — нулевая частота первого осциллятора, ω_0 — нулевая частота второго осциллятора, ω — частота внешнего электромагнитного поля, λ и β — параметры, характеризующие соответственно ангармонизм и силу связи обоих осцилляторов, и μ — масса первого и второго осцилляторов, соответственно, F_0 — амплитуда силы внешнего поля ($M \gg \mu$).

Рассмотрим для простоты случай резонансного взаимодействия между кластером и внешним СВЧ полем ($\Omega_0 = \omega$) и положим $\gamma_1, \gamma_2, \lambda$ равным нулю. Тогда (10) упрощается:

$$\begin{cases} \ddot{X}_1 + m^2 X_1 = a \sin mt \\ \ddot{X}_2 + \omega_0^2 X_2 = \frac{\beta}{\mu} X_1 \end{cases} \quad (11)$$

где $m = \omega = \Omega_0$ и $a = \frac{F_0}{M}$.

Решение системы (11) методом функции Грина дает:

$$X_2 \approx \frac{F_0 \beta}{M m \mu} \left[-\frac{2m}{\omega_0^4} [\cos mt - \cos \omega_0 t] + \frac{1}{\omega_0^3} [\sin mt - \sin \omega_0 t - \omega_0 t \sin mt] \right] \quad (12)$$

На основе (11) подсчитаем время τ^* набора, критическое для разрыва амплитуды колебания X_2^* , полагая ее равной $X_2^* = \sqrt{\frac{2Q}{\omega_0^2 \mu}}$, где Q — энергия диссоциации водородной связи (рис. 2).

При величинах параметров: $\Omega_0 = 6.79 \cdot 10^9$ Гц, $\omega_0 = 5 \cdot 10^{13}$ Гц, $M = 57(m_0 + 2m_H) = 57 \cdot 3 \cdot 10^{-23}$ г = $1.71 \cdot 10^{-21}$ г, $\mu = m_H = 0.167 \cdot 10^{-23}$ г, $Q = 25$ кДж/моль.

Получаем оценку $\tau^* \leq 10^{-8}$ с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные оценки показывают, что модель Изинга является хорошим подходом изучения явления кластерообразования воды. Еще один интересный аспект рассматриваемой задачи (а именно формулы (4)) состоит в том, что если в член μH добавить внешнее поле, зависящее от координаты, то приходим к возможности описания эффекта стимулирования упорядочения молекул воды внешними

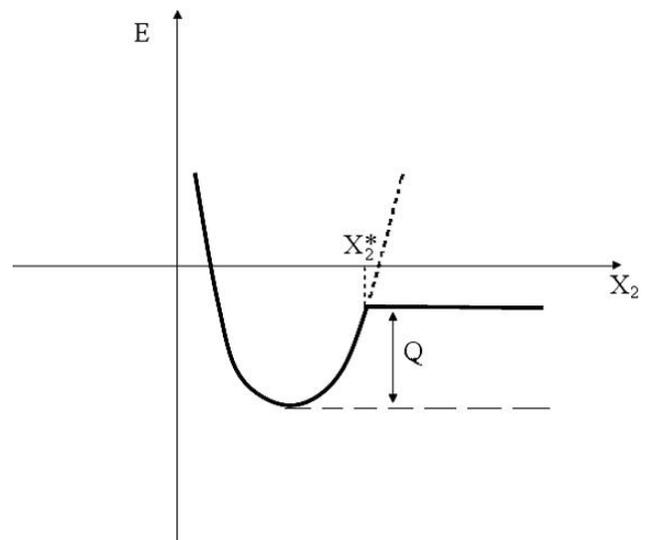


Рис. 2. Потенциальная энергия для быстрого гармонического осциллятора

объектами — границами раздела фаз и посторонними молекулами, например белками).

Отметим, что расчет прямого канала передачи (без поспердника) энергии от СВЧ к водородной связи показывает, что разрыв связи таким путем невозможен, что соответствует не обнаружению микроволнового эффекта для «сухой» ДНК [14].

Таким образом, наноэлементы кластеро-клатратной структуры могут стать причиной ряда наблюдаемых эффектов (например [17]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бернал Дж.* // Успехи химии. 1956. Т. 25. С. 643.
2. *Белая М. Л., Левадный В. Г.* Молекулярная структура воды. М.: Знание, 1987. С. 46.
3. *Наберухин Ю. И.* // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5.
4. *Stanley H. E.* // MRS bulletin. 1999. V. 24. № 5. P. 22.
5. *Зенин С. В.* Дис. на соискание док. биол. наук. ГНЦ «ИМБП», 1999.
6. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. С. 472.
7. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. С. 591.
8. *Оксенгендлер Б. Л., Тураева Н. Н., Иванова Е. К.* // Химическая физика. 2011. Т. 30. № 1. С. 1.
9. *Чукова Ю. П.* Эффекты слабых воздействий, М.: Алес, 2002. С. 426.
10. *Гапочка Л. Д., Гапочка М. Г., Королев А. Ф. и др.* // Вестн. Моск. Ун-та. Серия 3. Физика. Астрономия. 1994. Т. 35. № 4. С. 71.
11. *Kakita Y., Kashige N., Murata K., et al.* // Microbiol. Immunol. 1995. V. 39. P. 571.
12. *Welt B. A., Tong C. H., Rossen J. L., et al.* // Applied and Environ. Microbiol. 1994. V. 60. P. 482.
13. *Lechowich, R. V., Beuchat L. R., Fox K. J., et al.* // Applied Microbiol., 1969. V. 17. P. 106.
14. *Jeng, D. K. H., Kaczmarek K. A., Woodworth A. G., et al.* // Applied and Environ. Microbiol. 1987. V. 53. P. 2133.
15. *Vela G. R. and J. F. W.,* // Applied and Environ. Microbiol. 1979. V. 37. P. 550.
16. *Buffey I. P., Brown W. B., Gebbie H. A.* // Chem. Phys.Lett. 1988. V. 148. № 4. P. 281.
17. *Ruban I, Voropaeva N., Kazakova R., et al.* // J Alternat. Energy and Ecology. 2009. № 6. P. 82.

Сидоренко Олег Евгеньевич — к.ф.-м.н., старший преподаватель, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Иванова Екатерина Константиновна — аспирант, Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан; e-mail: ivekko@yandex.ru

Оксенгендлер Борис Леонидович — д.ф.-м.н., профессор, ведущий научный сотрудник, Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан; e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

Тураева Нигора Назаровна — д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан; e-mail: nturaeva@hotmail.com

Sidorenko Oleg E. — PhD (physical and mathematical sciences), senior lecturer, Voronezh State University; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Ivanova Ekaterina K. — post graduate student, Institute of Polymer Chemistry and Physics Uzbek Academy of Sciences; e-mail:ivekko@yandex.ru

Oksengendler Boris L. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, leading researcher, Institute of Polymer Chemistry and Physics Uzbek Academy of Sciences; e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru.

Turaeva Nigora N. — grand PhD (physical and mathematical sciences), senior researcher, Institute of Polymer Chemistry and Physics Uzbek Academy of Sciences; e-mail: nturaeva@hotmail.com