

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, Э. И. ЕВКО,
В. И. КИСИН, В. М. ЛУКЪЯНОВИЧ, Я. П. РАБИНОВИЧ,
Н. В. ЧУРАЕВ, Р. В. БАРАНОВА

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОДЫ

В работе ⁽¹⁾ была приведена таблица межплоскостных расстояний (мп.р.), полученных электронографическим методом для ряда образцов модифицированной воды (м.в.). На основании близости ряда мп.р. наших образцов м.в. и образцов, исследованных Петско и Массеем ⁽²⁾, было сделано предположение, что различные образцы м.в. могут представлять собой полициклические модификации одного и того же вещества. Для проверки этого предположения электронографические исследования были продолжены. Образцы м.в. наносились на приготовленные стандартным методом кварцевые пленки-подложки ⁽¹⁾ тремя способами *. Первый способ — термическая перегонка — заключается в том, что кварцевые капилляры со столбиками м.в. помещались в узкий канал в медном цилиндре, нагреваемом в вакууме до определенной температуры. Для очистки наружной поверхности запаянный капилляр с м.в. предварительно прогревался в печи в течение 20 мин. при температуре, равной или несколько превышающей температуру последующей термической перегонки. М.в. перегонялась из капилляра при 400–700° на охлаждаемую пленку — подложку, помещенную на расстоянии ~1 мм от открытого конца капилляра. Максимальный перепад температуры вдоль капилляра длиной ~30 мм, измеренный с помощью трех термопар, не превышал 10° при 350° и 30° при 750°.

В тех случаях, когда концентрация аномального компонента в столбике м.в. была невелика, а следовательно была невысока вязкость жидкости, использовался второй способ нанесения м.в. на подложку, а именно: выдавливание столбика из капилляра на подложку воздухом при комнатной температуре с последующим выпариванием обычной воды.

Для уменьшения вероятности загрязнения образцов м.в. при процедуре извлечения ее из капилляра применялся также третий метод подготовки образцов к анализу. В этом случае м.в. получали непосредственно на кварцевых пленках-подложках, которые длительно экспонировали в атмосфере недосыщенных паров. Подложки помещали в камеры, где одновременно велось получение м.в. описанными ранее методами: в капиллярах (откачанные камеры, эксикаторы) ^(3, 4) и на плоских поверхностях ⁽⁵⁾.

Исследования проводились на микроскопах УЭМВ-100К и ЕМ-300, электронографе ЭГ-100 и специальном высоковольтном электронографе с напряжением до 400 кв. Объектом исследований была нелетучая при комнатной температуре часть м.в., так называемый аномальный компонент (а.к.) ⁽¹⁾. На электроно-микроскопических снимках а.к. представляет собой смесь частиц неправильной формы с частицами явно кристаллического габитуса. При длительном выдерживании под электронным лучом наблюдалось изменение формы частиц и их испарение в результате локального разогрева.

Качественный фазовый анализ кристаллической части а.к. проведен по мп.р., измеренным на электронограммах, снятых в режимах обычной

* В табл. 1 обозначены 1, 2, 3.

Метод получения м.в. (источник)	Метод приготовления образца к анализу	KCl	NaCl	Межплоскостные расстояния, Å													
				(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)			
*	**	—	—	10,79	9,56	5,42	4,78	3,9	3,59	3,31	3,20	2,70	2,66	2,32	2,01	1,87	1,74
1	+	—	—	—	—	—	—	3,91	3,60	—	—	2,68	—	2,30	2,01	—	—
3	—	—	—	—	—	5,4	—	—	—	—	3,20	2,70	—	—	—	—	1,90
1	+	+	—	—	—	—	—	—	3,6	—	—	—	—	—	—	—	—
2	+	+	—	—	—	5,4	—	—	3,6	—	—	—	—	—	—	—	—
2	+	—	—	—	—	—	4,65	—	3,50	—	—	2,70	—	2,30	—	—	—
1	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Образец исследован без извлечения из капилляра с помощью рентгеновского излучения (2).

** Обнаруженные в работе (7) м.п.р. 3,10 и 2,25 Å в таблицу не включены, так как возможно, что они относятся к присутствующему в образцах KCl.

(рис. 1) и микродифракции, и по визуальной оценке относительной интенсивности поликристаллических колец. Примерно половина образцов м.в. не давала даже микродифракционной картины. Остальные образцы содержали небольшие кристаллические включения. Таким образом, аномальный компонент в основном аморфен.

Результаты расшифровки электронограмм образцов, содержащих кристаллическую составляющую, приведены в табл. 1.

В большинстве исследованных образцов были обнаружены (с большой точностью) первые десять м.п.р. KCl с интенсивностями, хорошо согласующимися с табличными данными. Несколько реже дифрактограммы выявляли присутствие в аномальном компоненте также и NaCl (шесть первых рефлексов). В табл. 1 отмечено присутствие (+) или отсутствие (—) всего набора м.п.р., характерных для KCl и NaCl. Наличие примесных элементов Na и Cl в образцах м.в., полученных теми же методами, подтверждается также результатами нейтроно-активационного анализа (6).

Кроме рефлексов, характерных для KCl и NaCl, на электронограммах а.к. нерегулярно возникают дополнительные рефлексы с м.п.р. в интервале 1,8—5,4 Å, происхождение которых пока не вполне ясно. Некоторые из них (5,4; 3,9; 3,59; 3,20; 2,70; 2,30; 2,01; 1,90 Å) совпадали с отдельными линиями в спектрах, полученных Петско и Массеем (2). Как видно из табл. 1, корреляции между методами получения и нанесения м.в. и появлением каких-либо определенных м.п.р. не обнаруживается.

Данные рентгеноструктурного исследования образцов м.в. Петско и Массея (2), приведенные в табл. 1, хорошо согласуются с аналогичными результатами, полученными теми же авторами для образцов м.в., приготовленных другим методом Фоуксом с сотрудниками (8). Здесь также имеются м.п.р. 3,25; 2,81; 2,02 и 1,72 Å, которые можно было бы приписать NaCl. Однако в этом случае наиболее сильным должно было бы быть отражение 2,81 Å, а оно в образцах Петско, Массея и Фоукса было очень слабым. Для однозначного ответа на вопрос о присутствии KCl в исследованных в (2, 8) образцах в этих работах не содержится достаточно данных.

Результаты исследований показывают, что высказанное ранее предположение о политипном характере различных кристаллических модификаций аномального компонента не подтверждается в связи с однозначной идентификацией KCl и вероятным присутствием примесей NaCl в наших образцах. Появление кристаллической компоненты в исследованных нами образцах м.в. объясняется, возможно, попаданием в капилляры загрязне-

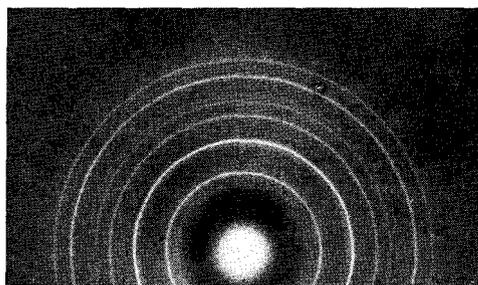


Рис. 1. Электрограмма одного из образцов м.в., снятая на ЭГ-100 при 60 кв. Результаты расшифровки см. в табл. 1

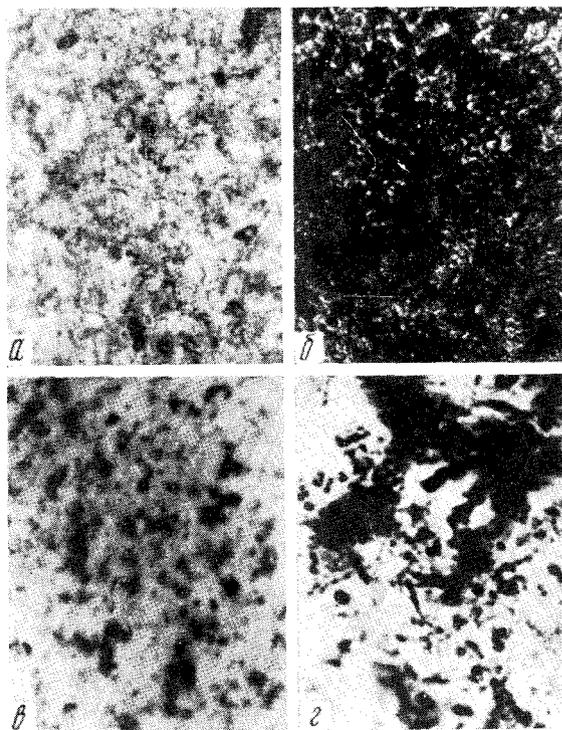


Рис. 1. Микрофотоснимки автордиограмм, полученных на пленках окиси цинка: а — с пленки, на которой атомы трития не хемосорбировали; б — с пленки, на которой хемосорбировано $1,38 \cdot 10^{11}$ атомов трития на 1 см^2 . а — в — ув. $400\times$; г — с пленки, на которой хемосорбировано 10^{11} атомов трития на 1 см^2 . Ув. $1700\times$

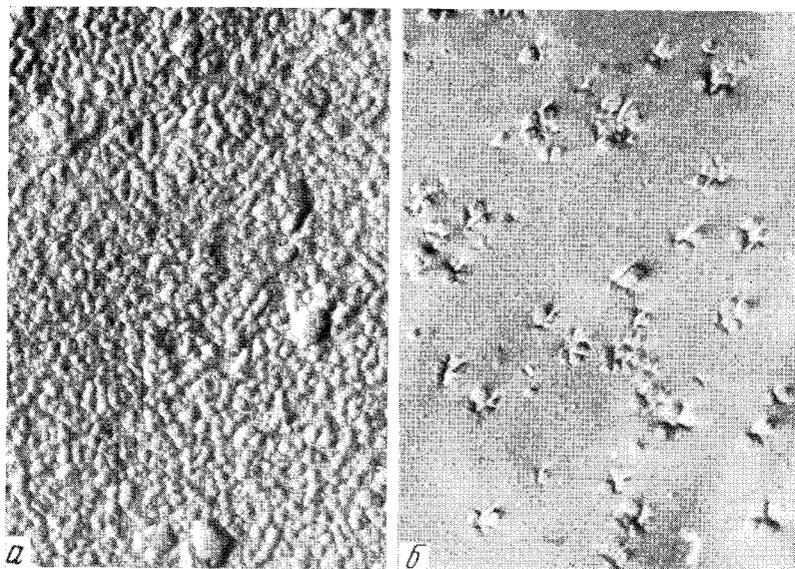


Рис. 1. Электронно-микроскопические картины исследуемых пленок после прогрева: *a* — при 80° ($20\,000 \times 1,5$), *б* — при 140° С ($11\,000 \times 2,1$)

ний, содержание и состав которых может меняться в довольно широких пределах. Наличие колец диффузного рассеяния от кварцевой подложки не позволило выяснить характера рассеяния аморфной частью аномального компонента.

При приготовлении образцов для электронной микроскопии методом термической перегонки было обнаружено, что столбики а.к. не перегонялись на подложку при температуре ниже 400° . В связи с этим в дальнейшем перегонка проводилась при $t > 400^\circ$. Причина меньшей летучести исследованного в данной работе а.к. по сравнению с ранее опубликованными данными ⁽⁹⁾ нуждается в дальнейшем изучении.

Мы приходим к выводу, что а.к. в основной своей массе является аморфным. Не удается выделить какого-либо постоянного для всех образцов набора м.п., кроме тех, которые обусловлены присутствием KCl и NaCl. В то же время эти неидентифицированные м.п. совпадают с некоторыми из м.п., полученных Петско и Массеем ^(2, 8). Можно предположить, что а.к. содержит ряд примесных веществ, одинаковых для наших образцов и образцов, исследованных в ^(2, 8). Так, например, м.п. 5,5; 2,32; 2,66; 1,88 и 2,7 Å можно отнести к наиболее сильным отражениям $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaF, KF, CaCO_3 , которые могли содержаться в качестве примесей в м.в. Так как в наших опытах в отличие от работ ^(2, 8) исследовались очень малые по массе образцы (10^{-8} – 10^{-10} г) и примеси вряд ли распределены равномерно, разные образцы могли отличаться по составу примесей. В рамках этой гипотезы остается, однако, неясным хорошее совпадение всех м.п. для образцов м.в., полученных в разных условиях Петско и Массеем и Фоуксом с сотрудниками.

Таким образом, кристаллическая часть а.к. наших образцов представлена, по-видимому, различными примесями. Структура основной аморфной части а.к. модифицированной воды должна быть исследована другими методами.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
28 IV 1972

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Новые свойства жидкостей, «Наука», 1971.
² G. A. Petsko, W. R. Massey, J. Coll. Interf. Sci., **36**, 508 (1971). ³ Б. В. Дерягин, М. В. Талаев, Н. Н. Федякин, ДАН, **165**, 597 (1965). ⁴ E. R. Lippincott, R. R. Stromberg et al., Science, **164**, 1482 (1969). ⁵ Б. В. Дерягин, Э. М. Зорин, Н. В. Чураев, Колл. журн., **30**, 308 (1968). ⁶ В. И. Спицын, М. П. Глазунов и др., ДАН, **202**, 132 (1972). ⁷ В. В. Карасев, Ю. М. Лужнов, ЖФХ, **42**, 2366 (1968). ⁸ F. M. Fowkes, R. W. Lovejoy, G. S. Chow, J. Coll. Interf. Sci., **36**, 522 (1971). ⁹ Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев и др., ДАН, **195**, 398 (1970).