

Структурные элементы воды как стабилизирующий фактор при образовании микропузырьков воздуха под пленкой поверхностного натяжения на морской поверхности

И.Т.Бубукин

Научно-исследовательский радиофизический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», 603950, г. Нижний Новгород. Большая Печерская ул., д. 25/12а, E-mail: bubn@nirfi.unn.ru

Предложена модель кластерной структуры молекул воды в микропузырьках воздуха микронного размера под пленкой поверхностного натяжения на морской поверхности. Это позволяет объяснить существование микропузырьков микронного размера не смотря на высокое давление, создаваемое внутри пузырька по закону Лапласа. Предложена схема эксперимента, для проверки наличия кластерной структуры в микропузырьках.

The proposed model the cluster structure of water molecules in the micro bubbles of air under the film of surface tension on the sea surface. This allows to explain the existence of micro bubbles of micron size despite the high pressure generated inside the bottle according to Pascal law. The proposed scheme of experiment to check the availability of the clustered structure in the microbubbles.

Введение

Пленочный слой морской поверхности непосредственно граничит с атмосферой, через него идут интенсивные процессы газообмена между атмосферой и морем, и в нем максимальная концентрация растворенных атмосферных газов. Разработанные в НИРФИ методы и приборы для исследования физических процессов в пленочном слое взволнованной морской поверхности, в том числе в ИК-диапазоне позволили исследовать его структуру и обнаружить существенное отличие диэлектрических свойств верхней части пленочного слоя, граничащего с атмосферой, от данных лабораторных измерений [1]. Обнаруженный эффект объясняется наличием под пленкой поверхностного натяжения морской поверхности слоя (толщиной порядка десятка микрон), заполненного смесью воды и воздуха - микропузырькового слоя. Основная его характеристика - объемная доля воздуха в микропузырьковом слое по данным натурных измерений существенно изменчива, связана с процессами тепло и газообмена между морем и атмосферой и экологическим состоянием поверхности и может быть индикатором величины теплового потока на границе море-атмосфера [2]. В настоящее время, существование микропузырьков принимается большинством исследователей [3]. Главным аргументом в пользу их существования является то, что в морской воде очень легко образуются пустоты. Большинство исследователей считает, что микропузырьки образуются за счет сорбции газов из морской воды на микрочастицах. Основным возражением является то, что поверхностное натяжение создает внутреннее давление в пузырьке, которое должно препятствовать образованию микропузырьков микронного размера. В данной работе предлагается модель микропузырька, в которой фактором, препятствующим его схлопыванию, являются упорядоченные кластерные структуры из молекул воды.

Температурный плёночный слой морской поверхности

Основная часть энергии Солнца приходит к Земле в оптическом диапазоне и поглощается в верхнем 100 метровом слое океана (рис. 1а). В толще воды перенос тепла осуществляется эффективным турбулентным механизмом и только в тонком

верхнем слое воды, прилегающем к поверхности, где турбулентные вихри существовать не могут – механизмом молекулярной теплопроводности, что приводит к градиенту температуры в пограничном слое (рис. 1б).

Термический пограничный слой непосредственно прилегает снизу к свободной поверхности океана. Через этот слой осуществляется молекулярный обмен тепловыми потоками и веществом между атмосферой и океаном. В этом слое преобладают молекулярные процессы теплопроводности, диффузии, вязкости и, как следствие, имеют место максимальные градиенты температуры, солёности, скорости. Термодинамическая температура поверхности океана (ТПО) может значительно отличаться от температуры нижележащего слоя. Разность $\Delta T_1 = T_W - T_1$ (T_W - температура воды в скин-слое на длине волны λ , T_1 - температура ниже плёночного слоя), её знак и толщина термического слоя определяются условиями локального взаимодействия атмосферы и океана и в первую очередь величиной и направлением теплового потока на единицу площади Q_Σ .

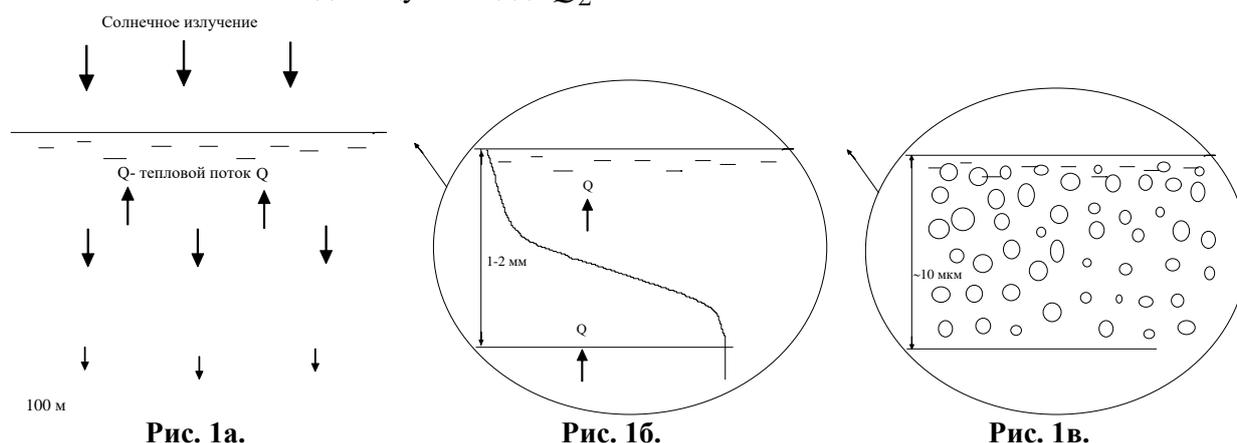


Рис. 1а.

Рис. 1б.

Рис. 1в.

Знак ΔT_1 определяется знаком Q_Σ : при $Q_\Sigma < 0$ идёт прогрев поверхности, и пограничный слой тёплый $\Delta T_1 > 0$, при $Q_\Sigma > 0$ поверхность отдаёт тепло, и поверхностный слой холодный $\Delta T_1 < 0$.

Холодный пограничный слой морской поверхности образуется, когда температура воды больше температуры воздуха, и поток тепла направлен из моря в атмосферу. За счет испарения и диффузионного переноса тепла происходит охлаждение воды на границе раздела морская поверхность – атмосфера. Конвекция ограничивает толщину холодного пограничного слоя несколькими миллиметрами и при слабых ветрах не превышает 5...7 мм. Она определяет вертикальный локальный профиль температуры, который имеет вблизи поверхности квазилинейный участок толщиной около 2 мм и наибольший температурный градиент. Под ним располагается переходный слой, занимающий всю нижнюю часть термического пограничного слоя. Общий перепад температур воды на поверхности и ниже холодного пограничного слоя не превосходит -1.5 °С.

Для молекулярного механизма теплопроводности, теплопроводность χ_q воды хорошо известна. Тогда из уравнения теплопроводности для потока тепла:

$$Q = -\chi_q \frac{dT}{dz}. \quad (1)$$

Градиент температуры на линейном участке в плёночном слое морской поверхности может быть определён при радиометрическом измерении температуры

воды на двух длинах волн, имеющих существенно различные толщины скин-слоёв, например, в ИК и СВЧ диапазонах. Этот метод измерения теплового потока в системе морская поверхность атмосфера является единственным прямым методом.

Температурный плёночный слой неустойчив и разрушается при возникновении перемешивания воды вблизи поверхности, которое создают капли дождя или сильное волнение. Обрушение волн приводит также к его разрушению, но в этом случае слой восстанавливается примерно через 12 сек.

Растворение атмосферных газов в морской воде. Образование микропузырькового слоя под пленкой поверхностного натяжения

В результате проведенных в НИРФИ исследований обнаружено существенное отличие диэлектрических свойств верхней части пленочного слоя, граничащего с атмосферой, от данных лабораторных измерений (рис. 2а), что объясняется наличием под пленкой поверхностного натяжения морской поверхности слоя (толщиной в десятки микрон), заполненного смесью воды и воздуха - микропузырькового слоя (рис. 1в). Основная его характеристика ρ - объемная доля воздуха в микропузырьковом слое существенно изменчива и зависит от внешних условий (рис. 2б). По натурным измерениям в ИК-диапазоне, выявлена зависимость параметров микропузырькового слоя от состояния водной поверхности и прилегающей атмосферы и исследован механизм образования микропузырькового слоя под пленкой поверхностного натяжения морской поверхности.

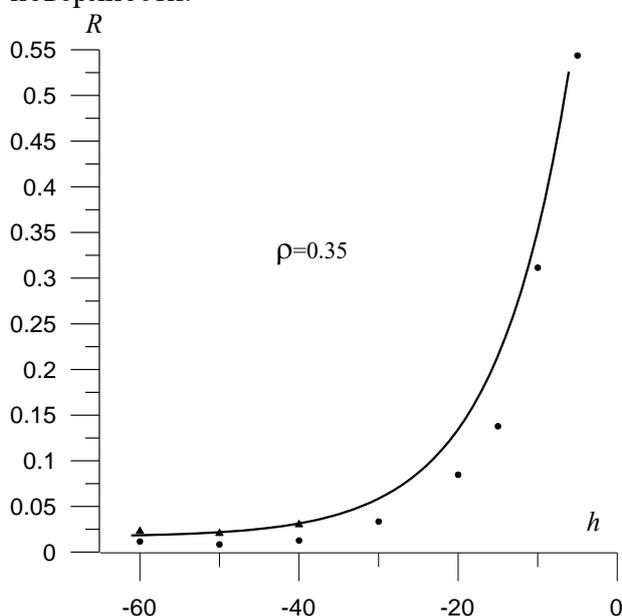


Рис. 2а. Коэффициенты отражения морской поверхности измеренные в натуральных условиях (нижние точки), в лаборатории (верхние точки) и расчетные (сплошная)

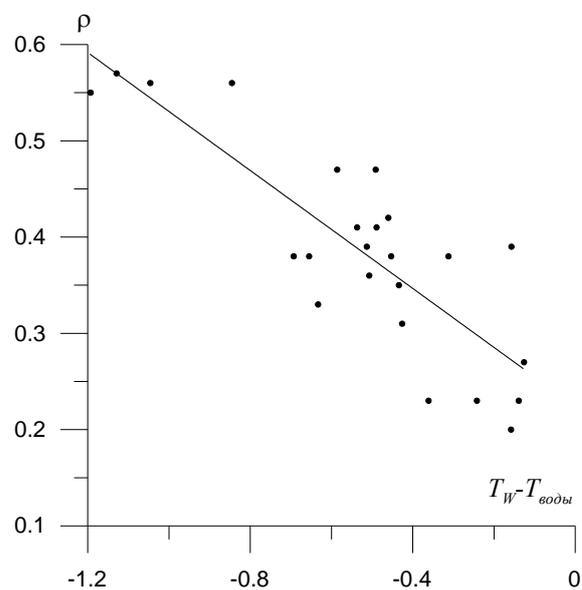


Рис. 2б. Объемная концентрации микропузырьков воздуха в скин-слое ИК-излучения в зависимости от разности температур воды в скин-слое ИК-излучения T_w и на глубине 1 м - $T_{воды}$

Так как растворимость кислорода и азота в морской воде определяет температура воды в поверхностной температурной пленке, то в случае холодного пограничного слоя образуется насыщенный раствор атмосферных газов, имеющий температуру меньшую, чем температура воды ниже пленочного пограничного слоя. Холодный тяжелый слой воды с повышенной соленостью вследствие испарения оказывается сверху над более теплым легким и менее соленым слоем внизу, что создает неустойчивость среды и условия для возникновения свободной конвекции. Ячейчатая конвекция наблюдается и в

пресной воде, и отмечается, что осолонение является второстепенным процессом в развитии неустойчивости. В результате конвекции вода с поверхности, опускаясь вниз попадает в слои с более высокой температурой и, следовательно, в ней должна уменьшиться молекулярная концентрация насыщенного раствора атмосферных газов. Таким образом, в холодном пограничном слое на глубине наибольших температурных градиентов и ниже их происходит уменьшение концентрации растворенных атмосферных газов, и избыток кислорода и азота выделяется из водного раствора в виде газовых микропузырьков, которые всплывают и удерживаются поверхностным давлением под пленкой поверхностного натяжения, образуя тонкий, толщиной порядка десятка микрон, микропузырьковый воздушный слой.

На графике рис. 2б по данным натурных измерений приведено распределение измеренных величин объемной концентрации воздуха в скин-слое ИК-излучения в диапазоне 8-14 мкм (толщиной в десятки микрон) в зависимости от разности температур воды в поверхностном слое температурной пленки T_W и на глубине 1 м - $T_{\text{воды}}$, изменявшейся в пределах $-1.2 < (T_W - T_{\text{воды}}) \leq 0$. Прямая линия на графике представляет регрессионную зависимость:

$$\rho = -0.306 \cdot (T_W - T_{\text{воды}}) + 0.224 \quad (2)$$

с коэффициентом корреляции $K = -0.84$. Объемная концентрация максимальна $\rho_{\text{макс}} = 0.57$ при наибольшей по абсолютной величине разности температур и падает при ее уменьшении. График характеризует продуцирование воздушных микропузырьков в процессе конвективного переноса.

Существующие в настоящее время аргументы о природе микропузырьков

Основным аргументом против, является вопрос о самом существовании микропузырьков. Суть его в том, что поверхностное натяжение создает внутреннее давление в пузырьке, которое должно препятствовать образованию микропузырьков микронного размера.

Согласно соотношению Лапласа добавочное давление в пузырьке радиуса R должно быть $\Delta P = 2\sigma/R$ (где $\sigma = 73 \text{ мН/м}$ - коэффициент поверхностного натяжения воды). Для пузырька с радиусом 1 мкм добавочное давление будет $\Delta P = 1.46 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Это примерно в 1.5 раза больше атмосферного. Но такие высокие парциальные давления газов в воде не наблюдаются. Тогда газ из пузырька должен растворяться в воде, где парциальное давление меньше, что приводит к его исчезновению.

Этот вопрос обсуждается среди океанологов с середины прошлого века. В монографии Р. Хорна [3] обсуждается вопрос о существовании микропузырьков и изложены основные аргументы, подтверждающие их существование:

- Происхождение свободных, видимых простым глазом воздушных пузырьков в океане кажется несколько таинственным. Некоторые пузырьки образуются при захвате воздуха волнами, однако в «нормальных» условиях большая часть пузырьков возникает, видимо, при увеличении микропузырьков газа, существовавших в столбе воды ранее.

- Наличие таких зародышевых пузырьков необходимо, поскольку в противном случае для их образования потребовались бы чрезвычайно высокие парциальные давления газов, возможные только при максимальном пересыщении ими воды, тогда как содержание газов в морской воде во много раз ниже.

- Непосредственные доказательства наличия таких микроскопических пузырьков отсутствуют, однако легкость, с которой в морской воде возникают пустоты, видимо, свидетельствует в пользу такого предположения.

- Большинство мнений сводится к тому, что микропузырьки образуются путем сорбции газов на поверхности взвесей или при биологических процессах, например, при фотосинтезе и дыхании морских организмов.

Таким образом, существование микропузырьков принимается большинством исследователей. Главным аргументом в пользу их существования является то, что в морской воде очень легко образуются пустоты. Большинство исследователей считает, что микропузырьки образуются за счет сорбции газов из морской воды на микрочастицах. В работе [4] описаны эксперименты, показывающие, что пузырьки воздуха размером менее 1 микрона, сидящие на гидрофобных частицах, не растворимы и могут существовать неограниченно долго.

Кластерные структуры молекул воды

В молекуле воды два атома водорода и два неподеленных электрона кислорода являются четырьмя центрами образования водородных связей. На рис. 3 обозначения δ^- и δ^+ отражают распределение зарядов, характеризующих свойства полярности молекулы воды, а "лепестки" обозначают электронные облака двух неподеленных электронов атома кислорода [5]. Следует полагать равновероятное образование водородной связи по любому из четырех близких к тетраэдрическому направлений.

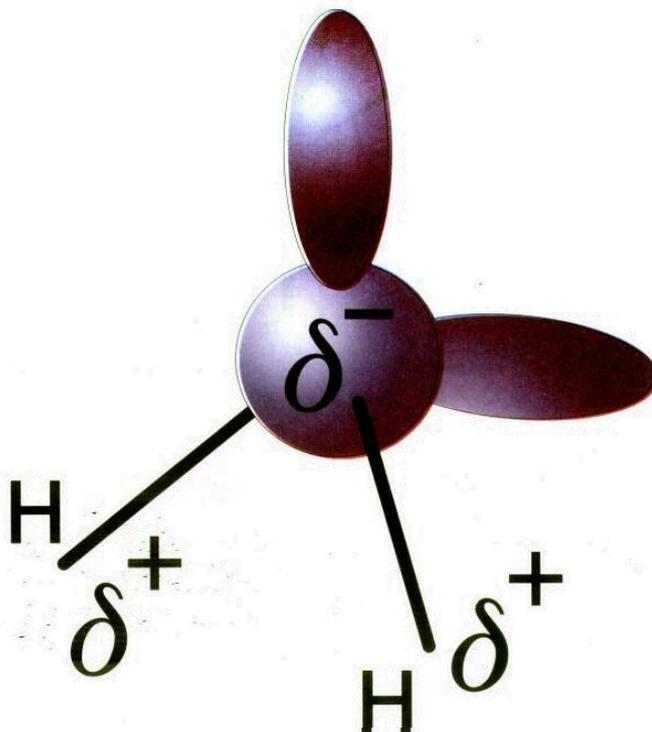


Рис. 3. Молекула воды. Два атома водорода и два неподеленных электрона кислорода молекулы воды являются четырьмя центрами образования водородных связей

Атом водорода рассматриваемой молекулы воды будет взаимодействовать с неподеленным электроном атома кислорода одной из подошедших молекул воды, а неподеленный электрон рассматриваемой молекулы воды будет, соответственно, взаимодействовать с атомом водорода еще одной из подошедших молекул воды

Молекулы воды, имеющие четыре центра образования водородных связей, могут окружить себя еще четырьмя молекулами, что приводит к образованию еще более сложных структур. При анализе процессов ассоциации обнаруживается, что число молекул воды в ассоциатах должно иметь предел [6]. Учет механизма удлинения или

разветвления ассоциата за счет водородной связи приводит к величине этого предела – 57 молекул воды и структуре додекаэдрического тетраэдра, «кванта» в построении водных структур (рис. 4). Тетраэдр из четырех додекаэдров ("квант"). Каждый из додекаэдров имеет 12 пятиугольных граней, 30 ребер, 20 вершин (в каждой соединяются три ребра, вершинами являются атомы кислорода, ребром служит водородная связь О-Н...О). Из 57-и молекул воды "кванта" 17 составляют тетраэдрический полностью гидрофобный (т.е. насыщенный четырьмя водородными связями) центральный каркас, а в четырех додекаэдрах на поверхности каждого находятся по 10 центров образования водородной связи (О-Н или О).

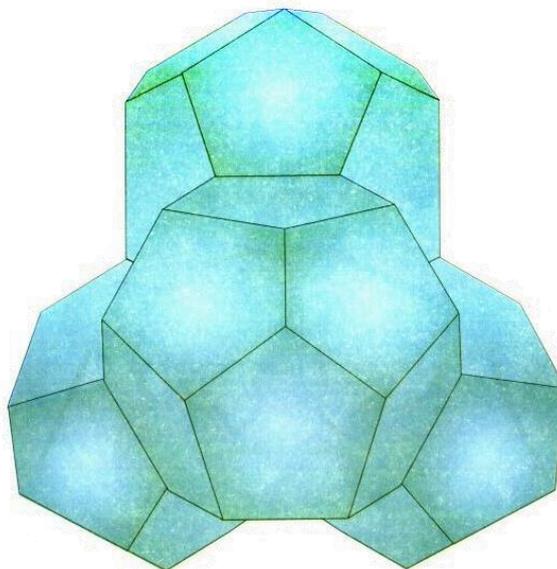


Рис. 4. Модель ассоциата воды из 57-и молекул

На основе анализа взаимодействия между «квантами» в [5,6] предложена модель основного структурного элемента воды, имеющего простую шестигранную геометрическую фигуру типа «ромбического кубика» (рис. 5). Это шестигранное образование из 912-ти молекул воды с гранью в виде ромба с острым углом 60° . Ожидаемое резкое увеличение времени жизни на восемнадцать порядков на много превышает малое время жизни водородной связи и принципиально снимает проблему существования стабильных структурных элементов [6]. Предполагаемый следующий вид взаимодействия между гранями структурного элемента с одновременным образованием водородных связей реализовываться уже не может. В этом случае наблюдается переход видов взаимодействия по водородным связям к дальним кулоновским взаимодействиям без образования водородных связей, т.е. структурный элемент имеет все предпосылки оставаться стабильным образованием.

Основное свойство структурного элемента – наличие зарядового рисунка на гранях, что позволяет им «узнавать» зарядовый рисунок на грани другого структурного элемента и формировать ячейки воды. Завершением построения ячейки воды является вывод на поверхность нейтральных по заряду граней. Наименее способные к внешнему взаимодействию грани с нулевым общим зарядом образуют оболочку ячейки. Ячейки воды с размером порядка 1 мкм были обнаружены при помощи контрастно-фазового микроскопа.

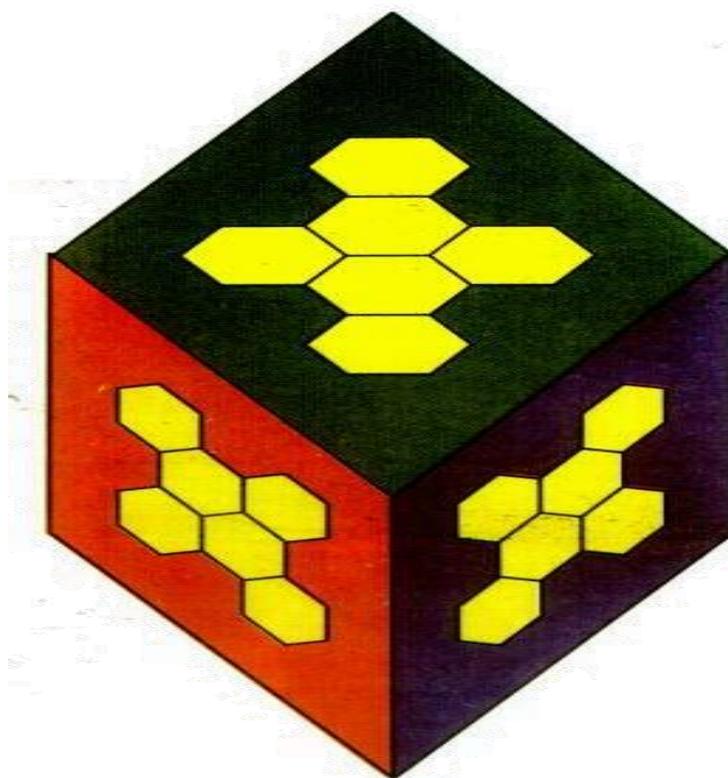


Рис. 5. Модель структурного элемента воды. Шестигранное образование из 912-ти (16x57) молекул воды с гранью в виде ромба с острым углом 60°. На каждой грани 24 центра образования водородной связи условно соединены между собой в шестицентровые циклы

Кластерная модель структуры пузырька воздуха сидящего на гидрофобной частице

На рис. 6 показана возможная структура пузырька воздуха сидящего на гидрофобной частице. Пространство между поверхностью гидрофобной (водоотталкивающей) частицы и наружной пленкой поверхностного натяжения заполнено структурой состоящей из ячеек воды, водяных паров и атмосферных газов. Ячейки воды, имеющие свойства жидких кристаллов компенсируют внешнее давление пленки поверхностного натяжения, которое одновременно упорядочивает их расположение. Места между ячейками должно быть достаточно для расположения молекул паров воды и атмосферных газов. В пользу этого утверждения свидетельствуют расчеты, которые показывают, что жидкая вода, как совокупность сфер диаметром 0.28 нм (размер молекулы воды), должна иметь плотность 1.84 а не 1.0 г/см³ [7]. То есть даже в жидкой воде присутствуют значительные пустоты. Предложенная модель позволяет объяснить стабильное существование пузырьков микронного размера и может быть проверена экспериментально по влиянию внешних воздействий на водяные кластерные структуры.

Ридберговский механизм генерации радиоизлучения земной ионосферой. Схема эксперимента, для проверки наличия кластерной структуры в микропузырьках

Ридберговское радиоизлучение земной ионосферы в микроволновом (от миллиметров до дециметров) диапазоне связано с возмущениями, вызванными ионизирующим излучением от вспышек на Солнце или высыпаниями электронов в ионосферу при магнитных бурях [8]. Оно впервые было обнаружено в НИРФИ [9] и

связано с излучением в электронных переходах между высоковозбужденными (ридберговскими) уровнями с большими значениями главного квантового числа $n > 10$ и с его изменением на 1. В [8,10] рассматривается возможное участие этого микроволнового излучения в погодно-климатических процессах, так как поток микроволн может влиять на механизм конденсации водяных паров в тропосфере.

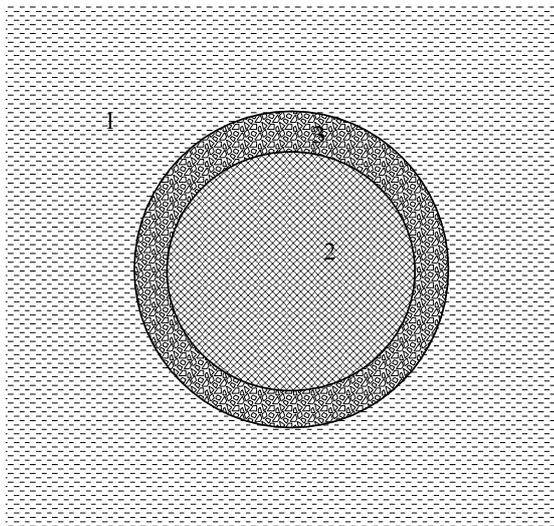


Рис. 6. Структура пузырька воздуха сидящего на гидрофобной частице: 1 – вода, 2 – гидрофобная частица, 3 – кластерная структура с водяными парами и атмосферными газами

Достигшее морской поверхности микроволновое излучение поглощается в поверхностном слое воды миллиметровой толщины и также может быть механизмом, приводящим к вариациям теплового потока из океана в атмосферу через параметры микропузырькового слоя, состоящего из смеси воды и пузырьков воздуха микронного размера. Причиной воздействия микроволнового спорадического излучения ионосферы на микропузырьковый слой может быть наличие кластерной структуры молекул воды в микропузырьках под пленкой поверхностного натяжения на морской поверхности, чувствительных к высокочастотным электромагнитным полям [11]. Несмотря на малую толщину, микропузырьковый слой влияет на тепловой баланс потоков, на границе море-атмосфера, а его игнорирование может приводить даже к ошибочным выводам о величине и направлении теплового потока на границе-море-атмосфера [12]. Исследования вариаций параметров микропузырькового слоя (как индикатора величины теплового потока на границе море-атмосфера) при изменении солнечной активности или корпускулярных высыпаниях из радиационных поясов при магнитных бурях, позволят ответить на вопрос о возможности дополнительных вариаций потока энергии, поступающей в тропосферу через морскую поверхность, обусловленных солнечными вспышками и подтвердить наличие кластерной структуры в микропузырьках.

Заключение

Предложена модель для микропузырька воздуха, сидящего на гидрофобной частице, где фактором, препятствующим его растворению в окружающей воде, являются кластерные структуры из молекул воды в пространстве между поверхностями микропузырька и гидрофобной частицы.

Показано, что кластерные структуры в микропузырьках воздуха под пленкой поверхностного натяжения на морской поверхности могут быть фактором влияния на тепловые потоки в системе морская поверхность-атмосфера.

Воздействие на кластерные структуры в микропузырьках возможно через Ридберговское микроволновое излучение ионосферы, возникающее в периоды солнечных бурь или корпускулярных высыпаниях из радиационных поясов.

Экспериментальная проверка предложенных моделей возможна по корреляции параметров микропузырькового слоя с внешними факторами, воздействующими на кластерные структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания (проект 3.8070.2017/БЧ).

Литература

1. Бубукин, И.Т. Дистанционная диагностика пленочного слоя морской поверхности в инфракрасном диапазоне/ И.Т. Бубукин, К.С. Станкевич// Радиотехника и электроника.- 2012.- Т.57. -№10.- С.1089-1098.
2. Бубукин, И.Т. Газообмен между морем и атмосферой и механизм образования микропузырькового слоя под пленкой поверхностного натяжения морской поверхности по натурным измерениям собственных излучений этих сред в инфракрасном диапазоне/ И.Т. Бубукин, К.С. Станкевич// Радиотехника и электроника.- 2016.- Т.61. -№ 5.- С. 427-434.
3. Хорн, Р. Морская химия / Р. Хорн .- М.: Мир.- 1972.
4. Leonard Liebermann, J. Appl. Phys. 28, 205 (1957)
5. Зенин, С.В. Биологические и энергоинформационные свойства воды / С.В. Зенин// http://www.o8ode.ru/article/learn/Biological_and_energy_properties_of_water
6. Зенин, С.В. Структурно-информационные представления о состоянии водной среды / С.В. Зенин// Вестник РАН.-2010.-№3.-С.56-63.
7. Хан, В.А. Анализ структуры и свойств разбавленных водных систем / В.А. Хан, В.А. Власов, В.Ф. Мышкин, Д.А.Ижойкин, Д.Л.Гамов// Научный журнал КубГАУ.-2012.- №81(07).-С.1-15.
8. Авакян, С.В. Проблемы климата как задача солнечно-земной физики/ С.В. Авакян // Солнечно-земная физика.-2012.-Вып.21.-С.18-27.
9. Троицкий, В.С. Поиск спорадического излучения из космоса на сантиметровых и дециметровых волнах/ В.С.Троицкий, А.М.Стародубцев, Л.Н. Бондарь и др. // Изв. ВУЗов. Радиофизика.- 1973.-Т.16.-№3.-С.323-341.
10. Авакян, С.В. Варианты управления погодно-климатическими характеристиками / С.В.Авакян, Н.А.Воронин, А.В.Троицкий, С.А.Черноус// III Всероссийская научная конференция. «Проблемы военно-прикладной геофизики и контроля состояния природной среды» 16 – 17 апреля 2014 г. ВКА имени А.Ф. Можайского, труды конференции. С.Петербург. 2014. С.15-21.
11. Бессонова, А.П. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и её спектральные характеристики/ А.П.Бессонова, И.Е.Стась // Ползуновский вестник.-2008.-№3.-С305-309.
12. Бубукин, И.Т. Влияние микропузырькового воздушного слоя под плёнкой поверхностного натяжения морской поверхности на тепловые потоки в системе морская поверхность – атмосфера по одновременным измерениям собственных излучений этих сред в ИК и СВЧ диапазонах/ И.Т. Бубукин, К.С. Станкевич// Методы и устройства передачи и обработки информации.- 2013. – № 15(15). - С.28-33.