

СПОНТАННАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ГАЗОВЫХ МИКРОПУЗЫРЕЙ В ЖИДКОСТИ

*Н. Ф. Бункин**

*Научный центр волновых исследований, Институт общей физики им. А. М. Протогорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

К. В. Индукаев, П. С. Игнатъев

*ООО «Лаборатории Амфора»
123557, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 5 апреля 2006 г.

В эксперименте по оптической микроскопии тонких слоев глубоко очищенной воды и водных растворов электролитов показано, что в жидкости спонтанно возникают частицы микронного масштаба. Измерения оптической плотности таких частиц позволяют утверждать, что сами частицы могут быть связаны с газовыми микропузырьками. В водных растворах щелочей при значениях $8 \leq pH \leq 10$ наблюдается определенная упорядоченность во взаимном расположении этих частиц; можно говорить об одномерных и двумерных упорядоченных структурах. Полученные результаты удается объяснить в рамках модели бабстонных кластеров.

PACS: 61.20.-p, 61.25.-f, 78.66.Vs

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при введении коллоидных частиц в жидкость возможен режим, при котором эти частицы располагаются в узлах кристаллической ячейки, т. е. формируется коллоидный кристалл [1–6]. Кроме того, упорядоченные структуры возникают в так называемой пылевой плазме [7, 8]; здесь пылевые частицы играют ту же роль, что и коллоидные частицы в жидкости. Отметим, что в случае пылевой плазмы также необходимо создать условия, препятствующие седиментации пылевых частиц. Характерной чертой указанных экспериментов является тот факт, что коллоидные частицы вводятся в систему извне.

В настоящей статье представлены результаты наблюдения упорядоченной структуры, возникающей в водном растворе электролитов, не содержащих каких-либо посторонних диспергированных частиц. Речь идет о бабстонной структуре таких растворов. Существование бабстонов в воде и в водных растворах электролитов было предсказано еще в работе [9]

(см. также более позднюю работу [11]). Бабстон — «bubble, stabilized by ions» — есть стабильный газовый пузырек, возникающий в такой жидкости при ее равновесии с внешней газовой средой (например, атмосферным воздухом). Его стабильность реализуется за счет селективной адсорбции растворенных ионов с одинаковым знаком заряда на поверхности пузырька и диффузионного равновесия между растворенным газом и свободным газом внутри пузырька. Возникающий при этом двойной электрический слой создает отрицательное (растягивающее пузырек) электростатическое давление, которое устойчиво компенсирует давление поверхностного натяжения, а давление газа внутри пузырька компенсируется внешним давлением.

Принципиальный характер носит вопрос о самозарождении бабстонов в рассматриваемых жидких средах вдали от точки их кипения. Согласно работе [9], спонтанное образование бабстонных зародышей в таких средах происходит через стадию возникновения на микронеоднородностях ионного раствора, каковыми являются гидраты растворенного газа, «капель» ионного конденсата. Физический механизм образования таких капель тот же, что и при образо-

*E-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

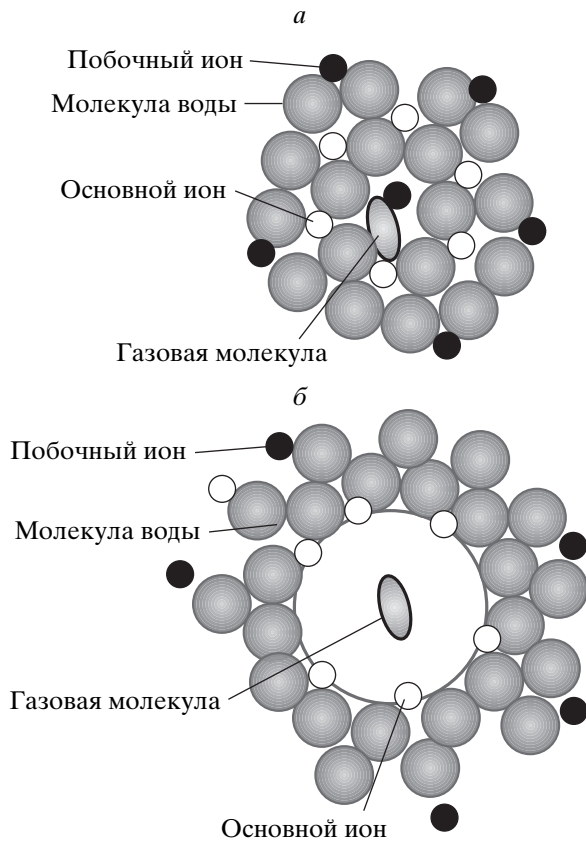


Рис. 1. Динамика нуклеации бабстона: *а* — конденсация ионной капли на газовой молекуле, являющейся локальным дефектом структуры жидкости; *б* — появление вакуумной полости в результате «кулоновского взрыва». Образовавшаяся полость удерживается от схлопывания за счет кулоновского расталкивания основных ионов, адсорбированных на ее поверхности

вании зародышей кристаллизации в пересыщенных водных растворах солей (например, NaCl). В растворах, далеких от пересыщения (которые только и рассматриваются), зародыши кристаллизации не могут дорасти до критических размеров (приводящих к возникновению новой фазы — ионного кристалла) и в результате «кулоновского взрыва» распадаются с образованием вакуумной полости — зародыша микропузырька.

Для описания модели возникновения такого зародыша в водном растворе соли сделаем несколько допущений.

Во-первых, мы рассматриваем водные растворы солей, обладающих свойством положительной гидратации (к таким солям относятся, например, галогениды щелочных металлов LiCl, NaCl, KCl); при-

сутствие таких солей в жидкости приводит к эффективному уменьшению растворимости неполярных газов (см. обзор [10]). В работе [9] и в последующей работе [11] приводится качественная классификация ионов, обладающих свойством положительной гидратации, по отношению к их способности адсорбироваться на поверхности жидкости (в основе такой классификации лежит разница в геометрических размерах ионов с учетом эффекта гидратации). Так, в водных растворах NaCl и NaOH ионы, способные к адсорбции (будем называть их основными ионами) — это катионы Na^+ с радиусами $\delta_i = 0.98 \text{ \AA}$. При этом противоионы — соответственно, анионы Cl^- и OH^- с радиусами 1.81 и 1.53 \AA — к адсорбции не способны; такие ионы будем называть побочными.

Во-вторых, будем считать, что в жидкости существуют газовые молекулы, которые локально искажают структуру ближнего порядка молекул данной жидкости, т. е. служат дефектами такой структуры. Предположим, что газовая молекула за счет кулоновского взаимодействия образовала комплекс с побочным ионом, т. е. в воде сформировался заряженный дефект (эта ситуация изображена на рис. 1а). Рассматриваемый дефект окружен первой и второй координационными сферами, составленными из молекул воды. Далее происходит поочередное заполнение основными ионами первой координационной сферы (6 вакансий) и побочными ионами второй сферы (12 вакансий). Благодаря этому механизму в пересыщенных солевых растворах образуются жизнеспособные зародыши ионных кристаллов (например, NaCl). В растворах солей, далеких от насыщения (а именно такие и рассматриваются) жизнеспособные зародыши кристаллической фазы не возникают. В таких растворах рассматриваемый зародыш с вероятностью, близкой к единице, остается устойчивым, пока вторая сфера не окажется заполненной пятью побочными ионами, а первая — шестью основными ионами. Дальнейший рост капли в растворе становится неустойчивым, и происходит кулоновский взрыв. При этом основные ионы оказываются адсорбированными на поверхности полости, а побочные ионы переходят в раствор (см. рис. 1б).

Вероятность образования такого зародыша пропорциональна $\exp(-\Delta\varphi_{min}/kT)$, где $\Delta\varphi_{min}$ — минимальное приращение термодинамического потенциала раствора $\Delta\varphi(r)$, вызванное образованием полости с радиусом r . Получим выражение для величины $\Delta\varphi(r)$ при условии $r \ll a_D$ (a_D — радиус дебаевского экранирования); выкладки будем проводить в системе CGSE.

Свободная энергия электростатического поля, создаваемого в среде с диэлектрической проницаемостью ε сферой радиуса a , которая имеет заряд q , равна

$$W = \frac{\varepsilon}{8\pi} \int_V E^2(r) dV = \frac{\varepsilon}{8\pi} \int_a^\infty 4\pi r^2 E^2(r) dr = \frac{\varepsilon}{2} \int_a^\infty r^2 E^2(r) dr.$$

Напряженность поля

$$E(r) = \frac{q}{\varepsilon r^2},$$

поэтому

$$W = \frac{q^2}{2\varepsilon} \int_a^\infty \frac{dr}{r^2} = \frac{q^2}{2\varepsilon a}.$$

Свободная энергия N_i растворенных ионов с одинаковым зарядом e до образования полости равна $N_i e^2 / 2\varepsilon \delta_i$, где δ_i — радиус иона (ионы аппроксимируются шариками). Ионная капля, которая из-за своей неустойчивости испытывает кулоновский взрыв с образованием полости, по изложенным выше качественным соображениям содержит $2N_i$ ионов, половина из которых — основные, т. е. способные к адсорбции ионы. После взрыва образуется вакуумная полость с радиусом r , на поверхности которой уже адсорбировано N_i основных ионов (побочные ионы уходят в раствор), т. е. заряд образовавшейся полости $q = N_i e$. Свободная энергия образовавшейся полости становится равной

$$W_1 = 4\pi r^2 \sigma + \frac{(N_i e)^2}{2\varepsilon r}.$$

Здесь первое слагаемое соответствует свободной поверхностной энергии образовавшейся полости (σ — коэффициент поверхностного натяжения), а второе слагаемое соответствует энергии адсорбированных ионов. Следует отметить, что на этапе образования полости экранирующая адсорбированный заряд $q = N_i e$ ионная оболочка (двойной электрический слой) не успевает сформироваться, поэтому в выражении для свободной энергии вклад двойного слоя не учитывается. Термодинамический потенциал равен

$$\varphi_1 = W_1 + pV = 4\pi r^2 \sigma + \frac{(N_i e)^2}{2\varepsilon r} + \frac{4\pi}{3} r^3 p,$$

где p — внешнее давление газа. Следовательно, приращение термодинамического потенциала имеет вид

$$\Delta\varphi(r) = 4\pi r^2 \sigma + \frac{N_i^2 e^2}{2\varepsilon r} + \frac{4\pi}{3} r^3 p - \frac{N_i e^2}{2\varepsilon \delta_i}. \quad (1)$$

Вероятность образования полости с радиусом r пропорциональна $\exp(-\Delta\varphi(r)/kT)$. При заданном N_i она максимальна при

$$\Delta\varphi_{min}(r) \equiv \Delta\varphi(r)|_{r=r_0} = \Delta\varphi(r_0),$$

где r_0 — значение r , при котором величина $\Delta\varphi$ минимальна. Значение r_0 определяется из двух условий:

$$\left. \frac{\partial}{\partial r} \Delta\varphi(r) \right|_{r=r_0} = 0, \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Delta\varphi(r) \right|_{r=r_0} > 0. \quad (3)$$

Из выражения (1) имеем

$$\left. \frac{\partial}{\partial r} \Delta\varphi(r) \right|_{r=r_0} = 8\pi r_0 \sigma - \frac{(N_i e)^2}{2\varepsilon r_0^2} + 4\pi r_0^2 p = 0. \quad (4a)$$

$$\left. \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Delta\varphi(r) \right|_{r=r_0} = 8\pi \sigma + \frac{(N_i e)^2}{\varepsilon r_0^3} + 8\pi r_0 p > 0. \quad (4б)$$

Нетрудно видеть, что неравенство (4б) выполнено при всех значениях r , т. е. корень уравнения (4a) соответствует именно минимуму $\Delta\varphi(r)$. Представим это уравнение в виде

$$r_0^3 \left(1 + \frac{pr_0}{2\sigma} \right) = \frac{(N_i e)^2}{16\pi\varepsilon\sigma}. \quad (5)$$

Если выполнено условие

$$\frac{p}{2\sigma} \left(\frac{(N_i e)^2}{16\pi\varepsilon\sigma} \right)^{1/3} \ll 1, \quad (6)$$

то корень равен

$$r_0 = \left(\frac{(N_i e)^2}{16\pi\varepsilon\sigma} \right)^{1/3}. \quad (7)$$

Найдем, при каких значениях N_i выполняется условие (6). Представим (6) в виде

$$N_i^{2/3} \ll \frac{2}{p} \left(\frac{16\pi\varepsilon\sigma^4}{e^2} \right)^{1/3} = \frac{2 \cdot 10^{-6}}{p[\text{атм.}]} \left(\frac{16\pi \cdot 80 \cdot (73)^4}{2.3 \cdot 10^{-19}} \right)^{1/3} \frac{1}{3} \approx \frac{10^5}{p[\text{атм.}]}$$

Здесь значения всех материальных констант взяты для воды при нормальных условиях в единицах CGSE, p [атм.] — давление в атмосферах. Таким образом, выражение (7) для радиуса r_0 образующейся полости реализуется вплоть до очень больших значений N_i . Нас интересует минимальное приращение

$\Delta\varphi$ не только как функция от r , но и как функция от N_i . Подставляя в выражение (1) значение

$$r = r_0 = \left(\frac{(N_i e)^2}{16\pi\epsilon\sigma} \right)^{1/3},$$

для производной по N_i получаем

$$\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial N_i} = \frac{N_i e^2}{\epsilon r_0} - \frac{e^2}{2\epsilon\delta_i}.$$

Эта производная положительна, если N_i удовлетворяет неравенству

$$N_i^{1/3} > \left(\frac{e^2}{8 \cdot 16\pi\epsilon\sigma\delta_i^3} \right)^{1/3} \approx \frac{1}{2},$$

которое, очевидно, выполняется всегда.

Таким образом, с ростом N_i приращение потенциала $\Delta\varphi(r_0)$ также растет. Мы полагаем число $N_i = 6$ как минимальное, по нашим представлениям, число ионов, адсорбированных на поверхности вакуумной полости при кулоновском взрыве капли. Число $N_i = 6$ получается из следующих соображений. В модели простой кубической решетки заполнение возможных вакансий на ее координационных сферах происходит поэтапно таким образом, что на каждом этапе капля либо нейтральна, либо однозарядна. Это происходит до тех пор, пока все вакансии первой сферы (их ровно шесть) не будут полностью заполненными основными ионами, а пять вакансий второй сферы (вместе с исходной вакансией на газовой молекуле) не будут заполнены побочными ионами (т.е. в сумме шестью побочными ионами). После взрыва шесть основных ионов адсорбируются на поверхности образующейся вакуумной полости, а шесть побочных ионов переходят в раствор (см. рис. 1б).

Оценку для N_i можно получить и из других соображений. Именно, отметим, что шесть — это число вершин двух пирамид с общим основанием, вписанных в сферу; если в вершинах пирамид находятся ионы, эти ионы за счет сил кулоновского расталкивания удерживают сферическую вакуумную полость от схлопывания. Очевидно, что внутри сферы можно вписать множество других симметричных фигур, однако наименьшее количество вершин будет выполнено для тетраэдра, образованного равносторонними треугольниками (четыре вершины), двух таких тетраэдров с общим основанием (пять вершин), для рассмотренного выше случая двух пирамид с общим основанием и для куба (восемь вершин). Поскольку искомый радиус полости $r_0 \approx N_i^{2/3}$, для качественной оценки r_0 нет существенной разницы в выборе N_i из набора чисел 4, 5, 6 или 8.

В сделанных предположениях радиус полости, согласно выражению (7), равен

$$r_0 = \left(\frac{9e^2}{4\pi\epsilon\sigma} \right)^{1/3} \approx 3 \text{ \AA}, \quad (8)$$

а минимальное приращение $\Delta\varphi_{min}$, согласно выражениям (8) и (1), можно представить в виде

$$\Delta\varphi_{min} = 30 \left(\frac{\sigma e^4}{\epsilon^2} \right)^{1/3} \left[1 - \frac{1}{10} \left(\frac{e^2}{6\epsilon\delta_i^3} \right)^{1/3} \right] + \frac{3e^2 p}{6\epsilon}. \quad (9)$$

Здесь второй множитель в правой части порядка единицы, а отношение последнего члена к первому множителю равно

$$\frac{1}{10} \left(\frac{e^2 p^3}{\sigma^4 \epsilon} \right)^{1/3}$$

и мало по сравнению с единицей вплоть до значений $p \sim 10^3$ атм. Для ионов Na^+ ($\delta_i = 0.98 \text{ \AA}$) получаем, что минимальная работа, необходимая для образования пузырька с радиусом $r_0 = 3.0 \text{ \AA}$ — зародыша бабстона — равна $\Delta\varphi_{min} = 1.03$ эВ. Отметим, что для образования бабстонного зародыша не требуется создавать в жидкости условия перегрева [12–15], растяжения в поле отрицательного давления [16] или пересыщения растворенным газом [17, 18].

Скорость объемной генерации бабстонных зародышей $\delta n_b / \delta t$ определяется вероятностью $\exp(-\Delta\varphi_{min}/kT)$, плотностью n_g гидратов, т.е. плотностью растворенного газа, плотностью растворенных примесных ионов n_i и скоростью поочередного диффузионного потока ионов на поверхность образующейся ионной капли:

$$\frac{\delta n_b}{\delta t} = 4\pi r_{dr} D_i n_g n_i \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_{min}}{kT}\right), \quad (10)$$

где D_i — коэффициент диффузии ионов, r_{dr} — эффективный радиус капли, который в нашей модели можно положить равным радиусу первой координационной сферы в решетке хлористого натрия, т.е. 2.8 \AA , что приблизительно равно r_0 . При равновесии с атмосферным воздухом из формулы (10) следуют оценки:

$$\frac{\delta n_b}{\delta t} \approx 3 \cdot 10^{-12} n_i [\text{см}^{-3}] 1/\text{см}^3 \cdot \text{с}.$$

Для чистой воды с удельным сопротивлением $\rho = 1.0 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, в которой плотность примесных ионов Na^+ и Cl^- составляет $4.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, это дает

$$\frac{\delta n_b}{\delta t} \sim 10^3 1/\text{см}^3 \cdot \text{с},$$

а для растворов с концентрацией приблизительно 10^{-2} М соответственно порядка 10^7 $1/\text{см}^3 \cdot \text{с}$.

Бабстонный зародыш с радиусом r_0 сразу после своего возникновения начинает расти в своем размере, адсорбируя на своей поверхности основные ионы с образованием двойного электрического слоя (экранирующей оболочки из побочных ионов), и переходить в состояние бабстона (т. е. в состояние механического и диффузионного равновесия). В работе [11] была решена задача о кулоновской экранировке бабстона в растворе электролита с учетом вязких сил. Было показано, что при движении бабстона, окруженного облаком экранирующих ионов, в вязкой жидкости ионы с периферийных участков экранирующего облака эффективно «смываются». При этом возникают два типа разноименно заряженных составных частиц, которые, благодаря притягивающему кулоновскому взаимодействию, при столкновениях образуют димеры. Таким образом, можно говорить о коагуляции бабстонов и образовании бабстонных кластеров.

Ясно, что подвижность ионов, связанных с бабстоном, будет меньше, чем у свободных ионов. Отсюда следует, что при полном обезгаживании жидкости (т. е. при удалении бабстонов) ее проводимость должна возрастать, так как концентрация самих ионов при этом не меняется. В экспериментах [19, 20] было показано, что обезгаживание действительно приводит к росту проводимости, что косвенно подтверждает гипотезу о существовании предсказанной в работах [9, 11] бабстонной структуры. Однако прежде всего эта гипотеза подтвердилась при интерпретации данных по наблюдению низкорогового оптического (лазерного) пробоя воды и водных растворов электролитов, прозрачных для используемого оптического излучения [21–24]. Низкороговый пробой — это такой оптический пробой (возникновение плазменной искры в фокусе лазерного пучка), порог которого (по интенсивности излучения) значительно (на два–три порядка) ниже того значения, которое соответствует развитию в таких средах многофотонного процесса ионизации. Один из основных признаков такого пробоя — его спорадический характер, т. е. при неизменных параметрах лазерного импульса он возникает лишь с некоторой вероятностью. Такой характер пробоя в свою очередь однозначно указывает на тот факт, что пробой инициируется некими объектами, случайно попадающими внутрь фокальной области. Поскольку эксперименты проводились с растворами, лишеными каких-либо коллоидных частиц, есть все основания считать, что такими инициирующими объекта-

ми являются совершающие броуновское движение бабстонные кластеры. Оптический пробой при этом возникает в результате развития электронной лавины внутри отдельных бабстонов с последующей коалесценцией кластера в «крупный» пузырек, обычно называемый «кавитационным пузырьком». То, что центрами пробоя являются именно бабстонные кластеры, подтверждается также тем, что вероятность пробоя одного и того же раствора в наших экспериментах могла варьироваться, во-первых, за счет изменения внешнего давления газа и, как следствие, молекулярной плотности растворенного газа n_g , а во-вторых, плотности растворенных ионов n_i . В обоих случаях с ростом n_g и n_i в соответствии с формулой (10) наблюдался рост вероятности w [22–24].

В настоящей работе приведены экспериментальные результаты для чистой воды и водных растворов NaCl и щелочей NaOH и KOH. Исследуемая жидкость содержалась в тонких плоских горизонтальных полностью заполненных кюветках с верхней покровной стенкой — стеклянной пластинкой. Нижняя поверхность представляла собой алюминиевое зеркало, покрытое слоем Al_2O_3 (о необходимости нанесения такого покрытия будет сказано ниже). Диэлектрическая проницаемость у воды больше, чем у стекла, но меньше, чем у металла, покрытого тонким слоем диэлектрика (при расчете эффективной величины диэлектрической проницаемости металла, покрытого слоем диэлектрика, можно пренебречь поправкой, вносимой этим покрытием, поскольку для металла $\epsilon \sim \infty$). Поэтому при взаимодействии с покровным стеклом сила изображения, действующая на экранирующую бабстон ионную оболочку является отталкивающей. В то же время в случае взаимодействия с металлом сила изображения будет притягивающей. Это создает условия компенсации архимедовых сил по всей толщине слоя жидкости в кювете — 10 мкм. Сразу после заполнения кюветы жидкостью, взятой из внешнего контейнера, в ней происходит процесс установления стационарного состояния. При этом растворенные примесные ионы расходуются на образование бабстонов — основные ионы расходуются на адсорбцию, а побочные ионы — на создание экранирующего облака. Плотность примесных ионов n_i , а вместе с ней и скорость генерации зародышей $\delta n_b / \delta t$ стремятся к нулю. В установившемся режиме полная плотность бабстонов вблизи верхней стенки кюветы

$$n_b \approx \frac{n_i^0}{N_i^{\text{ад}}},$$

где n_i^0 — начальная плотность примесных ионов,

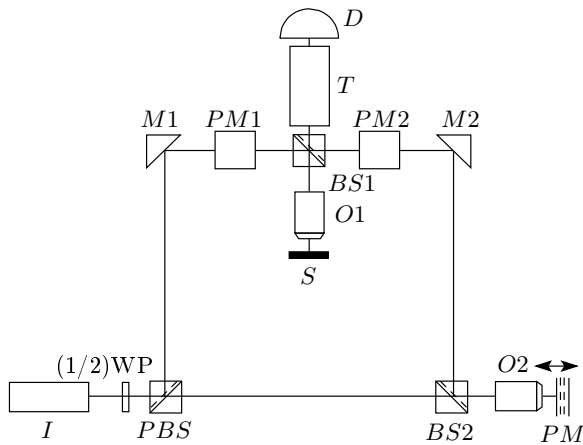


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. Пояснения в тексте

$N_i^{ad} = 4\pi R^2 \gamma$ — полное число адсорбированных (основных) ионов на одном бабстоне (R — радиус бабстона, γ — поверхностная плотность адсорбированных ионов). Согласно работе [11], $R \approx 15$ нм, $\gamma \approx 0.1 n_i^{2/3} = 10^{14}$ см⁻² ($n_i = 3.3 \cdot 10^{22}$ см⁻³ — плотность молекул воды) и $N_i^{ad} \approx 3 \cdot 10^3$. При $n_i^0 = 6 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (10⁻² М) полная плотность бабстонов (в том числе и входящая в состав кластеров) $n_b \approx 10^{15}$ см⁻³, а для чистой воды ($n_i^0 \approx 3 \cdot 10^{14}$ см⁻³) $n_b \approx 10^{11}$ см⁻³. В установившемся режиме основная часть бабстонов входит в состав кластеров. При радиусе кластера $R_{cl} \approx 10^{-4}$ см число составляющих его бабстонов $N_b^{cl} \approx (R_{cl}/R)^3 \approx 3 \cdot 10^5$. Из этой оценки получаем, что объемная плотность кластеров вблизи верхней стенки $n_{cl} \approx n_b/N_b^{cl}$, а их плотность на единицу площади $v_{cl} = n_{cl} \cdot 2R \approx 10^4$ см⁻² при $n_i^0 = 6 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (10⁻² М), а при $n_i \approx 3 \cdot 10^{14}$ см⁻³ (чистая вода) $v_{cl} \approx 1$ см⁻².

Следует сказать, что упомянутые выше эксперименты по наблюдению оптического пробоя проводились с жидкостями с открытой поверхностью. В этом случае всплывающие на поверхность бабстоны и бабстонные кластеры гибнут, а содержащиеся в их двойных слоях ионы переходят в раствор. В результате с поверхности раствора происходит непрерывный диффузионный отток растворенных ионов в глубь кюветы и генерация бабстонных зародышей не прекращается.

В заключение вводной части отметим также, что с помощью модели бабстонов и бабстонных кластеров также удастся объяснить эффекты, возникающие при оптической кавитации [25, 26] и малоугловом рассеянии лазерного излучения в воде [27, 28].

Концепция бабстонов выглядит перспективной для уточнения модели флотации угольных частиц в растворах электролитов [29]; кроме того, с помощью бабстонов объясняется ряд эффектов, возникающих при воздействии низкочастотного электромагнитного излучения на воду [30–32]. Все упомянутые выше эксперименты лишь косвенно свидетельствовали о существовании бабстонной структуры. Настоящая работа дала прямое экспериментальное доказательство ее существования.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

В настоящей работе нами использовалась методика фазово-поляризационной микроскопии [33]: фактически речь идет о совмещении микроскопа и интерферометра в одном устройстве. Такое устройство позволяет не только обнаружить микрообъект, но и измерить изменение набега фазы оптической волны, связанное с этим микрообъектом, по отношению к окружающей среде. Если данный микрообъект прозрачен для излучения и погружен в прозрачную среду, то возникает возможность сравнить оптические плотности среды и исследуемого микрообъекта. Измерения проводились на лазерном фазово-поляризационном микроскопе МИМ-2.1 производства фирмы «Лаборатории Амфора» (www.amphoralabs.ru).

Данный микроскоп представляет собой двухканальный прибор, в котором один из измерительных каналов — классический микроскоп белого света. Второй измерительный канал — собственно лазерный интерферометр высокого разрешения, работающий на длине волны 532 нм. При этом интенсивность лазерного излучения на исследуемом образце (при фокусировке с помощью микрообъектива и набора диафрагм, см. ниже) составляла примерно 1 Вт/см², что с учетом малого поглощения (для дистиллированной воды коэффициент поглощения на данной длине волны составляет порядка 10⁻⁴ см⁻¹) позволяло пренебречь нагревом образца. Используя изображение образца в белом свете (соответствующий канал имеет в 100 раз больший размер поля зрения, чем интерференционный канал), выбирался интересующий нас фрагмент, который в дальнейшем исследовался в режиме когерентной фазовой микроскопии.

Интерференционный канал прибора схематически изображен на рис. 2. Устройство лазерного канала с точностью до использования микрообъективов совпадает со схемой интерферометра Ма-

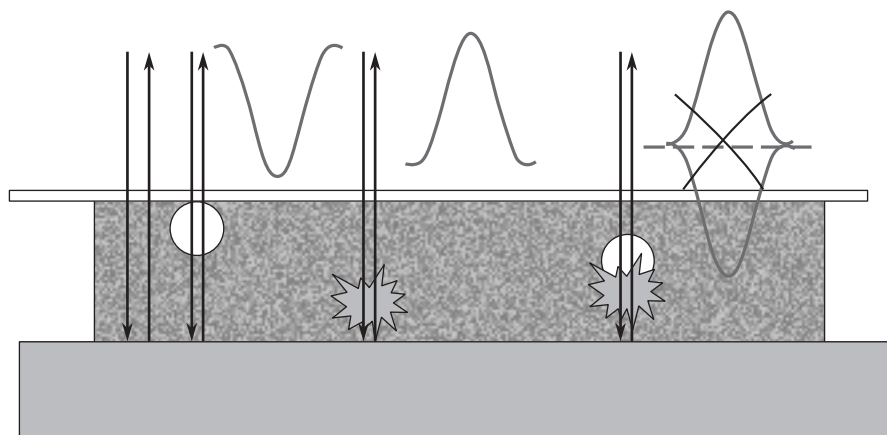


Рис. 3. Иллюстрация метода измерения оптической плотности частиц в жидкости; для света, прошедшего через газовый пузырь, фазовый набег будет отрицательным, а для света, прошедшего через твердотельную микрочастицу — положительным. Для составной частицы (справа) фазовый набег может оказаться нулевым, т. е. такая частица не разрешается в данном методе

ха — Цендера. Отличительной особенностью данной установки является использование фазового модулятора в опорном плече.

Кювета с жидкостью размещается на передвижном столе S под микроскопом $O1$. Сколлимированный пучок от лазера I проходит через полуволновую пластинку $(1/2)WP$ и затем когерентно расщепляется на светоделителе с поляризационным покрытием PBS . Управляя угловым положением полуволновой пластинки, можно перераспределять мощность излучения между двумя расщепленными пучками для обеспечения оптимального контраста интерферограммы независимо от скачка оптической плотности исследуемого объекта по отношению к окружающей среде.

Один из расщепленных пучков (объектный), отразившись от зеркала $M1$, вторично расщепляется на светоделителе $BS1$; та его часть, которая испытала отражение, вновь попадает в микроскоп $O1$ и освещает кювету с жидкостью, причем становится возможным проводить исследование распределения разности фаз объектного и опорного пучков вдоль выбранной плоскости в объеме жидкости. Положение этой плоскости по высоте слоя жидкости определяется соответствующей настройкой микроскопа $O1$. Свет, прошедший через объект в жидкости и отраженный зеркальной подложкой кюветы (устройство кюветы с жидкостью описано ниже), собирается тем же микроскопом $O1$; далее этот свет проходит через светоделитель $BS1$ и через телескопическую систему T попадает на CMOS-матрицу

D . Отметим, что использование микроскопа $O1$ накладывает определенные ограничения на толщину слоя жидкости. Именно, микроскоп $O1$ жестко фокусирует лучи, освещающие исследуемый объект; за фокальной областью эти лучи расходятся, отражаются от зеркальной подложки и вновь попадают на апертуру того же микроскопа $O1$. Как будет показано ниже, для получения интерферограммы используются параксиальные лучи, угол отклонения которых от оптической оси при фокусировке и последующем отражении будет мал; именно такие лучи и попадают после отражения на апертуру микроскопа $O1$. Ясно, однако, что при фиксированной апертуре микроскопа $O1$ количество таких лучей тем больше, чем меньше расстояние между фокусом микроскопа $O1$ и зеркальной подложкой.

Опорный пучок после прохождения светоделителя PBS попадает на второй светоделитель $BS2$. При этом часть пучка проходит через микроскоп $O2$, аналогичный микроскопу $O1$. Вблизи фокальной плоскости микроскопа $O2$ размещен пьезомодулятор PM , который состоит из плоского зеркала, закрепленного на пьезоэлементе, подключенном к генератору синусоидальных колебаний. Отразившись от зеркала пьезомодулятора, опорный пучок вновь проходит через микроскоп $O2$ и попадает на светоделитель $BS2$, затем этот пучок, отразившись от зеркала $M2$, попадает на светоделитель $BS1$, где смешивается с объектным пучком, проходит через телескопическую систему T и попа-

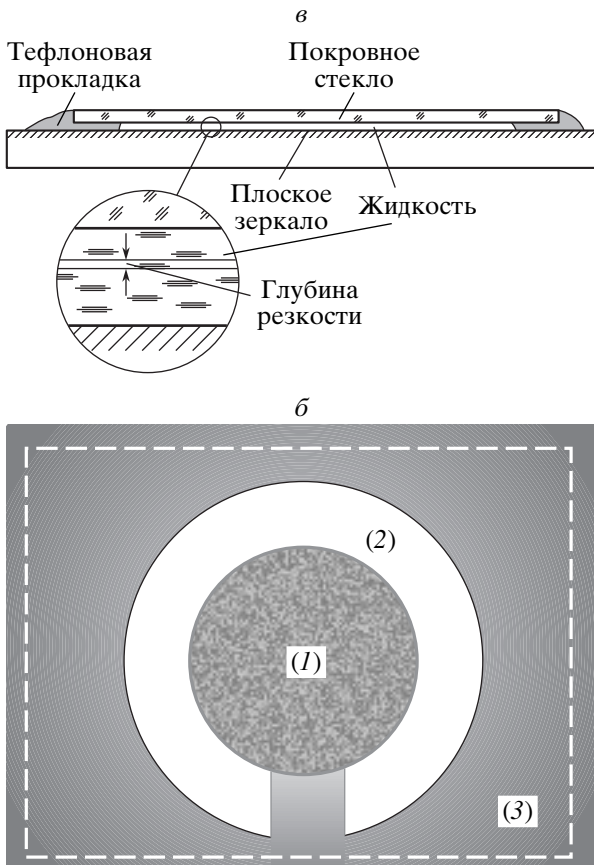


Рис. 4. Конструкция кюветы, содержащей жидкость: *a* — вид спереди (в разрезе); *b* — вид сверху: (1) — слой жидкости, (2) — тефлоновая прокладка, (3) — алюминиевое зеркало, покрытое слоем Al_2O_3 . Штриховкой выделено положение покровного стекла

дает на матрицу D . Возникающая на матрице D динамическая интерференционная картина обрабатывается персональным компьютером.

Интенсивность, измеряемая матрицей D в каждом пикселе, описывается формулой

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta + I_n,$$

где I_1 и I_2 — интенсивности соответственно опорной и предметной волн, I_n — интенсивность фонового (некогерентного) излучения, δ — фазовый сдвиг между опорной и предметной волнами; именно последний параметр и представляет для нас интерес. Для определения величины δ для каждого пикселя матрицы D проводятся последовательные измерения интенсивности для четырех фиксированных значений Δ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) фазовых сдвигов, связанных с изменением длины плеча опорного канала с

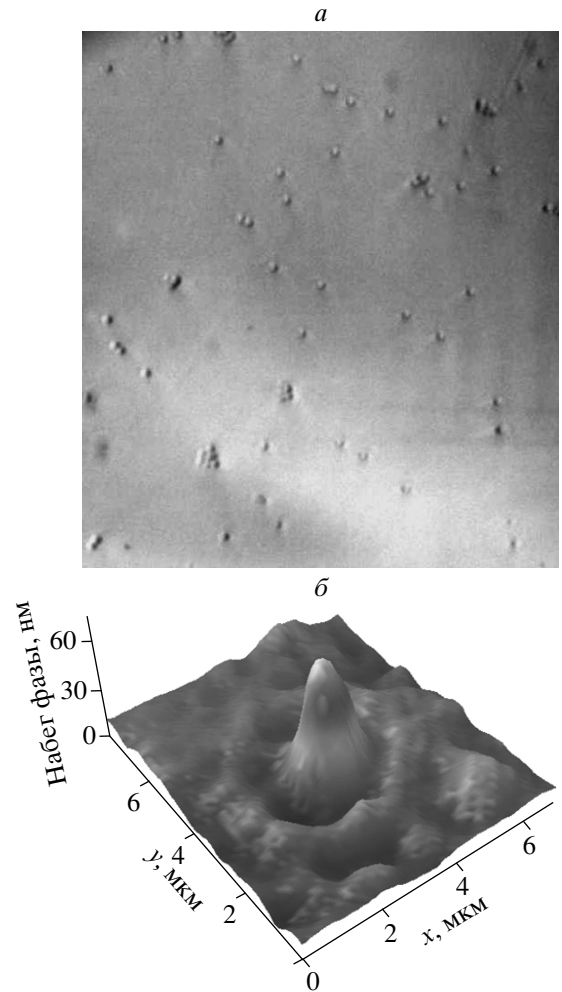


Рис. 5. *a* — Фотография частиц коллоидного кварца с размером 1.2 мкм. *b* — Распределение оптической плотности около частицы коллоидного кварца. В плоскости xy задана область локализации частицы; по оси z изменяется фазовый набег, условно измеряемый в нм

помощью фазового модулятора. Именно, для каждого пикселя решается система из четырех уравнений

$$\begin{aligned} I(1) &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta + \Delta_1) + I_n, \\ I(2) &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta + \Delta_2) + I_n, \\ I(3) &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta + \Delta_3) + I_n, \\ I(4) &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta + \Delta_4) + I_n. \end{aligned}$$

Измеряя величину δ для каждого пикселя матрицы, мы фактически получаем распределение оптической плотности вдоль всей матрицы. Отметим, что интерференция опорной и предметной волн лучше всего реализуется для парааксиальных лучей (вклад

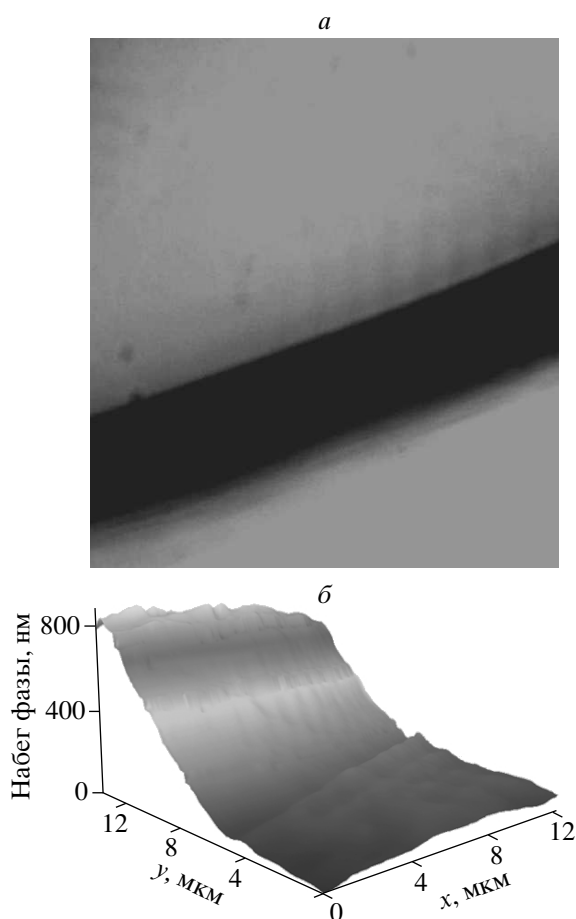


Рис. 6. *a* — Фотография границы «жидкость–атмосферный воздух» в месте разрыва тefлоновой прокладки. Слой жидкости расположен выше по отношению к границе, а атмосферный воздух — ниже. *б* — Распределение оптической плотности поперек границы «жидкость–атмосферный воздух». В плоскости xy задана область, включающая границу; по оси z изменяется фазовый набег, условно измеряемый в нм

некогерентного фона I_n при этом будет подавлен), поэтому выбирается некоторая область D' матрицы D ($D' \ll D$), на которую попадают параксиальные лучи; именно для этой области и записывается интерференционная картина. Участок объекта, который удастся таким образом обработать, определяется коэффициентом усиления микрообъектива $O1$; все же это будет лишь малая часть исследуемого объекта. Перемещая стол S в плоскости поперек оптической оси с шагом, величина которого определяется выбранной областью D' , и снимая на каждом шаге интерферограмму, удастся получить распределение оптической плотности вдоль всего иссле-

дуемого объекта с заданной точностью. Рисунок 3 схематично иллюстрирует реализацию данного метода измерения оптической плотности. В этом методе разделяются частицы с оптическими плотностями ниже или выше оптической плотности растворителя, например, газовые пузыри или твердотельные микровключения. Если в жидкости присутствуют составные частицы из оптически более плотных (по отношению к растворителю) и оптически менее плотных частиц (например, газовый пузырек прилип к твердой микрочастице), то такие составные частицы могут в среднем иметь ту же оптическую плотность, что и растворитель. Такие составные частицы в данном методе не будут проявляться, что, безусловно, является его недостатком.

Ячейка, содержащая жидкость, изготавливается следующим образом (рис. 4*a* — вид спереди и рис. 4*б* — вид сверху). Капля жидкости помещается на поверхность отполированного плоского алюминиевого зеркала, покрытого (как уже отмечалось выше) слоем Al_2O_3 , толщина которого рассчитывалась с учетом эффекта просветления на длину волны 532 нм при отражении от металлической поверхности и составляла примерно 1 мкм. Для фиксации толщины слоя жидкости нами использовались тefлоновые прокладки толщиной 10 мкм, имеющие форму полукольца (буква «С»). К этим прокладкам сверху с помощью кольцевой струбины прижималось покровное стекло толщиной 0.17 мм; все покровные стекла имели одноразовое применение. Перед каждым измерением поверхности зеркала и покровного стекла обезжиривались последовательно этиловым спиртом и толуолом. Отметим, что поверхностям, контактирующим с водой, исходно не придавались ни гидрофобные, ни гидрофильные свойства. Отметим также, что при заливке жидкости в кювету специальное внимание уделялось отсутствию «островков» воздуха в заполненной кювете; весь внутренний объем кюветы, ограниченный тefлоновой прокладкой, должен быть однородно заполнен; вместе с тем, в разрыве тefлоновой прокладки (см. рис. 4*б*) имел место контакт жидкости с атмосферным воздухом. Площадь слоя жидкости в кювете составляла приблизительно 1 см². Глубина резкости используемого микрообъектива $O1$ была около 3 мкм, т. е. существенно меньше толщины жидкой пленки. Это позволяло получать изображение высокой контрастности в белом свете для слоя жидкости, непосредственно прилегающего к покровному стеклу, а также сканировать изображение по глубине жидкости.

Сама установка была откалибрована с помощью

отражательных эшелонов Майкельсона с различными высотами ступеньки (при этом минимальная высота ступеньки составляла 5 нм), а также по сферическим частицам коллоидного кварца с радиусами 0.85, 1.8 и 5.2 мкм. В качестве исследуемой жидкости использовалась вода, очищенная на установке Milli-Q (ее удельное сопротивление составляло 18 МОм·см); а также полученные с помощью этой воды растворы щелочей NaOH и KOH с исходной концентрацией $C = 0.01$ М; значения pH таких растворов были порядка 11. Затем с помощью микродобавок водного раствора кислоты HCl или концентрированных растворов указанных щелочей значение pH этих растворов менялось в диапазоне от 13 до 8. Кроме того, был исследован раствор NaCl с концентрацией $C = 0.01$ М ($pH = 7.4$). Отметим, что особое внимание в экспериментах с водными растворами солей уделялось отсутствию травления подложки. Это и обуславливало необходимость нанесения диэлектрического покрытия на металлическую поверхность. Отсутствие травления проверялось следующим образом. Зеркальная алюминиевая подложка, покрытая слоем Al_2O_3 , погружалась в течение часа в концентрированный раствор щелочи ($pH = 13$); при этом никаких следов травления замечено не было. Использованные реактивы имели классификацию чистоты для химического анализа. В некоторых случаях в образцы с чистой водой или в растворы добавлялись частицы коллоидного кварца диаметром 1.2 мкм. Все образцы содержались в герметичной тефлоновой посуде, что позволяло исключить их загрязнение при хранении. Отметим также, что растворы щелочи хранились не более одной недели, т. е. в начале каждой последующей недели изготавливались новые образцы растворов щелочей и эксперимент повторялся.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На фотографии на рис. 5а, полученной в белом свете микроскопа, видны частицы коллоидного кварца с радиусом 1.2 мкм в чистой воде после их седиментации на дно кюветы. Видно, что взаимное расположение этих частиц скорее случайное, чем упорядоченное; сами кварцевые частицы имеют тенденцию к коагуляции. На рис. 5б приведено распределение оптической плотности, измеренное в окрестности одной кварцевой частицы. На этом рисунке вертикальная ось соответствует оптической разности хода (фазового набега), измеренной в нем (с учетом поправок на аппаратную функцию уста-

новки, измеренной для сферических частиц), а горизонтальные оси задают плоскость, в которой лежит частица. Фактически, по шкале в плоскости xy этого рисунка можно определить размер исследуемой частицы коллоидного кварца. Видно, что оптически более плотным частицам соответствует изменение фазового набега в положительном направлении (коэффициенты преломления плавленого кварца и воды на длине волны 532 нм составляют соответственно 1.46 и 1.33).

На рис. 6а приведена полученная в белом свете фотография границы «слой жидкости–атмосфера» в месте разрыва прокладки C -типа для чистой воды. На этом рисунке показан именно участок границы «вода–воздух» (широкая черная полоса); при этом воздух находится внизу, а вода — сверху по отношению к границе. Распределение оптической плотности поперек границы приведено на рис. 6б. Видно, что на границе происходит скачок оптической плотности; при этом для газовой среды фазовый набег изменяется в отрицательном направлении. Толщина пограничного слоя жидкости, внутри которого резко падает ее плотность, определяется по координатам в плоскости xy данного графика.

На фотографии на рис. 7а изображен слой чистой воды вдали от границы. На этой же фотографии видна частица размером порядка 1 мкм, расположенная вблизи поверхности покровного стекла. На рис. 7б представлено распределение оптической плотности в окрестности такой частицы. Как следует из последнего рисунка, данная частица оптически менее плотная, чем окружающая вода (как и в случае границы «вода–воздух», фазовый набег, связанный с этой частицей, отрицателен). Такой частицей может быть только газовый пузырек (или бабстонный кластер), так как возможность случайного попадания в ячейку из внешней среды частицы с меньшей оптической плотностью исключалось специальными мерами обеспыливания лабораторной установки. Поскольку исследуемая жидкость не была предварительно отгазована, газовые пузыри содержат растворенный воздух.

Далее приводятся результаты серии экспериментов с водными растворами NaCl, NaOH и KOH (основные ионы — Na^+ и K^+). На рис. 8 представлена фотография в белом свете слоя водного раствора NaCl вблизи покровного стекла для фрагмента центральной (по отношению к границе жидкого слоя) части кюветы. Фотография была получена спустя 10 мин после заливки жидкости в кювету; параллельно было исследовано распределение оптической плотности в этом слое. Как следует из этой фотографии, ко-

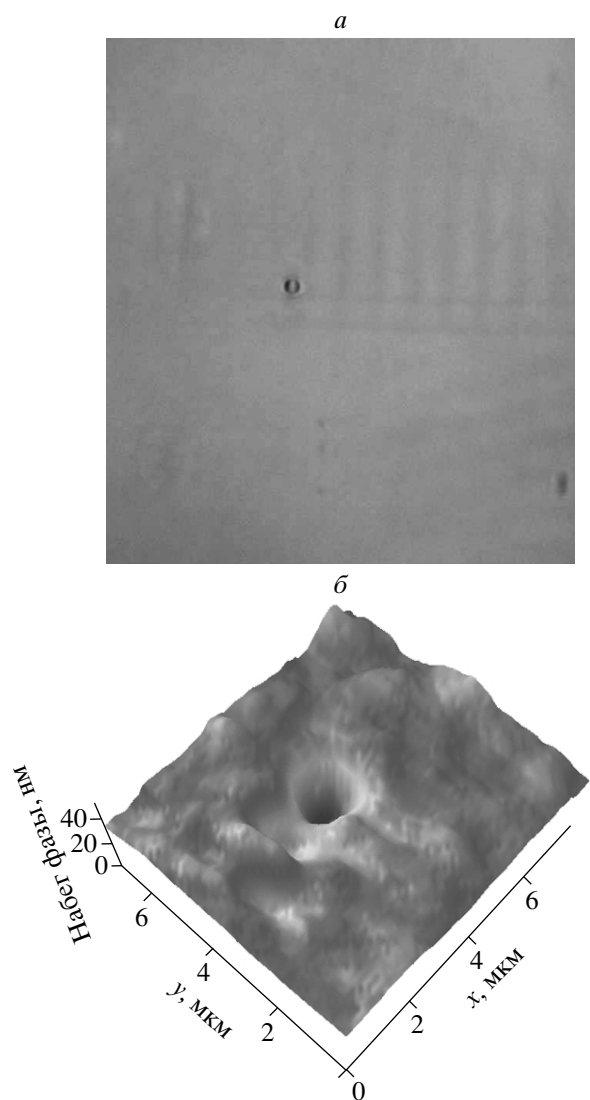


Рис. 7. *a* — Фотография частицы, спонтанно возникшей в чистой воде. *б* — Распределение оптической плотности около частицы, наблюдаемой в чистой воде. В плоскости xy задана область локализации частицы; по оси z изменяется фазовый набег, условно измеряемый в нм. Из рис. 5*б* и 6*б* следует, что данную частицу можно связать с газовым пузырьрем

личество частиц с меньшей оптической плотностью (эти частицы подобны изображенной на рис. 7*a* для чистой воды) заметно выросло по сравнению с чистой водой, что качественно согласуется с формулой (10), из которой следует, что объемная скорость генерации бабстонных зародышей пропорциональна произведению $n_g n_i$, где n_g — плотность молекул растворенного газа, которые искажают локальную структу-

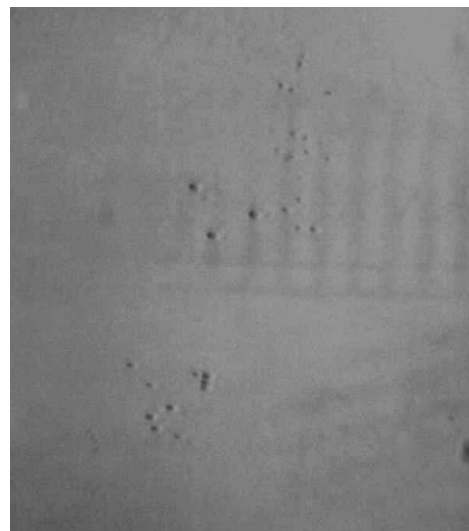


Рис. 8. Фотография частиц, спонтанно возникших в водном растворе NaCl с концентрацией $C = 10^{-2}$ М

ру жидкости, а n_i — плотность ионов. Отметим, что взаимное расположение частиц меньшей оптической плотности носит случайный характер.

На рис. 9*a-g* представлены фотографии в белом свете слоя раствора NaOH с $pH = 9.03$ в центре кюветы с временным интервалом $\Delta t = 10$ мин между снимками; при этом первая фотография соответствует моменту времени $t_0 = 5$ мин после заливки жидкости в кювету. Видно, что с течением времени количество частиц возрастает, причем это увеличение характеризуется выделенным направлением и упорядоченностью. Именно, четко видны вытянутые приблизительно в одном направлении одномерные цепочки, состоящие из таких частиц. Как и в случае чистой воды и водного раствора NaCl, оптическая плотность этих частиц оказывается меньше, чем у окружающей жидкости, см. рис. 9*d*. Отметим, что явно видимые изменения исследуемого фрагмента прекращаются примерно после 40 мин наблюдения. Возможно, что при более длительных временах наблюдения (скажем, несколько часов) в данной картине также будет что-то меняться, но мы таких измерений не проводили. Важно отметить, что такие структуры появляются именно вдали от границы с воздухом; на самой границе подобные структуры отсутствуют.

Возникает вопрос, почему цепочки из исследуемых частиц ориентируются вдоль выделенного направления? Этот вопрос пока остается открытым; мы все же установили, что такая ориентация не свя-

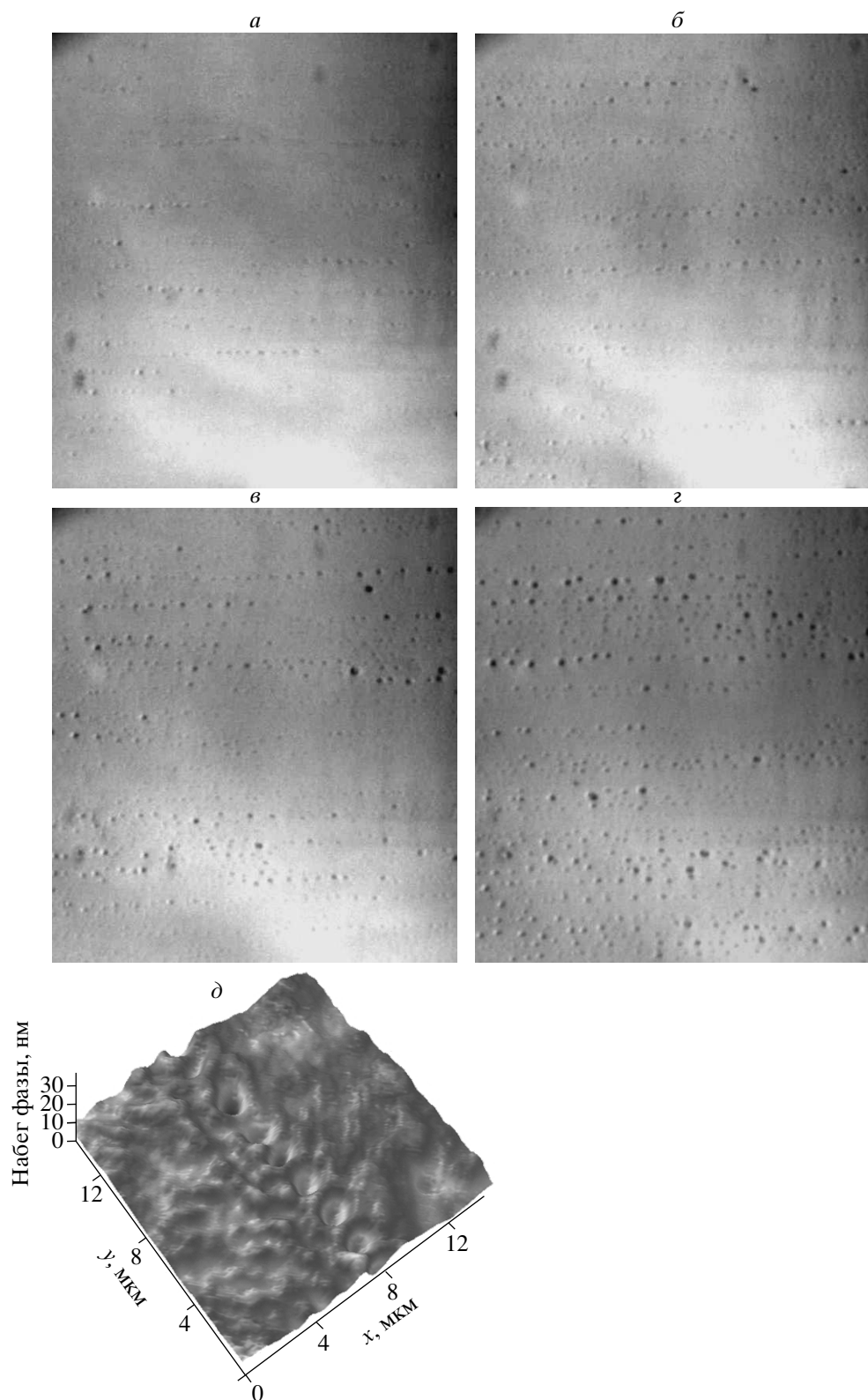


Рис. 9. *a-г* — Фотографии слоя раствора NaOH при $pH = 9.03$, сделанные с интервалом времени $\Delta t = 10$ мин, первая фотография соответствует моменту времени $t_0 = 5$ мин после заполнения ячейки. *д* — Распределение оптической плотности в окрестности частиц, наблюдаемых в водном растворе NaOH с $pH = 9.03$. В плоскости xy задана область локализации частиц; по оси z изменяется фазовый набег, условно измеряемый в нм

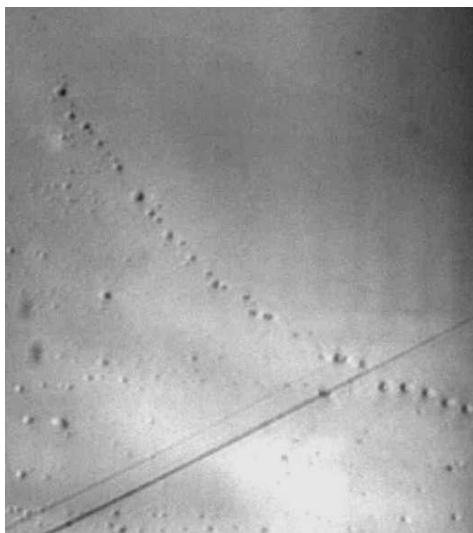


Рис. 10. Фотография частиц вблизи царапины на покровном стекле

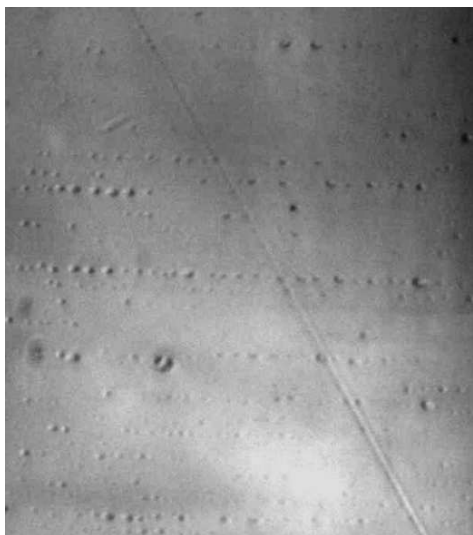


Рис. 11. Фотография частиц вблизи царапины на подложке

зана с царапинами и шероховатостями на покровном стекле (рис. 10) или на зеркале (рис. 11). Кроме того, специально проверялось, что ориентация наблюдаемых структур не зависит от взаимного расположения покровного стекла и подложки. В этом мы могли убедиться, осуществляя повороты покровного стекла вокруг вертикальной оси и горизонтальные смещения при фиксированном положении подложки с зажатой между подложкой и стеклом каплей жидкости. Такие манипуляции не приводили

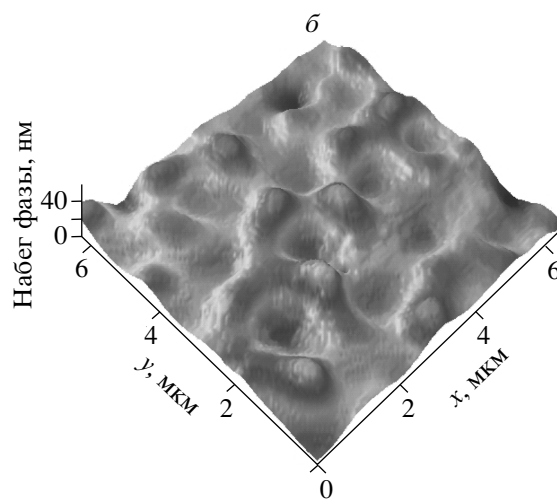
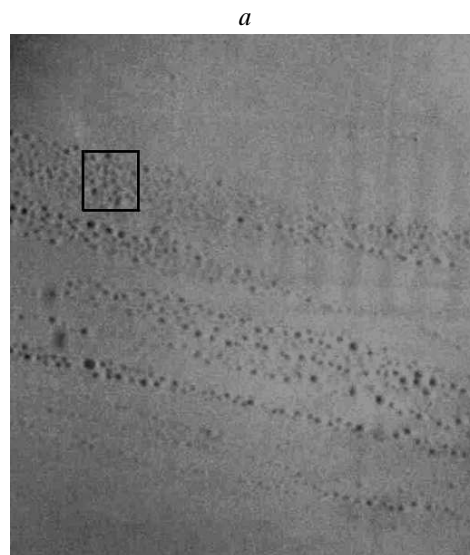


Рис. 12. *a* — Фотография слоя водного раствора NaOH с $pH = 8.31$; область повышенной плотности частиц указана рамкой. *б* — Распределение оптической плотности внутри области, отмеченной рамкой на рис. 12*a*. В плоскости xy задана область локализации частиц; по оси z изменяется фазовый набег, условно измеряемый в нм

к видимым изменениям наблюдаемых упорядоченных структур. Это лишний раз подтверждает, что для исследуемых частиц созданы условия нейтральной плавучести (см. выше), поэтому полный контакт между этими частицами и покровным стеклом отсутствует.

Участков, где возникают одномерные цепочки, может быть несколько, причем плотность одномерных цепочек на этих участках может значительно меняться. Так, на рис. 12*a* при исследовании рас-

твора NaOH со значением $pH = 8.31$ можно указать несколько участков (один из них выделен рамкой) со столь высокой плотностью одномерных цепочек, что эти участки можно условно считать двумерной решеткой. Распределение оптической плотности на отмеченном участке показано на рис. 12б; по приведенному рисунку трудно сделать однозначный вывод о типе симметрии наблюдаемой решетки. Однако, поскольку центральная частица окружена семью соседями, данная структура соответствует скорее аморфной, а не кристаллической структуре. Как следует из этого рисунка, поверхностная плотность частиц оказывается порядка 10^7 см^{-2} , что существенно превышает приведенную выше оценку поверхностной плотности бабстонных кластеров в водном растворе электролита с концентрацией 10^{-2} М ($v_{cl} \sim 10^4 \text{ см}^{-2}$). Однако области, в которых наблюдаются частицы меньшей оптической плотности, распределены крайне неоднородно (с чем это связано, мы сказать не можем), поэтому сравнивать теоретические оценки с экспериментальными данными не правомерно. По-видимому, делать какие-либо выводы об упаковке таких частиц в данном случае также преждевременно; для этого необходимо провести более детальное исследование причин возникновения таких частиц и выяснить вопрос о механизме их упорядочения. Возвращаясь к рис. 12б отметим, что в интервалах между частицами оптическая плотность жидкости немного выше равновесной; мы не можем объяснить такое поведение оптической плотности в рамках существующих теоретических моделей.

Приведенные результаты относятся к щелочи NaOH со значениями $pH = 9.03$ и 8.31 . Многочисленные дополнительные эксперименты в более широком диапазоне значений pH показали, что возникновение одномерных цепочек частиц с пониженной оптической плотностью наблюдалось лишь в довольно узком диапазоне $8 \leq pH \leq 10$. На рис. 13 представлена фотография частиц меньшей оптической плотности в водном растворе NaOH с $pH = 11.3$; снимок сделан спустя 20 мин после заливки. Видно, что в этом случае частицы остаются, но их пространственная упорядоченность уже не наблюдается. Отметим, что мы не видели принципиальной разницы в поведении растворов KOH и NaOH.

Нами также исследована динамика высыхания слоя жидкости после снятия покровного стекла. После полного высыхания зеркало оказывалось совершенно чистым, т.е. свободным от каких-либо следов показанных выше частиц. Таким образом, наблюдаемые частицы присущи самой жидкости. На-

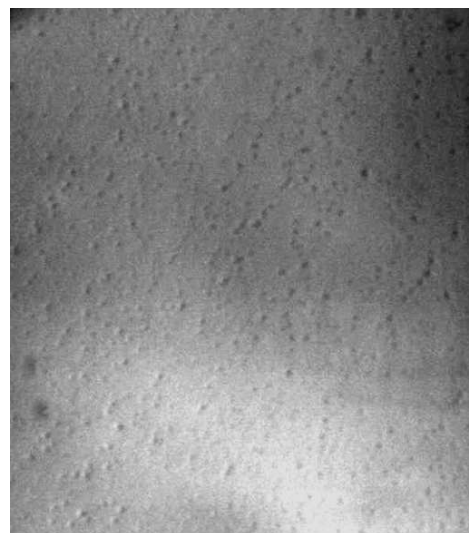


Рис. 13. Фотография частиц в водном растворе NaOH с $pH = 11.3$

ми проводились эксперименты по подмешиванию в исследуемые жидкости частиц коллоидного кварца с последующим снятием гистограмм размеров частиц и их оптических плотностей. Гистограммы оптических плотностей при подмешивании коллоидного кварца с размером 1.2 мкм для раствора NaOH ($pH = 9.03$) спустя 20 мин после заливки изображены на рис. 14а,б (оптическая плотность условно измеряется в нанометрах); гистограмма размеров для того же раствора приведена на рис. 15. Полученные гистограммы аппроксимируются гауссовыми функциями. Видно, что оптические плотности имеют разные знаки, в то время как размеры всех частиц лежат в диапазоне от 0.6 до 1.4 мкм . Отметим, что снятие гистограмм оптических плотностей частиц в жидкости может быть полезным для задач контроля чистоты жидкости. Действительно, если жидкость, содержащую примеси, изучать с помощью обычного микроскопа, то твердотельные частицы и газовые микропузыри, имеющие к тому же примерно одинаковый размер, будут выглядеть абсолютно одинаково (ср. рис. 5а и рис. 7а), различие между ними проявляется только при измерении оптической плотности. Отметим также, что функция распределения бабстонных кластеров по размерам была нами измерена ранее в эксперименте по малоугловому рассеянию света в глубоко очищенной воде [28]; результаты, полученные в той работе, находятся в хорошем согласии с результатами настоящей работы.

В заключение следует сказать об отличии наблюдаемых нами бабстонных кластеров от так на-

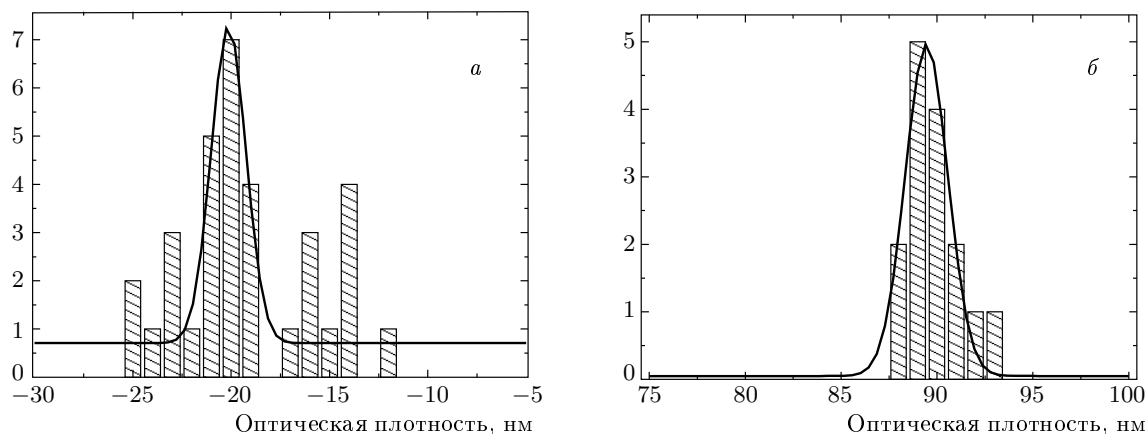


Рис. 14. *a* — Гистограмма отрицательной оптической плотности частиц в водном растворе NaOH с $pH = 9.03$. *б* — Гистограмма положительной оптической плотности в том же растворе в случае подмешивания частиц коллоидного кварца размером 1.2 мкм

зываемых газовых микропузырей, спонтанно возникающих вблизи гидрофобной поверхности. Прямое доказательство существования таких пузырей было получено в экспериментах с использованием атомно-силового микроскопа в работах [34–36]. В последнее время работы по исследованию микропузырей вблизи гидрофобных поверхностей приобретают растущий интерес, см. [37–40]. Подчеркнем, что в наших экспериментах поверхностям, контактирующим с водой, не придавались ни гидрофобные, ни гидрофильные свойства, поэтому «гидрофобные микропузыри» в наших экспериментах возникать не могли. Кроме того, для появления бабстонных кластеров необходимо присутствие ионной компоненты, в то время как большинство экспериментов по генерации микропузырей были выполнены с чистой водой, хотя в работах [35, 36] и отмечалась зависимость эффекта от величины pH . Отметим также, что преимуществом используемого нами микроскопа является его неразрушающее воздействие по отношению к объекту. В то же время в экспериментах по обнаружению микропузырей с помощью атомно-силового микроскопа отмечалось, что если атомно-силовой микроскоп работает в контактной моде (а не в «tapping mode»), то это приводит к полному разрушению микропузырей на гидрофобной подложке, см. [35, 36]. Кроме того, в работе [39] было высказано предположение, что сами микропузыри могут возникнуть вследствие действия вязких сил, связанных с вибрацией острия кантилевера в слое жидкости вблизи гидрофобной подложки. Наконец, в контексте упомянутых экспериментов по наблюдению микропузырей отметим, что мы в нашей группе также в свое время изу-

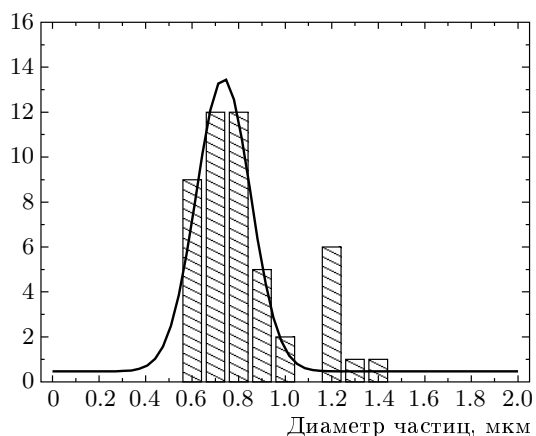


Рис. 15. Гистограмма диаметров частиц в водном растворе NaOH с $pH = 9.03$ в случае подмешивания частиц коллоидного кварца с размером 1.2 мкм

чали распределение газовых пузырей в воде вблизи гидрофобных и гидрофильных поверхностей при возбуждении оптической кавитации [41, 42]; результаты тех экспериментов были нами интерпретированы как косвенное доказательство существования бабстонных кластеров.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе получены следующие результаты.

1. В глубоко очищенной воде и в растворе NaCl с концентрацией $C = 0.01$ М спонтанно возникают частицы микронного размера с оптической плотностью, меньшей оптической плотности самой воды, причем содержание таких частиц растет с увеличением концентрации электролита.

2. Плотность таких частиц существенно возрастает, и в их расположении проявляется характерная ориентация при добавлении в воду малых доз щелочи; эффект упорядоченности наблюдается в диапазоне значений $8 \leq pH \leq 10$. В параллельных экспериментах установлено, что добавки щелочи приводят также к значительному росту плотности центров оптического пробоя.

3. Установлено, что такие частицы не могли появиться извне, поскольку после снятия покровного стекла и высушивания жидкого слоя на подложке никаких следов не остается.

4. Обнаруженные частицы не могут быть связанными с нанопузырями (или их кластерами), возникающими на гидрофобной подложке, поскольку в наших экспериментах поверхности, контактирующие с водой, не были гидрофобизированы.

Таким образом, наблюдаемые нами частицы обладают признаками бабстонов или бабстонных кластеров. Отметим, что полученные результаты заставляют заново рассмотреть вопросы, связанные с динамикой насыщения растворенным газом (например, атмосферным воздухом) жидкости, содержащей ионную компоненту и обладающей щелочными свойствами. Кроме того, эти результаты должны быть интересны для биологов, поскольку описанные процессы наверняка происходят и в живой ткани, которая представляет собой сеть капилляров с соевым водным раствором, открытых в атмосферу.

Данная работа поддержана РФФИ (гранты №№ 05-02-08311-офи_a и 06-02-16507-a).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. N. Pusey and W. van Megen, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2083 (1987).
2. K. Schätzel and B. J. Ackerson, *Phys. Rev. E* **48**, 3766 (1993).
3. J. L. Harland and W. van Megen, *Phys. Rev. E* **55**, 3054 (1997).
4. P. Jiang and M. J. McFarland, *J. Amer. Chem. Soc.* **126**, 1378 (2004).
5. V. A. W. A. de Villeneuve et al., *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, S3371 (2005).
6. H. Löwen et al., *Ibid.* S3379.
7. А. П. Нефедов, О. Ф. Петров, В. Е. Фортов, *УФН* **167**, 1215 (1997).
8. В. Е. Фортов, А. Г. Храпак, С. А. Храпак, В. И. Молотков, О. Ф. Петров, *УФН* **174**, 495 (2004).
9. Н. Ф. Бункин, Ф. В. Бункин, *ЖЭТФ* **100**, 512 (1992).
10. K. D. Collins and M. W. Washabaugh, *Quart. Rev. Biophys.* **18**, 323 (1985).
11. Н. Ф. Бункин, Ф. В. Бункин, *ЖЭТФ* **123**, 828 (2003).
12. M. Blander and J. L. Katz, *AIChE J.* **21**, 833 (1975).
13. C. A. Ward, A. Balakrishnan, and F. C. Hooper, *J. Basic Eng.* **92**, 695 (1970).
14. A. S. Tucker and C. A. Ward, *J. Appl. Phys.* **46**, 4801 (1975).
15. B. S. Holden and J. L. Katz, *AIChE J.* **24**, 260 (1978).
16. F. Ronald Yong, *Cavitation*, McGraw-Hill, London (1989).
17. V. Talanquer and D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **102**, 2156 (1995).
18. V. Talanquer, C. Cunningham, and D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **114**, 6759 (2001).
19. R. M. Pashley, M. Rzechowicz, L. R. Pashley, and M. J. Francis, *J. Phys. Chem. B* **109**, 1231 (2005).
20. M. J. Francis, N. Gulati, and R. M. Pashley, *J. Col. Interface Sci.* **299**, 673 (2006).
21. N. F. Bunkin and F. V. Bunkin, *Laser Phys.* **3**, 63 (1993).
22. Н. Ф. Бункин, А. В. Лобеев, *КЭ* **21**, 319 (1994).
23. N. F. Bunkin, A. V. Lobeyev, and V. G. Mikhalevich, *Phys. of Vibrations* **7**, 205 (1999).
24. Н. Ф. Бункин, С. И. Бакум, *КЭ* **36**, 117 (2006).
25. N. F. Bunkin et al., *Colloids and Surfaces A* **110**, 207 (1996).
26. N. F. Bunkin, A. V. Lobeyev, G. A. Lyakhov, and B. W. Ninham, *Phys. Rev. E* **60**, 1681 (1999).
27. N. F. Bunkin and A. V. Lobeyev, *Phys. Lett. A* **229**, 327 (1997).

28. Н. Ф. Бункин, Н. В. Суязов, Д. Ю. Ципенюк, КЭ 35, 180 (2005).
29. P. A. Harvey, A. V. Nguyen, and G. M. Evans, *J. Col. Interface Sci.* **250**, 337 (2002).
30. M. Colic and D. Morse, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2465 (1998).
31. P. Vallée et al., *Langmuir* **21**, 2293 (2005).
32. P. Vallée et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 114513 (2005).
33. V. A. Andreev and K. V. Indukaev, *J. Russian Laser Res.* **29**, 220 (2003).
34. N. Ishida, T. Inoue, M. Miyahara, and K. Higashitani, *Langmuir* **16**, 6377 (2000).
35. J. W. G. Tyrell and P. Attard, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 176104 (2001).
36. J. W. G. Tyrell and P. Attard, *Langmuir* **18**, 160 (2002).
37. J. Yang, J. Duan, D. Fornasiero, and J. Ralston, *J. Phys. Chem. B* **107**, 6139 (2003).
38. R. Steitz et al., *Langmuir* **19**, 2409 (2003).
39. A. C. Simonsen, P. L. Hansen, and B. Klösgen, *J. Col. Interface Sci.* **273**, 291 (2004).
40. A. Agrawal et al., *Nanolett.* **5**, 1751 (2005).
41. O. I. Vinogradova et al., *J. Col. Interface Sci.* **173**, 443 (1995).
42. N. F. Bunkin et al., *Langmuir* **13**, 3024 (1997).