

УДК 533.6.011.8

АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КЛАСТЕРОВ В УСЛОВИЯХ ЯМР ДЛЯ ПРОТОНОВ В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

В. К. Конюхов, В. И. Тихонов

Установлен эффект увеличения вероятности адсорбции молекул орто-воды на поверхности кластеров углекислоты, если адсорбция происходит в постоянном магнитном поле в 2 – 3 раза большем, чем магнитное поле Земли, и слабом переменном магнитном поле при выполнении условий ЯМР для свободных протонов. Приводится качественное объяснение эффекта.

В последнее время внимание исследователей привлекает воздействие слабых переменных магнитных полей (ПМП) на различные биологические объекты от простейших одноклеточных до сложных организмов. Длительное действие ПМП величиной не более 0,01 Гс приводит при определенных условиях к заметному изменению поведения и нарушению жизненных функций биологических объектов [1, 2]. Особенностью действия ПМП, обнаруженной в этих работах, оказывается резонансный характер зависимости величины эффекта от частоты ПМП. Единого и общепризнанного механизма действия ПМП сейчас нет. Возможно, что действуют различные механизмы, особенно для сложных объектов, и некоторые из них рассматриваются в [3]. Учитывая, что живые организмы на 90% состоят из воды, было бы разумно изучить влияние ПМП на физические свойства собственно воды. Научных публикаций, в которых проводились бы подобные исследования свойств воды, крайне мало, нам известны только [4, 5].

Настоящая работа проводилась с целью исследования влияния слабых ПМП на адсорбцию молекул воды поверхностью твердых тел. Некоторым указанием на то, что такое влияние вполне возможно, является обнаружение эффекта селективной по спин-модификациям адсорбции молекул воды. В работе [6] было установлено, что молекулы

пара-модификации (полный ядерный спин $S = 0$) адсорбируются с большей вероятностью, чем молекулы орто-модификации (полный ядерный спин $S = 1$). Можно предположить, что в условиях ЯМР для протонов воды, при котором происходит переориентация ядерных спинов протонов, будет наблюдаться изменение адсорбционных свойств воды. Это изменение можно обнаружить, исследуя адсорбционную характеристику молекул воды в зависимости от частоты ПМП вблизи резонанса.

Исследование адсорбционных свойств воды и надежная регистрация малых по величине эффектов, таких как влияние ПМП на адсорбцию, сопряжены с методической сложностью приготовления поверхности, на которой предполагается осаждать молекулы. Создание одинаковых и по возможности воспроизводимых условий по структуре и чистоте поверхности представляет собой сложную проблему. Здесь эта сложность преодолевается методом конденсации вещества в газовом потоке.

Суть метода заключается в том, что готовится газовая смесь, которая затем подвергается адиабатическому расширению. Смесь при расширении охлаждается, а ее легко конденсирующаяся компонента превращается в кластеры (мельчайшие капельки или кристаллы). Контролируя начальные условия (состав смеси, температуру, давление), можно получать кластеры определенного размера. Стандартность свойств и чистота поверхности кластеров позволяли, как оказалось, с достаточной точностью определять зависимость адсорбции от различных параметров, а в нашем случае от частоты ПМП.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. В резервуаре готовилась смесь углекислоты с водяным паром ($P_0(\text{CO}_2) = 120 \text{ торр}$, $P_0(\text{H}_2\text{O}) = 6 \text{ торр}$) при комнатной температуре, которая подавалась на вход генератора кластеров (1). Генератор кластеров представляет собой коническое сверхзвуковое сопло с диффузором. На выходе генератора получаются кластеры, состоящие в основном из молекул углекислоты и содержащие $10^7 - 10^8$ молекул. После диффузора газовый поток с кластерами протекает внутри соленоида длиной 20 см и диаметром 3 см (2). Содержание молекул воды в кластерах на выходе из соленоида определяется вероятностью адсорбции.

Для определения количества адсорбированных молекул воды в составе частиц конденсата кластеры отделялись от несущего их газового потока. Использовался метод, применяемый в газовой динамике для разделения компонент газовой смеси, имеющей в своем составе частицы с различной массой [7, 8]. Смесь углекислоты, водяного пара и кластеров из соленоида истекала в вакуум в виде сверхзвуковой струи (3) через отверстие диаметром 0,3 см. На расстоянии 0,12 см от места истечения была расположена трубка Пито (4), перед носиком которой возникала ударная волна. На ударной

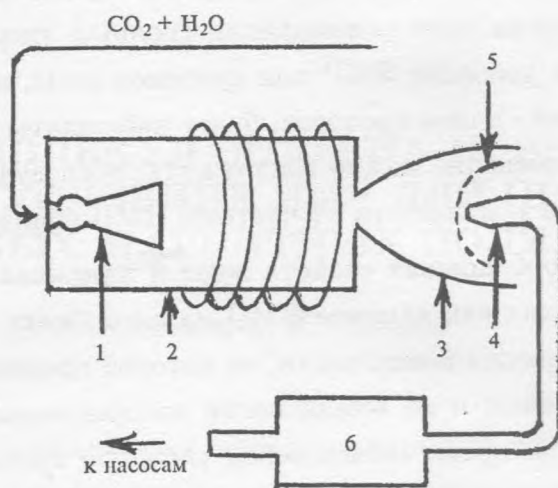


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – генератор кластеров, 2 – соленоид, 3 – сверхзвуковая струя, 4 – трубка Пито, 5 – ударная волна, 6 – измерительная кювета.

волне происходит разделение кластеров и газовой фазы: тяжелые кластеры не изменяют траекторию, проходят через ударную волну (5) и попадают в трубку Пито, а легкие, мономеры газовой смеси, отклоняются в ударной волне и пролетают мимо. В трубке Пито кластеры испарились, полученная после их испарения газовая смесь углекислоты и водяного пара поступала в измерительную кювету (6) субмиллиметрового спектрометра.

Концентрация паров воды в кювете определялась по величине интегрального поглощения для вращательных переходов молекул воды, которое пропорционально объемной концентрации молекул. Каждая спин-модификация имеет свой спектр вращательных переходов. Здесь по линии $I_{01} - I_{10}$ определялась объемная концентрация орто-молекул в измерительной кювете спектрометра, которая в свою очередь пропорциональна концентрации молекул орто-воды, адсорбированных кластерами.

Цель эксперимента заключалась в том, чтобы зарегистрировать воздействие ПМП, создаваемого внутри соленоида генератором, на адсорбцию молекул воды на кластерах углекислоты, двигающихся вместе с газом через соленоид. Эффективное значение ПМП составляло $0,05 \text{ Гс}$, частота изменялась от 7500 до 9000 Гц . Постоянное магнитное поле складывалось из магнитного поля Земли и искусственно создаваемого, так что результирующее поле составляло $1,3$ и $1,8 \text{ Гс}$. На рис. 2 и 3 показана зависимость интегрального поглощения I для перехода $I_{01} - I_{10}$ от частоты ПМП соответствен-

но для полей 1,3 и 1,8 Гс. Пунктирной прямой показано интегральное поглощение в отсутствие переменного магнитного поля. На рис. 2 и 3 обнаруживается резонансное увеличение поглощения для частот, определяемых из соотношения $h\omega = \gamma H$, где H – внешнее постоянное магнитное поле, в котором находился соленоид, γ – гиромагнитное отношение.

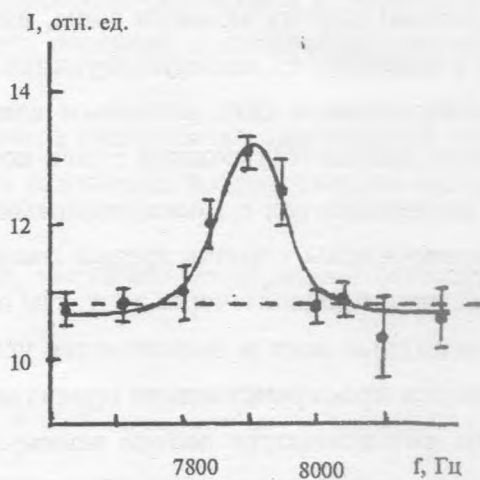
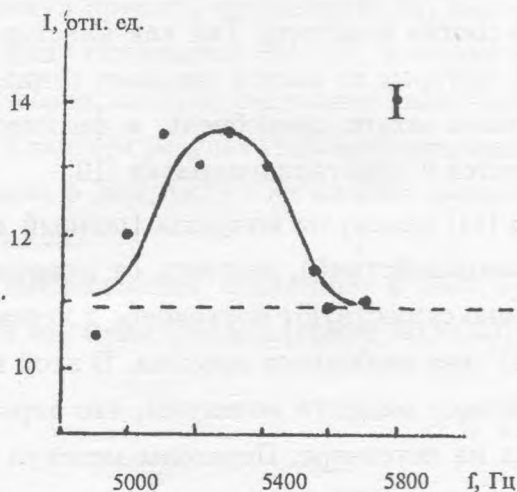


Рис. 2. Интегральное поглощение I как функция частоты f переменного магнитного поля при напряженности постоянного магнитного поля 1,3 Гс.

Рис. 3. Интегральное поглощение I как функция частоты f переменного магнитного поля при напряженности постоянного магнитного поля 1,8 Гс.

Это соотношение соответствует условию ЯМР для протонов, находящихся в постоянном магнитном поле. Полученный результат показывает, что переход между магнитными подуровнями протонов увеличивает способность молекул орто-воды адсорбироваться. Объяснить этот эффект с энергетической точки зрения невозможно, так как изменение энергии при таком переходе ничтожно мало ($\sim 10^{-8}$ кТ).

Интерпретировать эффект увеличения адсорбции орто-молекул воды в присутствии переменного магнитного поля резонансной частоты следует, основываясь на соображениях симметрии задачи.

При свободном вращении молекулы воды в газовой фазе ядерные спины оказываются связанными с угловым моментом вращательного движения и образуют полный угловой момент, который сохраняется во времени. Вращение молекулы порождает внутреннее

магнитное поле, которое действует на ядерные спины, и сообщает молекуле дополнительную энергию, энергию спин-вращательного (SR) взаимодействия. Существование SR взаимодействия в молекулах воды было установлено по вращательным спектрам высокого разрешения в опытах с мазерами [9].

В адсорбированном состоянии на поверхности кластера молекула воды утрачивает свойства свободно вращающейся молекулы, так что на передний план выходит магнитное взаимодействие между протонами внутри самой молекулы, а также взаимодействие с протонами других молекул воды, входящих в состав кластера. Так как кластер состоит в основном из молекул двуокиси углерода, которые не имеют ядерного спина, то межмолекулярным спин-спиновым взаимодействием можно пренебречь, и физическая ситуация становится сходной с той, которая имеется в кристаллогидратах [10].

В экспериментах с молекулярными пучками [11] молекулы водорода (полный аналог молекул воды с точки зрения магнитных взаимодействий), двигаясь от источника к детектору, проходят через зону, где одновременно существуют постоянное и переменное магнитные поля и выполняется условие ЯМР для свободного протона. В этой зоне изменяется пространственная ориентация магнитного момента молекулы, что отражается на интенсивности потока молекул водорода на детекторе. Переходы молекул под действием переменного поля позволяют установить частоту протонного резонанса.

Обычно соображения о симметрии физической задачи выражают в терминах некоторой группы. В тех случаях, когда симметрия выражается непрерывной группой преобразований, вместо группы следует иметь дело с алгеброй Ли или с изоморфной алгеброй квантово-механических операторов. Изменение симметрии задачи сопровождается заменой одной алгебры на другую.

Анализ приведенных выше трех ситуаций с молекулами воды и водорода показывает, что операторы, из которых построены гамильтонианы, принадлежат двум неизоморфным алгебрам A_1 и A_2 . Алгебра A_1 соответствует случаю свободно вращающейся молекулы, находящейся в постоянном магнитном поле, например, магнитном поле Земли или слабом магнитном поле, которое создается лабораторной установкой, но без переменного магнитного поля. Алгебра A_2 соответствует двум другим ситуациям, а именно, молекуле в адсорбированном состоянии на поверхности кластера и свободной молекуле, находящейся одновременно в постоянном магнитном поле и переменном магнитном поле резонансной частоты.

Качественное объяснение эффекта увеличения адсорбции молекул орто-воды в магнитных полях выглядит следующим образом. При переходе из газовой фазы в адсорби-

рованное состояние с молекулой происходит несколько событий: поступательная, вращательная энергии и угловой момент вращательного движения передаются кластеру, выделяется и рассеивается энергия адсорбции. Полная вероятность перехода молекулы из свободного в связанное состояние выражается произведением вероятностей отдельных событий. К этой цепочке вероятностей добавляется еще один сомножитель $P < 1$, который характеризует вероятность изменения симметрии с A_1 на A_2 . Резонансное магнитное поле, действуя на молекулы, уже в газовой фазе заставляет часть молекул принять симметрию A_2 , вероятность изменения симметрии в расчете на одну частицу становится больше, и общая вероятность перехода молекулы из газовой фазы в адсорбированное состояние увеличивается.

Главным результатом проведенного исследования является положительный ответ на вопрос о том, могут ли слабые магнитные поля оказывать воздействие на адсорбцию молекул.

Исследования, описанные в этой публикации, частично поддержаны Международным научным фондом (грант МС6000).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J a f a r y - A s l A. H., S o l a n k i S. N., A a r h o l t E., and S m i t h C. W. Journal of Biological Physics, **11**, N 1, 15 (1983).
- [2] L i b o f f A. R., Journal of Biological Physics, **13**, 99 (1985).
- [3] D e l G i u d i c e, E., D o g l i a S., M i l a n i M., S m i t h C. W., and V i t e l l o G., Physica Scripta, **40**, 786 (1989).
- [4] С е м и х и н а Л. П., К и с с л е в И. Ф., Л е в ш и н Л. В., С а л е ц к и й А. М., ЖПС, **48**, N 5, 811 (1988).
- [5] Б е р е з и н М. В., З а ц е п и н а Г. Н., К и с с л е в В. Ф., С а л е ц к и й А. М., Журн. физ. химии, **65**, N 5, 1338 (1991).
- [6] К о н у к х о в V. K., Т и х о н о в V. I., Т и х о н о в а T. L., Proceedings of the Institute of General Physics Academy of Sciences of the USSR, Nova Science Publishers, New York, **12**, 208 (1990).
- [7] R e i s V. H., J. Chem. Phys., **39**, 3240 (1973).
- [8] К о н ю х о в В. К., П р о х о р о в А. М., Т и х о н о в В. И., Ф а й з у л а е в В. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., **52**, N 6, 1059 (1989).
- [9] B l u y s s e n H., D y m a n u s A., R e u s s J., V e r h o v e n J., Phys. Lett., **25 A**, N 8, 584 (1967).

[10] А б р а г а м А., Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963.

[11] Р а м з е й Н., Молекулярные пучки. М., ИЛ, 1960.

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 11 ноября 1994 г.