

ПРОЯВЛЕНИЕ В ИК СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ И ДЛИННОВОЛНОВОМ ИЗЛУЧЕНИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ АССОЦИАТОВ ВОДЫ, ИНДУЦИРОВАННЫХ СЛАБЫМ НИЗКОЧАСТОТНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

© 2005 г. В. Е. Холмогоров, доктор физ.-мат. наук; А. И. Халоимов, канд. физ.-мат. наук;
Н. П. Лехтлаан-Тыниссон, канд. мед. наук

НИИ физики Санкт-Петербургского государственного университета,
г. Старый Петергоф, Санкт-Петербург, Россия

С помощью ИК спектроскопии изучена зависимость смещения максимума полосы комбинационной частоты $\nu_2 + \nu_{\text{OH}}$ (5180 см^{-1}) в спектре воды, находившейся в течение 4–6 ч в слабом ($1,26 \times 10^{-5} \text{ Тл}$) низкочастотном (4 Гц) магнитном поле, от температуры в интервале 10–40 °С. Немонотонность этой зависимости при 14, 22 и 31 °С свидетельствует о появлении в воде кооперативной когерентной динамики, являющейся следствием индуцирования метастабильных ассоциатов воды. Индуцированные метастабильные ассоциаты в воде представляют собой неравновесные (возбужденные) структуры, распад которых сопровождается излучением квантов диссипации $h\nu \ll kT$.

Коды OCIS: 300.6340, 010.7340.

Поступила в редакцию 30.03.2005.

Введение

Проблема надмолекулярной структуры воды является частной, но важной проблемой физики жидкого состояния вещества, которая до настоящего времени еще не разработана из-за отсутствия универсальной модели. Большинство предложенных моделей [1, 2], удовлетворяющих определенным экспериментальным результатам, не отражает все основные свойства воды. За последнее время знания о структуре и свойствах воды и водных растворов значительно обогатились, собрана интереснейшая информация благодаря использованию новых методов исследования и их комбинированию [3–6].

В жидкой воде любые виды молекулярного движения: колебания, вращения, либрации и трансляции – взаимосвязаны, т. е. движение одной молекулы не может не сказаться на динамике окружающих ее молекул, так как большинство молекул воды связано сеткой водородных связей. Возможность образования такой сетки предопределена строением молекулы воды, обладающей двумя донорами и двумя акцепторами протонов. Сетка водородных связей (Н-связей) в жидкой воде лабильна, т. е. способна к растяжению, изгибу и разрыву, что предполагает достаточно широкое распределение по углам и длинам Н-связей. Лабильность сетки Н-связей приводит к способности образовывать микроструктуры-кластеры в жидкой воде. Идея о существовании кластеров в воде впервые была высказана Франком и Веном [6], которые предположили, что возникновение и разрушение трехмерной сетки Н-связей в жидкой воде являются кооперативным процессом.

Такие надмолекулярные водные структуры интенсивно ищут и изучают в последнее время в связи с фундаментальными проблемами физики жидкого состояния. Среди надмолекулярных структур наибольший интерес представляет такое взаимодействие между молекулами воды, которое порождает “мерцающие” кластеры [7, 8], т. е. метастабильные надмолекулярные структуры.

К структурно-динамической перестройке сетки Н-связей в жидкой воде должны приводить различные полевые (физические) воздействия. В обычных условиях электронное и колебательное состояния молекулы воды можно считать вырожденными, а вращательное возбуждение незначительным. Переходы хаос–структура в жидкой воде могут происходить в пределах основного электронно-колебательного состояния под влиянием низкоэнергетических воздействий. Структурно-динамические перестройки в жидкой воде должны проявляться в изменении ее свойств.

Семихина [9] в коротком сообщении представила результаты исследования изменения показателя преломления воды (бидистиллят) после 6 ч действия на нее постоянного магнитного поля. Измерения были выполнены с помощью интерферометра ИТР. Максимальная величина изменения показателя преломления $\Delta n = n - n_0$ равнялась 5×10^{-5} и сохранялась в течение часа после действия магнитного поля. В следующих работах [10–13] было показано, что после длительного (до 6 ч) выдерживания чистой воды (бидистиллят) в геомагнитном поле (вертикальная составляющая $H_{\text{гео}} \approx 5 \times 10^{-5} \text{ Тл}$), модулированном низкочастотным магнитным полем $H_0 \cos 2\pi f$

($H_0 = 1 \times 10^{-7} - 2,7 \times 10^{-4}$ Тл, $f = 10^{-2} - 10^2$ Гц), при определенных соотношениях H/f появлялись экстремумы изменений тангенса угла диэлектрических потерь ($\Delta \tan \theta$) на частотах $\nu = 70$ кГц и 160 МГц, электропроводности (σ), теплопроводности (χ), температуры переохлаждения воды ($-\Delta T$), светопропускания (ΔD) водного раствора красителя Р6Ж и флуоресценции белка САЧ. Предполагается, что обнаруженные эффекты обусловлены изменением структуры воды (растворителя). Было также установлено [13–15], что изменения макроскопических свойств H_2O и D_2O , индуцированные переменным магнитным полем, зависят от его величины, частоты, времени действия и температуры. Отмечено, что эффект действия магнитного поля на лед H_2O в несколько раз превосходит аналогичный эффект в жидкой H_2O . Обнаружена “память” воды и льда о действии магнитного поля, которая сохранялась в течение нескольких часов при 20 °С, но исчезала при нагреве воды до 50 °С. Большое время релаксации индуцированных магнитных эффектов в H_2O , по мнению авторов [14], связано со структурированностью воды, т. е. с существованием в ней кластеров. Первопричиной всех обнаруженных эффектов является действие магнитного поля на вероятность переноса протонов по цепочкам Н-связей воды, что и приводит к изменению структуры сетки Н-связей. Прямым доказательством протонного механизма действия магнитного поля считают обнаруженный изотопический сдвиг резонансной частоты $f_{\text{рез}}$ в D_2O относительно H_2O при диэлектromетрических измерениях $\Delta \tan \theta / \tan \theta$ на частотах 30 и 160 МГц [15].

Черников [16] также обнаружил, что действие на воду переменного магнитного поля с частотой 156,3 Гц вызывает в ней изменение ряда физических параметров, в том числе спектров сверхмедленных колебаний светорассеяния. По-видимому, обработка воды магнитным полем приводит к образованию Н-связей в воде и к длительному периоду (несколько часов) релаксации системы из неравновесного в исходное состояние. Неравновесное (метастабильное) состояние – это особая конфигурация ядерно-электронных корреляций с неравновесной “заселенностью” молекулярных мод, характеризующихся сложной структурой энергетических уровней. Метастабильное состояние, индуцированное магнитным полем, релаксирует в равновесное состояние по типу фазовых переходов структура–хаос. Такие переходы сопровождаются изменением параметров колебаний молекул.

Впервые динамические перестройки в воде и их проявления в ИК спектрах были обнаружены в 1996 г. Халоимовым с сотр. [17]. ИК поглощение измерялось в полосе комбинационного тона $\nu_2 + \nu_{OH}$ 5180 см^{-1} при квазистатическом изменении темпе-

ратуры раствора миозина. На кривых зависимости от температуры сдвига максимума этой полосы в области 10–40 °С в растворе миозина были обнаружены участки немонотонного его смещения, указывавшие на изменение силы Н-связей в результате перестройки сетки Н-связей.

В работах Фесенко с сотр. [18–23] исследовано действие комбинированных слабых магнитных полей (коллинеарные поля: постоянное ($B = 42$ мкТ) и переменное ($f = 3,7$ Гц, $B = 60$ нТ)) на физико-химические свойства воды и водных растворов различных ионов и биомолекул, в частности ионных форм молекул аминокислот, органических биополимеров белков и пептидов. В этих работах авторы приходят к выводу о том, что действие комбинированных магнитных полей приводит к изменению структуры воды и водно-солевых растворов. Следует отметить, что еще в 1995 г. авторы [22] показали, что электромагнитное излучение миллиметрового диапазона ($f = 36$ ГГц, $P = 50$ мкВт и 5 мВт) изменяет диэлектрические свойства дистиллированной воды. Результаты исследования показали, что эти изменения сохраняются продолжительное время после окончания микроволнового воздействия, т. е. вода обладает пострадиационной памятью. Авторы предположили, что это связано со структурными превращениями в воде с образованием кластеров. Однако прямых экспериментальных доказательств этого до настоящего времени не было получено. Попытка получить данные о кластерообразовании в воде при действии слабых магнитных полей даже с применением электронного микроскопа (JEM-100B, JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ (разрешение 0,2 мкм) не привели к желаемому результату [23].

Методика эксперимента

В данной работе мы исследовали действие низкочастотного (0,1–5 Гц) слабого ($B = 1,26 \times 10^{-5}$ Тл) магнитного поля соленоида на воду (бидистиллят) на фоне магнитного поля Земли (5×10^{-5} Тл). Нами был использован метод ИК спектроскопии, зарекомендовавший себя как надежный инструмент для изучения межмолекулярных взаимодействий в водных системах. Измерения проводили в ближней ИК области на комбинационной частоте поглощения 5180 см^{-1} . Спектры записывали на фурье-спектрометре FTJR 8400 (Shimadzu). Исследовали зависимости от температуры изменения положений максимумов полос поглощения чистой воды и воды, находившейся в магнитном поле в течение 4–6 ч. Погрешность определения положения максимума полосы по методу хорд составляла $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$. Тер-

мостатирование образцов осуществляли с помощью программируемого термостата DC 30-R15 (Thermo-Haake, Germany) с погрешностью $\pm 0,01$ °C в режиме квазистатического изменения температуры.

Результаты и обсуждение

На рисунке показана зависимость от температуры изменения спектрального положения максимума ИК полосы поглощения 5180 см^{-1} воды до (а) и после (б) действия на нее слабого магнитного поля. Кривая в представляет зависимость от температуры сдвига $\Delta\tilde{\nu}$ этой полосы относительно смещения от температуры полосы в ИК спектре чистой воды, не подвергавшейся действию магнитного поля. Эти спектральные проявления сохраняются после прекращения действия магнитного поля в течение нескольких суток, уменьшаясь по величине, но полностью исчезают при нагревании образцов до температуры выше 50 °C. Прогретая вода вновь приобретает спектральные свойства контрольной воды. Воспроизводимые в большом числе выполненных измере-

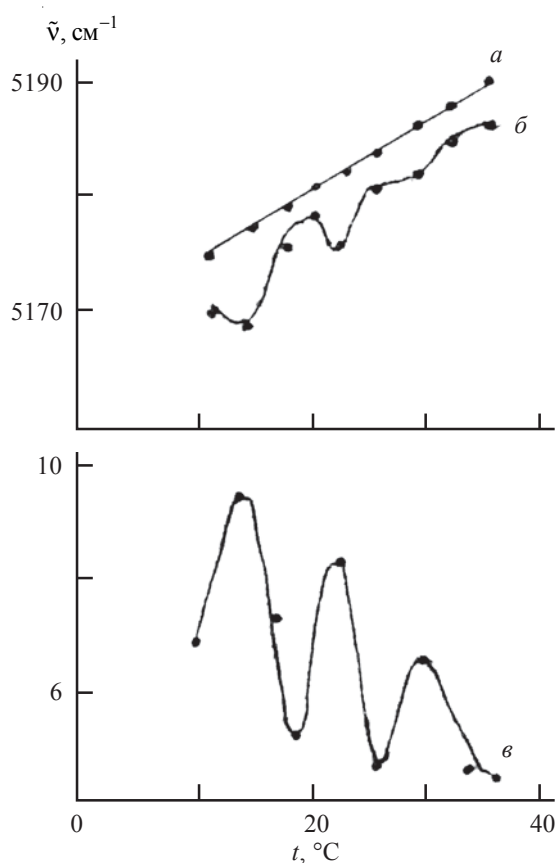


Рис. 1. Зависимости от температуры спектрального положения максимума ИК полосы 5180 см^{-1} в контрольных образцах воды (а) и в воде, обработанной в магнитном поле (б); в – спектральный сдвиг $\Delta\tilde{\nu}\text{ см}^{-1}$ максимума полосы 5180 см^{-1} в воде, обработанной в магнитном поле, относительно положения этой полосы в контрольной воде.

ний характерные минимумы (кривая б) и максимумы (кривая в), представленные на этих зависимостях, свидетельствуют о появлении коллективных когерентных взаимодействий в воде при температурах 14 , 22 и 31 °C.

В жидкой воде существует множество состояний, различающихся по структуре, переходы между которыми осуществляются при действии слабых внешних воздействий (магнитное поле, температура). Переходы между различными колебательными модами можно интерпретировать как образование и распад метастабильных динамических структур. Такие структуры являются неравновесными и характеризуются большей энергией (возбужденные состояния), распад которых должен сопровождаться излучением квантов диссипации $h\nu_{\text{дис}} \ll kT$, которое из-за кооперативности процесса может иметь резонансный характер.

Механизм структурно-динамических перестроек в жидкой воде под влиянием магнитного поля, по нашему мнению, состоит в следующем. Считаем, что центры масс диполей воды движутся равномерно вдоль каждого из направлений OX , OY и OZ декартовой системы координат со средней скоростью v . Пусть магнитное поле Земли B (5×10^{-5} Тл) и переменное низкочастотное (4 Гц) магнитное поле ($1,26 \times 10^{-5}$ Тл) направлено вдоль оси OZ . Учет пространственную ориентацию диполей относительно осей координат. Пара сил Лорентца, изменяющая траектории движения диполей, $f = \pm qv \times B$. Вращательное движение диполей вокруг их центра масс под влиянием пары сил Лорентца приводит к упорядоченному расположению диполей в плоскостях, параллельных плоскости XV . Гармонически изменяющаяся сила Лорентца, обусловленная действующим коллинеарным низкочастотным (4 Гц) магнитным полем, вызывает дополнительную осцилляцию таких диполей вдоль их осей с частотой переменного поля и, следовательно, их более эффективное диполь-дипольное межмолекулярное взаимодействие, приводящее к образованию метастабильных кластеров в воде.

Локальная когерентная динамика Н-связей в воде, появляющаяся при определенных температурах (14 , 22 и 31 °C) и обнаруженная по сдвигу максимума ИК полосы 5180 см^{-1} , свидетельствует об образовании “микроструктурных” надмолекулярных структур в воде и о чрезвычайной чувствительности жидкой воды к сверхслабым внешним воздействиям физических факторов.

Увеличение доли упорядоченности в жидкой воде, возникновение индуцированной слабыми и сверхслабыми физическими воздействиями метастабильной микроструктурной структуры, проявляющейся в макросвойствах жидкой воды, делают

актуальными дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования физических, химических и биологических свойств жидкой воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bernal J.D., Fowler R.H. Структура воды и ионных растворов // УФН. 1934. Т. 14. С. 586–644.
2. Eisenberg D., Kauzman W. The Structure and Properties of Water. Oxford: Oxford Univ. Press, 1969. P. 206–208.
3. Water. A comprehensive treatise / Ed. by Frank F. N. Y.: Plenum Press. 1974. V. 1.
4. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд. АН СССР, 1957. С. 37–75.
5. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. 183 с.
6. Frank F. Water. A comprehensive treatise. 1974 / Ed. by Frank F. N. Y., London: Plenum Press, V. 4. P. 1–40.
7. Frank H.S., Wen W-Y. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: A suggested picture of water structure // Disc. Farad. Soc. 1957. № 24. P. 133–140.
8. Nemethy G.N., Scheraga H.A. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 3382–3388.
9. Семихина Л.П. Изменение показателя преломления воды после магнитной обработки // Коллоидный журнал. 1981. Т. 43. № 2. С. 401–404.
10. Киселев В.Ф., Салецкий А.М., Семихина Л.П. О влиянии слабых магнитных полей и СВЧ-излучения на некоторые диэлектрические и оптические свойства воды и водных растворов // Теор. и эксперим. химия. 1988. Т. 3. № 2. С. 330–334.
11. Семихина Л.П., Киселев В.Ф., Левшин Л.В., Салецкий А.М. Влияние слабых магнитных полей на спектрально-люминесцентные свойства красителя в водном растворе // ЖПС. 1988. Т. 48. № 5. С. 811–814.
12. Семихина Л.П., Киселев В.Ф. Влияние слабых магнитных полей на свойства воды и льда // Изв. вузов. Сер. физ. 1988. № 5. С. 12–17.
13. Семихина Л.П. Влияние гипوماгнитных полей на диэлектрические потери воды и льда // Ж. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 274.
14. Киселев В.Ф., Салецкий А.М., Семихина Л.П. Структурные изменения в воде после воздействия слабых переменных магнитных полей // Вестн. МГУ. Сер. физ., астрофиз. 1990. Т. 31. № 2. С. 53–58.
15. Березин М.В., Зацепина Г.Н., Киселев В.Ф., Салецкий А.М. Вода и лед как реверсивные информационные среды // Ж. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1338–1344.
16. Черников Ф.Р. Роль электронных фазовых переходов воды в биологических системах // Биофизика. 2001. Т. 36. № 5. С. 741–746.
17. Халомов А.И., Шурупова Л.В., Розин И.Т. Исследование эффектов энергоинформационных взаимодействий методами инфракрасной спектроскопии // Ноология, экология ноосферы, здоровье и образ жизни (материалы Междунар. научн. конф.). СПб.: Наука, 1996. С. 171–176.
18. Фесенко Е.Е., Новиков В.В., Швецов Ю.П. Молекулярные механизмы биологического действия слабых магнитных полей. I // Биофизика. 1997. Т. 42. № 3. С. 742.
19. Фесенко Е.Е., Терпугов Е.Л. О необычных спектральных свойствах воды в тонком слое // Биофизика. 1999. Т. 44. № 3. С. 5–9.
20. Новиков В.В., Кувичкин В.В., Фесенко Е.Е. Влияние слабых комбинированных постоянного и переменного низкочастотного магнитных полей на собственную флуоресценцию ряда белков в водных растворах // Биофизика. 1999. Т. 44. № 2. С. 224–230.
21. Фесенко Е.Е., Новиков В.В., Кувичкин В.В., Яблокова Е.В. Действие обработанных слабыми магнитными полями водно-солевых растворов на собственную флуоресценцию БСА // Биофизика. 2000. Т. 45. № 2. С. 232–239.
22. Fesenko E.E., Glyvstein F.Yu. Changes in the state of water induced by radiofrequency electromagnetic fields // FEBS Lett. 1995. V. 365. P. 53–55.
23. Фесенко Е.Е., Попов В.И., Новиков В.В., Хуцян С.С. Структурообразование в воде при действии слабых магнитных полей и ксенона. Электронно-микроскопический анализ // Биофизика. 2002. Т. 47. № 3. С. 389–394.