

С.Б. Зверев, **У.Х. Копвиллем**

## ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОКРАТНЫХ КВАНТОВЫХ РЕЗОНАНСОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТЕЙ

На основе ядерного магнитного резонанса (ЯМР), лазерного и ультразвукового методов импульсной когерентной спектроскопии исследуются физические свойства и структура жидкостей, в частности морской и пресной воды. Отмечена зависимость квантовых релаксационных параметров молекул жидкости от концентрации различных неорганических примесей, а также живых микроорганизмов (бактерий).

Жидкости, особенно вода, являются системами из сильно взаимодействующих частиц, физические свойства которых до сих пор изучены весьма слабо. В данной статье сделана попытка одновременно использовать три развитых метода квантовой физики: ЯМР импульсную спектроскопию, лазерную импульсную спектроскопию и когерентную ультразвуковую спектроскопию, причем посредством стимулирования резонансных переходов и путем изменения состояния жидкости сильным когерентным воздействием. Каждое из перечисленных полей имеет свои преимущества и недостатки: наиболее сильно с веществом взаимодействует звук и поэтому он обладает большей информативностью, однако он быстро затухает в жидкости, что приводит к потере информации и ускользанию важных физических деталей.

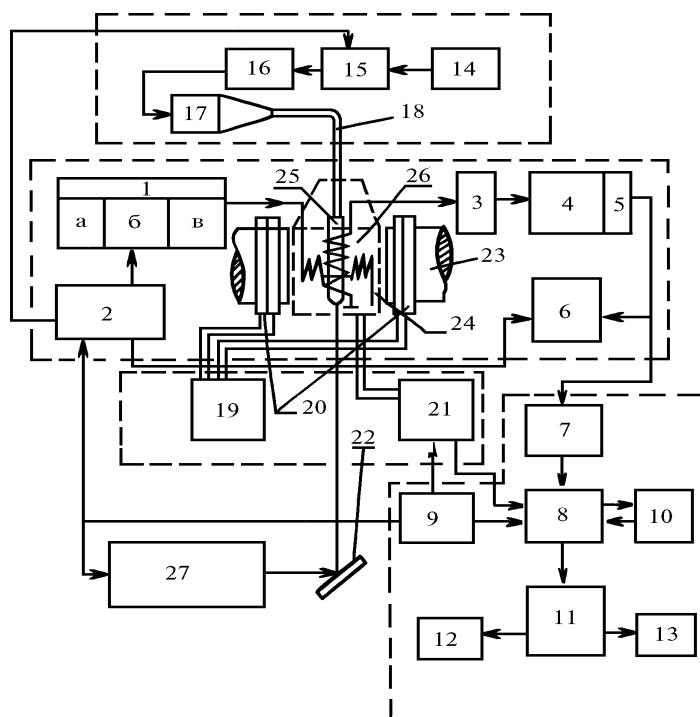
Особый интерес представляют взаимодействия динамических электромагнитных и псевдомагнитных (фермиевских) молекулярных полей в жидкости с электромагнитными мультиполями молекул или атомов, а также электронными и ядерными спинами. Спиновые степени свободы глубоко <запрятаны> в элементарных частицах и по этой причине избирательно взаимодействуют с молекулярными полями жидкости. Как уже упоминалось, эти тонкие эффекты стираются в результате диссипации звуковой энергии и необходимо применение особых методов, которые мгновенно извлекали бы эту информацию из звукового поля до ее исчезновения из <звуковой памяти>.

В данной статье для этих целей используется ЯМР-протонное эхо и лазерное возбуждение. В этих процессах измерения лазерные фотоны играют двоякую роль: с одной стороны, они переносят информацию от ядерного спина в область оптических частот, что позволяет усиливать спиновые эффекты и облегчает их детектирование. С другой стороны, лазерное возбуждение молекул переводит молекулы в возбужденное состояние, когда у молекул появляются большие значения мультипольных моментов, которые создают более сильные молекулярные поля. Основная помеха на этом пути – трудность попадания в резонанс на оптических переходах при помощи имеющегося лазера в заданной жидкости, особенно в воде. В отсутствие резонанса, как правило, эффекты световой подкачки незначительны. Спектры оптически активных центров хорошо изучены преимущественно в кристаллах и стеклах. Что же касается жидкостей, то они до сих пор не использовались в качестве рабочего вещества для получения новых лазеров. Это объясняет скудность соответствующих экспериментальных данных. Эти обстоятельства затрудняют проведение опытов по тройным резонансам с использованием жидкостей. Основное преимущество многократных резонансов перед однократными состоит в возможности появления нелинейных эффектов и перекрестных явлений в динамической картине возбуждаемого вещества, которые открывают новые перспективы для решения сложных проблем сильно взаимодействующих частиц.

Нами создан экспериментальный комплекс (см.рис.) для наблюдения тройного оптоакустического радиочастотного ЯМР в режиме спиновой индукции и эха в сложных средах. Изучается воздействие ультразвука на органические молекулы и сложные жидкости типа крови и морской воды. Проведены опыты по использованию акустического ЯМР в медицинской и химической диагностике посредством установления корреляции между связанными состоя-

ниями молекул воды в тканях, акустической добротности органических резонаторов, мультипольфонным взаимодействием, временами продольной ( $T_1$ ) и поперечной ( $T_2, T_2^*$ ) релаксации мультиполя и интенсивностью сигнала ядерного спинового эха.

Метод тройного возбуждения в совокупности с аналитической фазовой и энергетической релаксацией позволяет всесторонне использовать и анализировать информацию о динамике переменных полей акустической деформации в жидкостях и аморфных органических средах. Каждая составляющая или каждая пара из трех переменных составляющих динамического когерентного поля может быть использована для усиления или подавления остальных составляющих, что повышает селективность и чувствительность метода. Радиочастотная часть позволяет работать в диапазоне 3–10 МГц и регистрировать время релаксации порядка  $50 \cdot 10^{-6}$ –10 с, время разрешения установки  $10^{-5}$  с, температурный диапазон работы от азотных температур до  $375^\circ\text{K}$  с точностью до 0,1 К. Погрешность определения релаксационных параметров равна 0,5%. Программное обеспечение помогает синтезировать различные типы импульсных последовательностей из 2–4 импульсов (серии Карра–Парсела, Мебия–Гилла). Ультразвуковой блок позволяет создать в стационарном режиме звуковое поле накачки в объеме  $0,5 \text{ см}^3$  в диапазоне 0,5–15 МГц мощностью 30–250 Вт. Возможность наблюдения поляризационного эха обеспечивается емкостным датчиком в электрическом поле. Оптическая накачка осуществляется импульсным лазером на парах меди в видимом диапазоне 0,5105 мкм с частотой повторения 5–20 кГц. Выходная мощность излучения 5 Вт. Он может работать в импульсном режиме 5–15 нс с мощностью 40–60 кВт.



Блок-схема макета радиочастотно-опто-акустического ЯМР: 1 – передатчик когерентных радиоимпульсов (а – синтезатор резонансных частот, б – высокочастотный клапан и блок фазовой регулировки радиоимпульса, в – усилитель мощности); 2 – блок выбора рабочих программ; 3 – предусилитель; 4 – усилитель ВЧ; 5 – синхронный детектор; 6 – запоминающий осциллограф; 7 – АЦП; 8 – коммутатор; 9 – таймер; 10 – ЭВМ «МЕРА-664»; 11 – винчестер; 12 – двухкоординатный самописец; 13 – печатающее устройство; 14–18 – блок акустической накачки; 19 – протонный стабилизатор магнитного поля; 20 – катушки коррекции магнитного поля; 21 – система термостабилизации; 22 – система зеркал; 23 – магнит; 24 – датчик ЯМР; 25 – образец; 26 – термостат; 27 – импульсный лазер

Комплекс был испытан на водных растворах парамагнитных солей, растворах пищевых бактерий, на растворах, содержащих различные типы белков и жиров, на полярных муравьях и морских организмах. Введенная в резонатор ЯМР звуковая мощность приводит к изменению характера взаимодействия радиочастотного поля с образцом, преобразованию динамической структу-

ры самого вещества и протекающих в нем релаксационных процессов. Когерентные молекулярные поля электромагнитной и ядерной природы, возбужденные ультразвуком, непосредственно действуют на электронные и ядерные спины в образце. Возможны также резонансные переходы упругих мультиполей молекул и ионов под действием звуковой накачки. Наиболее эффективными взаимодействиями между спинами являются контактные фермиевские взаимодействия, которые инвариантны относительно преобразований вращения. Все перечисленные каналы звукового воздействия приводят к увеличению информативности метода ЯМР в исследованиях жидкостей.

В наших экспериментах под действием звука наблюдались изменения резонансных частот ЯМР и времени релаксации порядка 10%. Из-за акустической нелинейности образца в них генерировались высокие гармоники звука порядка (0,5–15 МГц), которые могли оказаться резонансными для протонного спина. Использовались различные растворы ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{I}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . Оптическая накачка приводила к возбуждению магнитных центров, которые изменяли свои магнитные свойства. Это, в свою очередь, изменяло время  $T_1$  для протонов, которые взаимодействовали с парамагнитными центрами.

Зарегистрированы следующие изменения времени  $T_1$  в условиях оптической накачки: 1%-й раствор в воде  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (21,64 и 23,08 мс); подвергнутая электролизу водопроводная вода,  $pH$  (4,2; 1,80 и 1,94 с); вода из Черного моря (3,03 и 3,46; 3,03 и 3,32; 2,88 и 3,10 мс);  $\text{I}^{3+}$  в воде (3,61 и 4,18 мс); 5%-й йод в спирте (0,69 и 0,81 с), то же с прибавлением воды (2,09 и 3,31 с). Звуковая накачка в условиях лазерного возбуждения приводит к разбросу значений времени  $T_1$ . Прибавление к воде органических молекул укорачивает время  $T_1$ , причем звуковое воздействие усиливает этот эффект. Укорочение времени  $T_1$  вызвано тем, что молекулы воды прилипают к макромолекулам и тем самым удлиняют время корреляции для протон-ионного взаимодействия. Световая накачка может изменить условия прилипания молекул. Установлено, что время  $T_1$  может быть использовано для оценки концентрации молекул большой массы в тканях и жидкостях.

Опыты с пищевыми бактериями в жидкости показали, что их жизнедеятельность изменяет значение  $T_1$  в окружающей жидкости, причем путем измерения  $T_1$  можно изучать результат воздействия бактерий на жидкость в поле ультразвука и воздействие звука на самих бактерий, а также влияние лазерного излучения на бактерии. Жидкости с примесью живых организмов являются существенно нелинейными системами с совершенно новыми динамическими свойствами. Они открывают новые возможности изучения жидкостей на более высоком техническом уровне. Вероятно также, что живые организмы позволяют достигнуть более высокой чувствительности аппаратуры для исследований жидкостей. Это вытекает из соображения, что по мере возрастания нелинейности и сложности системы увеличивается нелинейность ее отклика на внешние возмущения. Это приводит в конечном счете к возрастанию избирательности метода при исследовании динамики жидкостей. Кроме того, посредством динамики жидкостей можно изучать механизм самоорганизации в живых организмах. Этот механизм связан с созданием при комнатной температуре сильнонеравновесных состояний вещества, которые в неживых веществах могут быть получены только при гелиевых и более низких температурах. Поэтому можно считать, что прибавление живых организмов к жидкости позволяет понизить ее эффективную температуру на много порядков величины. Так как живая система не управляется термодинамическими законами, то она может очень сильно взаимодействовать с окружением при любых температурах. Подобные свойства жидкостей пока совершенно не изучены. Наши исследования показывают, что перекрестное радиочастотно-опто-акустическое возбуждение вещества в живых организмах и сложных системах имеет большую перспективу в практических приложениях.

Тихоокеанский океанологический институт  
Дальневосточного отделения РАН

Поступила в редакцию  
18 марта 1993 г.

S.B. Zverev, U.Kh. Kopyllem. Use of Multiple Quantum Resonances to Study Structure of Liquids.

Based on nuclear magnetic resonance, laser, and ultrasonic techniques of the pulsed coherent spectroscopy, the physical properties and structure of fluids, in particular, of the sea and fresh water, has been studied. A dependence of the quantum relaxation parameters of a molecule of liquid on the concentrations of different inorganic admixtures and living microorganisms (bacteria) has been revealed.