УДК 541.67:546.212.221

ИЗМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ОБЫЧНОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Л. П. Семихина, Ю. А. Любимов

(кафедра молекулярной физики и физических измерений)

Длительное воздействие слабых переменных магнитных полей изменяет тангенс угла диэлектрических потерь tgo жидких и твердых H_2O и D_2O . При компенсации геомагнитного поля tgo льда изменяется, но в противоположном направлении. Эффекты не связаны с наличием примесей в H_2O и D_2O .

1. Вопрос о воздействии магнитных полей на водные системы возник более 40 лет назад. Исследовалось изменение самых различных физических свойств воды после воздействия на нее достаточно больших магнитных полей, порядка нескольких десятков и сотен кА/м. Однако природа явления осталась неясной [1, 2]. В [3] впервые было показано, что для выяснения природы явления наибольший интерес представляет изучение воздействия слабых магнитных полей, сравнимых с напряженностью геомагнитного поля ($H_{\text{тео}} \approx 47 \text{ А/м} \approx 0.5 \text{ Э}$). В литературе имеются лишь указания на изменение хода химических реакций в водной среде после воздействия на нее таких слабых переменных полей (тест Пиккарди) [1]. Данные об изменении физических свойств достаточно чистой воды (дистиллят, бидистиллят) полностью отсутствуют.

2. В предлагаемой работе исследовалось изменение диэлектричепотерь дистиллята (удельная электропроводность и=3,6× СКИХ $\times 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹), бидистиллята ($\varkappa = 1, 2 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹), а также тяжелой воды (x=1.10-6 Ом-1. см-1, содержание D₂O 99,8%) в твердом и жидком состояниях после воздействия на них слабых переменных и постоянных магнитных полей (Н сравнимо с H_{reo}). Исследуемую жидкость заливали в стеклянную, кварцевую или тефлоновую пробирку объемом 60 мл с герметичной пробкой (материал пробирок не влиял на результаты измерений) и помещали внутрь вертикально расположенного соленоида, где создавалось переменное магнитное поле определенной напряженности и частоты с помощью генератора Г6-26 или ЗГЗ-34. Стабильность поля по частоте и амплитуде была не хуже 0,2%. Для экранирования от посторонних магнитных полей соленоид вместе с находящейся в нем пробиркой с исследуемой водой помещали в цилиндрический пермаллоевый экран.

Лед для исследований получали в тефлоновой пробирке в микрохолодильнике ТЛМ-2М при $T = -5 \div -10^{\circ}$ С. Соленоид для обработки льда магнитным полем помещался внутрь микрохолодильника. Тангенс угла диэлектрических потерь tg δ воды и льда до и после воздействия магнитного поля измерялся по методу [4] с помощью куметра фирмы Тесла BM-409G в интервале частот $f_{изм} = 20 \div 120$ МГц при $T = 20^{\circ}$ С для воды и $T = -5^{\circ}$ С для льда. Было проведено несколько длительных многочасовых экспериментов, в ходе которых установлено, что значения tg δ льда в исследованном диапазоне частот достаточно стабильны, случайные отклонения не превышают $\pm (1-2)$ % в процессе всего времени нахождения в микрохолодильнике. С такой же точностью воспроизводились и значения tg δ жидкой воды.

3. Выяснилось, что значительных изменений tg δ воды и льда можно добиться только при определенных соотношениях между напряженностью воздействующего магнитного поля и его частотой [5]. На рис. 1 представлены изменения tg δ льда (кривая 1) и воды (кривая 4) после воздействия переменного магнитного поля с амплитудой $H_0 = 12,3$ А/м. Анализ этих данных показывает, что частота магнитного поля, при которой наблюдается максимальное изменение tg δ воды и льда, одна и та же, но для льда эти частоту и напряженность поля надо поддерживать неизменными во время обработки с точностью на порядок выше, чем в воде. Достигаемые при такой обработке измене-



Рис. 1. Относительное изменение $\Delta tg \delta/tg \delta_{0}$ льда (1-3) при измерениях на частоте 20 МГц и воды (4) на 160 МГц после воздействия переменного магнитного поля с амплитудой $H_0=12,3$ А/м: лед, полученный из бидистиллята с рН 6,8 (1) и 5,6 (2), лед из D₂O (3), бидистиллят с рН 6,8 (4). Вертикальные штриховые прямые — расчет положений максимумов по формуле (1)

Рис. 2. Зависимость tg б льда на частоте 20 МГц от поля соленоида H_{сол}, компенсирующего геомагнитное поле

ния tg δ льда при $f_{изм} = 20$ МГц примерно в 5 раз превышают изменения tg δ жидкой воды ($f_{изм} = 160$ МГц). Как и в [3], обнаружена взаимосвязь между степенью чистоты воды и льда и шириной максимума. Установлено, что уменьшение электропроводности воды вдвое приводит к сужению ширины максимума эффекта магнитной обработки льда, полученного из данной воды, также примерно вдвое (см. рис. 1, кривые I и 2). В связи с этим удается обнаруживать его незначительные смещения (менее 1%), когда меняется концентрация примеси в виде растворенного газа. Однако само значение максимума не меняется. В данном случае кривой 2 на рис. 1 соответствует лед из воды, насыщенной углекислым газом, pH 5,6, кривой I — лед из воды с pH 6,8. В воде, для которой максимум существенно шире, чем для льда, аналогичное смещение максимума при изменении концентрации в ней примеси практически не сказывается на величине наблюдаемых эффектов.

Для тяжелого льда максимальные изменения tg δ обнаруживаются при воздействии магнитного поля вдвое меньшей частоты (кривая 3 на рис. 1) по сравнению с максимумом для обычного льда (кривая 1), однако достигаемый эффект в D₂O меньше примерно в 1,5 раза, чем в H_2O . Причем для получения и этого эффекта время воздействия поля должно быть увеличено в 1,5—2 раза по сравнению с обычным льдом. Заметное изменение tg δ обычного льда наблюдалось уже через 30— 40 мин воздействия поля с амплитудой $H_0=12,3$ А/м, а максимальное — через 1,5—2 ч. Время, через которое достигается максимальное изменение tg δ воды в том же самом поле, существенно больше и зависит от температуры. При $T=48^{\circ}$ С не удалось обнаружить изменения tg δ воды и после 10-часовой обработки. При $T=20^{\circ}$ С время воздействия поля должно быть не менее 4 ч, при 6° С — не менее 2 ч. Дальнейшее увеличение времени воздействия поля уже не повышает эффект магнитной обработки, а стабилизирует его. Увеличение времени обработки на 1—2 ч сверх указанного выше приводит к тому, что измененное состояние воды сохраняется в течение почти 2—3 ч и исчезает лишь через 5—6 ч.

4. После обнаружения высокой чувствительности tg δ воды и льда к воздействию очень слабых переменных полей ($H \ll H_{reo}$) возник вопрос и о влиянии на него постоянного геомагнитного поля. С этой целью на соленоид, внутри которого находилась пробирка с водой или льдом, подавалось постоянное напряжение так, что магнитное поле соленоида частично компенсировало вертикальную составляющую геомагнитного поля. Как следует из рис. 2, условию полной компенсации вертикальной составляющей геомагнитного поля соответствует минимум tg δ льда. Отклонение поля соленоида от напряженности геомагнитного поля всего на $\pm 0,5$ А/м приводит к полному исчезновению эффекта компенсации. Поэтому для его наблюдения величину ноля соленоида необходимо устанавливать и поддерживать неизменной в течение всего времени обработки (1,5—2 ч для льда и 5—6 ч для воды) с точностью до 0,06%.

5. Как показали дальнейшие исследования, эффект воздействия магнитных полей на воду и лед характеризует не столько изменение tg δ на какой-то одной фиксированной частоте измерения, сколько изменение его частотной зависимости в интервале частот 20÷120 МГц. Этот частотный интервал интересен тем, что в него входит край области дисперсии и для воды и для льда; для воды это начало дисперсии, поскольку максимум дисперсии приходится на 16,6 ГГц (при 20°С), тогда как у льда упомянутая область лежит за максимумом дисперсии, находящемся около 50 кГц (при 0°С). Левые, нисходящие ветви частотных зависимостей tg δ на рис. З, а обусловлены проводимостью воды, а правые, восходящие встви — началом области дисперсии. Увеличение проводимости бидистиллята после воздействия переменного магнитного поля (левая ветвь кривой 2 на рис. 3, а) было подтверждено независимыми измерениями электропроводности тех же образцов воды при использовании ячейки с платиновыми электродами. Из рис. 3, а видно, что после воздействия переменного магнитного поля на бидистиллят во всей исследованной области частот положения минимума кривых tg δ смещаются в сторону бо́льших частот. Нахождение аналогичного образца воды в течение того же самого времени (5-6 ч) в условиях частично скомпенсированного геомагнитного поля обусловливает такой же сдвиг частотной зависимости tg \delta, но в противоположном направлении (кривая 3). После воздействия переменного магнитного поля на лед, так же как и для воды, минимум смещается в сторону больших частот (рис. 3, б). В случае частичной компенсации геомагнитного поля не наблюдается уже частотной зависимости tg δ, очевидно, из-за ее смещения в область частот, меньших 20 МГц. Изменения tg б льда в результате воздействия магнитных полей оказываются

не зависящими от того, обрабатывался ли твердый, заранее полученный лед, замораживалась ли предварительно обработанная вода, либодействовали полем на воду в процессе ее кристаллизации. Отсюда следует, что механизм воздействия магнитного поля на воду не связан с ее агрегатным состоянием. А тот факт, что возможно воздействие поля и на лед, наиболее убедительно показывает, что это явление обусловле-



Рис. 3. Частотная зависимость $tg\delta$ воды (a) и льда (b): исходный бидистиллят (1), после воздействия переменного магнитного поля с амплитудой $H_0 = 12.3$ A/M и $f_{0.6\,p} = -156,4$ Гц в течение нескольких часов (2) и после нахождения в скомпенсированном геомагнитном поле в течение нескольких часов (3)

но не ионами примесей, так как их подвижность во льду слишком мала. Заметим, что подвижность протона во льду составляет 80.10-3 см²/ /(B·c), в воде (25° C) - 3,62·10⁻³ см²/(B·c), что существенно выше подвижности любых ионов примеси. Например, подвижность ионов Na+ в воде равна 0,53 · 10⁻³ см²/(B·c), ионов Cl⁻---0,79 · 10⁻³ см²/(B·c) [6]. Обращает на себя внимание корреляция между подвижностью ионов и величиной наблюдаемых эффектов воздействия магнитного поля. Во льду выше подвижность протонов и больше эффект магнитного воздействия, меньше время его достижения. В воде ниже подвижность протонов и меньше эффекты воздействия магнитных полей, возрастает время их достижения. Еще меньшую подвижность в воде имеют ноны примесей, и их влияние в малых полях практически не проявляется. Поэтому можно предположить, что наблюдаемые изменения в состоянии водных систем связаны с какими-то изменениями в переносе протона, и лишь в больших полях можно ожидать эффектов от ионов примесей.

6. На рис. 1 представлен только один максимум на зависимости tg δ от частоты воздействующего переменного магнитного поля, но предполагалось, что таких максимумов должно быть несколько по той простой причине, что помимо H⁺ в воде имеются ионы гидроксила, а также и комплексы протона с молекулами H₂O [7]. В более широком интервале частот эта зависимость была измерена для льда в очень ма-

лом переменном магнитном поле с амплитудой $H_0 = 0,08$ А/м (рис. 4). Было обнаружено 5 максимумов различной величины, причем из сопоставления рис. 4 с рис. 1 следует, что уменьшение амплитуды поля бо-

лее чем в 100 раз не приводит к заметному изменению максимально возможных эффектов. Первый из изображенных на рис. 4 максимумов по величине фактически совпадает с максимумом на рис. 1. Заме-

Рис. 4. Изменение tg δ льда на частоте 20 МГц в зависимости от частоты воздействующего переменного магнитного поля с амплитудой $H_{\phi} =$ =0,08 А/м. Вертикальные штриховые прямые — расчет положений максимумов но формуле (1) для $6H_2O \pm$ $\pm H^+$ (1), $3H_2O \pm H^+$ (2), $2H_2O \pm$ $\pm H^+$ (3), H_3O^+ (4) и OH^- (5)



чено, что частоты переменного магнитного поля *H*, при которых наблюдались экстремальные изменения tg δ воды и льда, оказались близкими: к рассчитанным из соотношения

$$f_{obp} = \frac{\mu_0 q H}{2\pi m} + \Delta, \tag{1}$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, q — заряд ионного комплекса, m — его масса, H — эффективное значение напряженности магнитного поля, равное амплитудному на достаточно низких частотах и $H_0/\sqrt{2}$ на высоких, Δ — малая поправка, составляющая несколько процентов от частоты обработки f_{ofp} в герцах. На рис. 4 вертикальными штриховыми линиями отмечены частоты, рассчитанные из (1) (при $\Delta=0$) для комплексов: $6H_2O \pm H^+$ (1), $3H_2O \pm H^+$ (2), $2H_2O \pm H^+$ (3), H_3O^+ (4), OH^- (5), и на рис. 1 — для H⁺. Пока затруднительно объяснить близость рассчитанных по (1) и экспериментальных частот переменного магнитного поля, соответствующих экстремумам в изменении состояния воды и льда, тем не менее подмеченная закономерность существенно упрошает по-иск оптимальных условий воздействия магнитного поля.

7. В настоящее время единая модель воды и тем более объяснение механизма воздействия магнитных полей на воду, вплоть до последних лет, отсутствуют [7, 8]. Благодаря установленному нами факту, что возможно изменение состояния не только воды, но и льда под влиянием очень слабых переменных магнитных полей $H < H_{\rm reo}$, очевидно, что они не могут действовать на сами молекулы воды. Также следует исключить из рассмотрения и ионы примесей ввиду их очень низкой подвижности. Возможно, здесь имеет место изменение частоты перескока протонов под действием магнитного поля, обусловливающее кинетику протонного обмена в воде, что было предположено в [7, 8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Классен В. И. Омагничивание водных систем. М., 1982. [2] Миненко В. И. Электромагнитная обработка воды в теплоэнергетике. Харьков, 1981. [3] Семихина Л. П.//Колл. журн. 1981. № 2. С. 401. [4] Тонконогов М. П., Векслер В. А., Биржанов К. Ж./Изв. вузов. Физика. 1975. № 2. С. 81. [5] Семихина Л. П., Киселев В. Ф., Любимов Ю. А. Препринт физ. фак. МГУ № 22. М., 1986. [6] Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., 1975. С. 227. [7] Антонченко В. Я. Микроскопическая теория воды в порах мембран. Киев, 1983. [8] Антонченко В. Я. Физика воды. Киев, 1986.

Поступила в редакцию 11.02.87

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 3

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.311

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОИНТЕРКАЛИРОВАННОГО Соединения внедрения в графит первой ступени С10СuCl2+0,61Cl

Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский, О. М. Никитина, В. В. Авдеев, В. Я. Аким, С. Г. Ионов, К. Н. Семененко

(кафедра физики низких температур)

Впервые синтезированы квазимонокристаллы соединения внедрения в графит первой ступени C₁₀CuCl₂•0,6ICl с чередующимися слоями хлорида меди (CuCl₂), графита и монохлорида иода (ICl). Обнаружено две группы носителей тока, определены их параметры.

Соединения внедрения в графит (СВГ), получаемые при внедрении различных атомов и молекул в межплоскостное пространство графитовой матрицы, обладают высокими значениями электропроводности в базисной плоскости ($\sigma_a \simeq 5 \div 6 \cdot 10^7 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) при комнатной температуре, что позволяет отнести их к классу так называемых синтетических металлов [1]. Для объяснения высокой электропроводности и других физических свойств СВГ важно получить информацию об энергетическом спектре носителей тока в этих соединениях. Несмотря на большое количество синтезированных СВГ поиск новых соединений и исследование их электрофизических свойств остается актуальной задачей. Для практических приложений важны вещества, имеющие низкое значение удельного сопротивления о и обладающие одновременно повышенной химической и термической стойкостью.

В настоящей работе впервые синтезированы совершенные квазимонокристаллы СВГ нового типа, в которых в качестве лигандов использованы два различных хлорида (IC! и CuCl₂). Для получения интеркалированных соединений использовался высококачественный пиролитический графит с углом разориентации кристаллов по отношению к оси «с» менее 0,5°. Синтез соединения C_{10} CuCl₂·0,6ICl проводился в два этапа: сначала синтезировалось СВГ хлорида меди 2-й ступени — N=2 (N — число графитовых сеток между двумя ближайшими слоями внедренного вещества), затем соединение C_{10} CuCl₂ интеркалировалось монохлоридом иода до получения 1-й ступени.

Синтез СВГ хлорида меди проводился в атмосфере хлора в двухсекционной ампуле из кварца, в одну часть которой помещался образец графита размерами $1,5 \times 5$ мм и толщиной ~ 0,5 мм, а в другую внедряемое вещество. Ампула нагревалась таким образом, что температура секции с графитом была несколько выше, чем температура секции с CuCl₂ (610 и 600°С соответственно). Внедрение монохлорида иода проводилось из жидкой фазы при температуре 44°С, номер

64