БИОФИЗИКА, 2014, том 59, вып. 1, с. 61–63

УДК 577.3

ПОИСК ЯМР-СИГНАЛА ОТ СПИНОВЫХ ИЗОМЕРОВ ВОДЫ В СМЕСИ H_2O–D_2O

© 2014 г. А.А. Волков, Н.В. Анисимов, В.Н. Никифоров, Ю.А. Пирогов, А.С. Прохоров*

Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы;

**Институт общей физики им. А.М. Прохорова, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38*

E-mail: aavol@bk.ru

Поступила в редакцию 26.11.13 г.

С целью обнаружить существование в воде спин-изомерных молекул на ЯМР-томографе в магнитном поле 0,5 Тл в томографическом и спектроскопическом режимах выполнено сравнительное измерение интегральной амплитуды ЯМР-сигнала от образцов чистой воды и ее равновесной смеси с тяжелой водой. С погрешностью, не превышающей требуемую (5%), проявлений спиновой изомерии не зарегистрировано.

Ключевые слова: спин-изомеры воды, ЯМР.

Несмотря на многолетнюю практику использования протонов ^1H в качестве активных ЯМР-зондов, остается открытым вопрос о том, каким образом протоны проявляют свою ЯМР-активность в жидкой воде, будучи распределенными по молекулам H_2O парами. Находящиеся внутри молекулы H_2O протонные спины (I = 1/2) могут быть ориентированы одно- и противонаправленно. В первом случае молекула H_2O – *орто*-молекула, и с внешним магнитным полем взаимодействует ее полный магнитный момент (I = 1). Во втором случае молекула H_2O – *пара*-молекула, и ее полный магнитный момент равен нулю, т.е. два протона *пара*-молекулы с внешним магнитным полем не взаимодействуют [1].

Согласно квантовой механике, в газовой фазе при комнатной температуре количества *орто*- и *пара*-молекул H_2O находятся в статистическом равновесии с соотношением 3:1. В ранних работах по ЯМР воды считалось, что и жидкая вода представляет собой смесь спиновых *орто*- и *пара*-изомеров [2]. В конденсированной фазе, однако, молекулы H_2O объединены ковалентными химическими связями, с той спецификой, что по ним молекулы H_2O могут обмениваться протонами. С какими скоростями и по каким законам происходит протонный обмен, до сих пор окончательно не ясно [3]. По этой причине неясна и роль спиновой изомерии в формировании ЯМР-отклика.

В работе [4] предложен метод, с помощью которого представляется возможным определить, какой из двух возможных носителей ненулевого спина – индивидуальный протон ^1H со спином 1/2 или *орто*-молекула H_2O со спином 1 – является источником сигнала ЯМР. В качестве объекта исследования предложена хорошо изученная реакция

$$H_2O + D_2O \leftrightarrow 2HDO. \quad (1)$$

По этой схеме при разбавлении воды H_2O тяжелой водой D_2O в растворе появляются молекулы смешанной воды HDO, содержащие неспаренный и, следовательно, ЯМР-активный протон. Концентрация HDO в зависимости от начальных концентраций H_2O и D_2O при комнатной температуре (с константой равновесия K = 3,9) иллюстрируется диаграммой на рис. 1. Видно, что по мере увеличения концентрации D_2O концентрация ЯМР-активных молекул HDO изменяется немонотонно. Это дает возможность различить два случая. В первом случае, если ЯМР-сигнал S образуется протонами вне зависимости от того, в состав каких молекул они входят, в процессе увеличения концентрации H_2O в присутствии тяжелой воды D_2O сигнал S растет линейно. Во втором, если ЯМР-активны *орто*-молекулы и неактивны *пара*-молекулы, ЯМР-сигнал S растет медленнее. Расчетное для двух случаев изменение S в зависимости от соотношения H_2O и D_2O в работе [4] определено как $S \sim 2[H_2O] + [HDO]$ и $S \sim 1{,}5[H_2O] + [HDO]$. Для смеси с соотношением 1:1 по сравнению с чистой водой разница по S во втором случае составляет 12%. Гипотеза

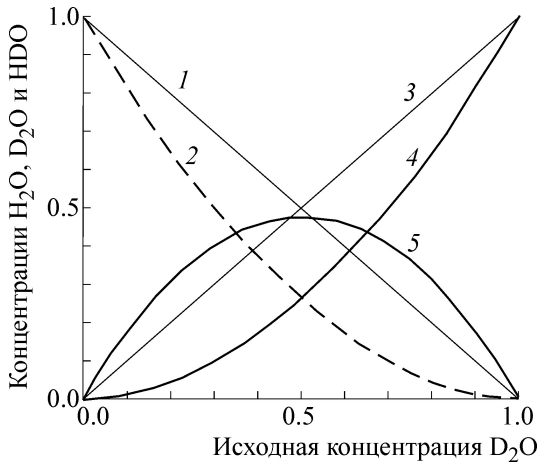

Рис. 1. Концентрационная диаграмма равновесной смеси H_2O–D_2O для комнатной температуры: *1*, *3* – начальные концентрации H_2O и D_2O; *2*, *4* и *5* – концентрации, соответственно, H_2O, D_2O и HDO.

о существовании этого отклонения явилась в настоящей работе предметом экспериментальной проверки.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В эксперименте было проведено прецизионное сравнение концентрации ЯМР-активных протонов раствора HDO (50%) с их концентрацией в опорном образце – дистиллированной воде. Программа была реализована в двух вариантах: ЯМР-спектроскопии и ЯМР-томографии. В качестве исследуемых образцов использовали пробы смеси тяжелой воды HDO, различающиеся по концентрации молекул легкой и тяжелой воды не более чем на 0,1%, и пробы дистиллированной воды.

Эксперименты проводили на среднепольном томографе Bruker Tomikon S-50 с напряженностью магнитного поля 0,5 Тл при частоте магнитного резонанса 21,2 МГц. Программную оцифровку проводили в среде XwinNMR 1.0 и системе Paravision 1.036.

В режиме ЯМР-спектроскопии запись ЯМР-спектров велась поочередно для двух образцов в одинаковых условиях для нивелирования влияния магнитных градиентов. Образцы были устанавлены в центре катушки в области максимальной однородности магнитного поля. Для работы в едином для двух образцов масштабе полоса пропускания была настроена соответствующей сигналу от образца и от самой катушки и составила 10 КГц. Длительность импульсов 100 мкс была подобрана для охвата всей области сканирования 50 × 50 мм без потери чувствительности. Оцифровку проводили с помощью программного пакета обработки данных XwinNMR 1.0 с частотой дискретизации 4К. Расчет интегральной амплитуды спектров образцов проводили с помощью программы обработки томографических данных ImageJ с отсечением спектральной составляющей от катушки.

В режиме магнитно-резонансной томографии протонно-взвешенные изображения были получены с помощью импульсной последовательности спинового эха MSSE со следующими параметрами: толщина среза 5 мм, пространственное разрешение 0,9 мм/пиксель, область

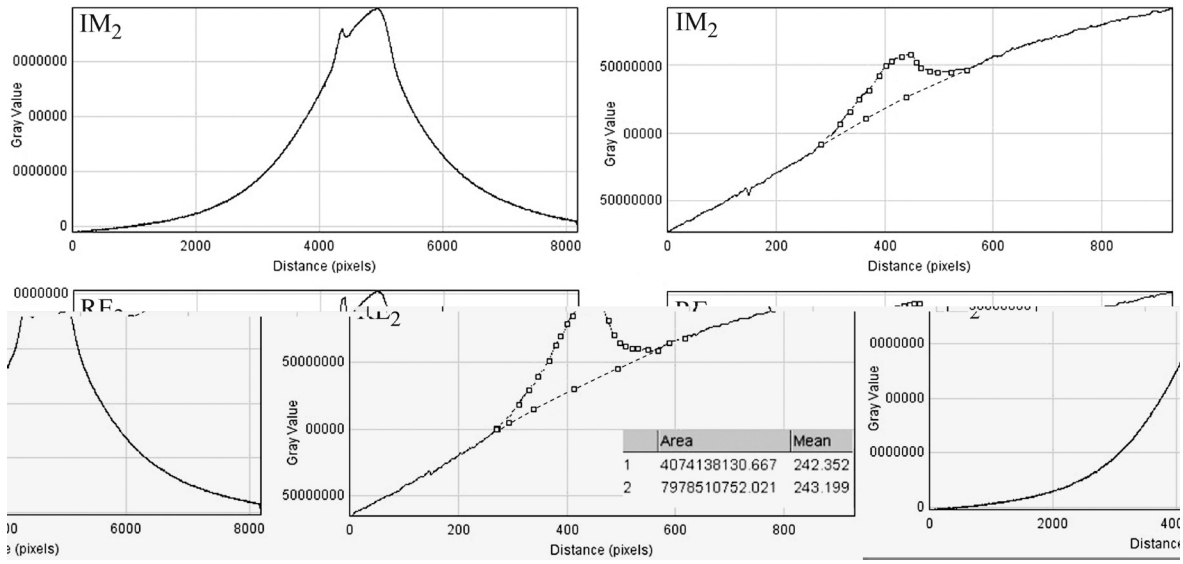

Рис. 2. Сравнительные ЯМР-спектры образцов раствора HDO (50%) (IM_2 – вверху) и дистиллированной H_2O (RE_2 – внизу).

сканирования 5 × 5 см, время T_R = 10 с и время T_E = 15 с. Большие времена T_R использовали для снижения степени насыщения и, соответственно, влияния на уровень сигнала процесса T_1-релаксации. Сканирование проводили для нескольких образцов одновременно, время сканирования составляло 40 мин. Расчет интенсивности ЯМР-сигнала производили с применением фильтра *smooth image* и выводом результатов в виде гистограммы.

В данной работе использовали приемно-передающую головную катушку с максимальной для использованного томографа однородностью поля в избранном для измерений рабочем объеме 3500 см^3.

Типичные результаты измерений представлены на рис. 2 и 3.

Во всех описанных экспериментах получен один и тот же результат: с точностью не хуже 5% для трех образцов раствора HDO (50%) отклонения относительной величины ЯМР-сигнала от значения 0,5 не зарегистрированы. Результат следует интерпретировать как указание на то, что сигнал ЯМР в жидкой воде производится скорее неспаренными протонами, нежели *орто*-молекулами H_2O. Высокая интенсивность сигнала свидетельствует о высокой концентрации этих протонов, происхождение которых остается не вполне понятным. Возможно, их проявление в ЯМР отражает процессы интенсивного протонного обмена, протекающие в жидкой воде с запредельными для ЯМР временами.

Авторы благодарны П.О. Капралову, В.И. Тихонову, А.А. Волкову и С.Д. Захарову за интерес к работе и помощь в подготовке эксперимента.

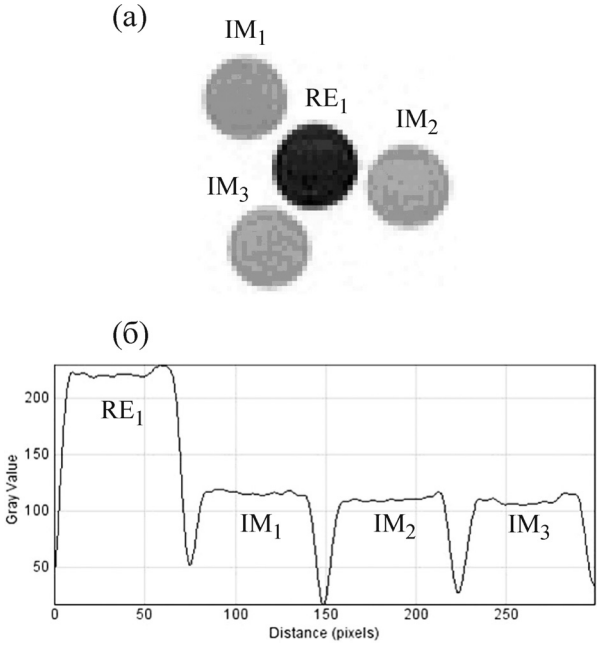

Рис. 3. Типичный пример исследования методом магнитно-резонансной томографии: (а) – инвертированные протонно-взвешенные изображения образцов, (б) – их оцифровка. RE1- дистиллированная вода, IM1, IM2, IM3 – раствор HDO (50%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ч. Таунс и А. Шавлов, *Радиоспектроскопия* (Изд-во ИЛ, М., 1959).
2. N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, Phys. Rev. **73** (7), 679 (1948).
3. Н. Д. Сергеева, В. Н. Торочешников и Н. М. Сергеев, Вестн. МГУ. Сер. химия **51** (2), 123 (2010).
4. А. А. Волков (мл.), П. О. Капралов, В. И. Тихонов и А. А. Волков, Изв. РАН. Сер. физ. **75** (12), 1781 (2011).

A Search for NMR Signal from Spin Isomers of Water in Mixture H_2O-D_2O

A.A. Volkov*, N.V. Anisimov*, V.N. Nikiforov*, Yu.A. Pirogov*, and A.S. Prokhorov**

**Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow, 119991 Russia*

***Prokhorov Institute of General Physics, Moscow, ul. Vavilova 38, Moscow, 119991 Russia*

With the aim to detect the existence of spin-isomeric molecules in water by NMR-tomograph the comparative measurement of NMR signal integral amplitude was performed from poor water and 50/50 water/heavy water mixture. Magnetic field was 0.5 Tl in tomographic and spectroscopic regimes. No spin-isomeric effect was registered taking into account that the error of measurements did not exceed 5%.

Key words: spin isomers of water, NMR