

Влияние сильного магнитного поля на адсорбцию газов

© С.И. Кривошеев,¹ Г.А. Шнеерсон,¹ В.В. Платонов,² В.Д. Селемир,² О.М. Таценко,²
А.В. Филиппов,² Е.А. Бычкова²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

² Российский федеральный ядерный центр —
Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
607187 Саров, Нижегородская область, Россия
e-mail: ksi.mgd@gmail.com

(Поступило в Редакцию 28 апреля 2015 г.)

Показано влияние сильных импульсных магнитных полей на процесс адсорбции газов на диэлектрические поверхности. Приведены описание методики эксперимента и его результаты, демонстрирующие существенное увеличение поверхностной концентрации адсорбированного вещества при воздействии импульсных магнитных полей с амплитудой индукции до 50 Т. Наблюдено увеличение времени жизни и стойкости адсорбированного слоя. Показано, что эффект магнитоиндуцированной сорбции проявляется и при взаимодействии паров йода с поверхностью диэлектриков.

Введение

Сильные магнитные поля находят широкое применение в различных областях физики, в ряде технологических процессов, известен ряд химических и биологических реакций, на которые влияет магнитное поле [1–6].

В ходе экспериментов, выполненных в СПбГПУ и РФЯЦ-ФНИИЭФ, впервые была обнаружена аномально высокая адсорбция газов в присутствии сильного импульсного магнитного поля. Предварительные результаты упомянутых экспериментов были доложены на ряде конференций (например, [7–9]). Настоящая работа является итоговой: в ней описаны исследования магнитоиндуцированной сорбции, рассмотрены возможные применения этого эффекта и высказаны предположения о химической природе этого вида адсорбции.

Эксперименты с азотом

В экспериментах исследовалась адсорбция газа на стенки диэлектрического сосуда 1 (рис. 1). Для каждого опыта использовался отдельный сосуд диаметром 18 мм. Система включала в себя также открытый стеклянный капилляр 2 диаметром 0.3 мм, внутри которого располагалась капля жидкости (индикатор). Ее положение фиксировалось с помощью шкалы 3. Эксперимент проводится следующим образом. Сосуд 1 размещался в полости магнита, создающего сильное импульсное магнитное поле. В исходном состоянии производилась откачка системы через клапан $g4$ при открытом клапане $g1$ и закрытых $g2$ и $g3$. Затем перекрывался клапан $g4$, и производился напуск газа через открытые клапаны $g2$ и $g3$ при атмосферном давлении. Эта процедура повторялась три раза. Перед разрядом система заполнялась исследуемым газом. Перед разрядом клапаны $g1$ и $g3$ были открыты, клапаны $g2$ и $g4$ закрыты, а индикатор находился в начальном положении. Импульсное магнитное поле создавалось путем разряда конденсаторной батареи.

После разряда отмечалось смещение индикатора внутрь системы на расстояние от 1 до 20 мм. При неизменном диаметре капилляра можно найти изменение объема газа ΔV и при неизменных давлении P и температуре T рассчитать изменение числа частиц в системе

$$N = (1/(kT)) P \cdot \Delta V. \quad (1)$$

Убыль числа частиц можно считать следствием осаждения их на стенках сосуда 1, площадь поверхности которого S много больше, чем у капилляра и других элементов системы. Зная S , можно рассчитать поверхностную концентрацию адсорбированных частиц $N' = N/S$. На рис. 2 показана зависимость числа частиц азота, осажденных на поверхности стеклянного сосуда после одного разряда, от амплитуды индукции. При втором и следующих экспериментах со сменой газа после каждого из них количество осажденных частиц уменьшается: имеет место эффект насыщения адсорбционной способности. Это позволяет ограничиться одним

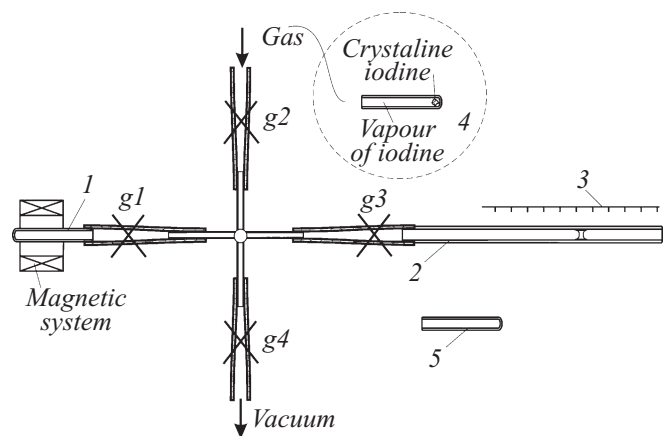


Рис. 1. Схема магнитно-газовой части установки.

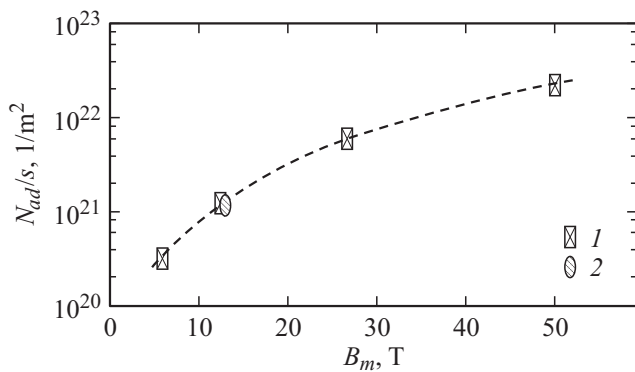


Рис. 2. Поверхностная плотность молекул химически чистого азота, адсорбированного на химическое стекло, в зависимости от индукции магнитного поля. 1 — быстрый режим, 2 — медленный режим.

разрядом при исследованиях влияния магнитного поля на адсорбционную способность материалов.

Опыты с азотом производились на двух установках: на одновитковом соленоиде (установка ГИТ-50/1.5 в СПбГПУ) и на спиральном соленоиде в РФЯЦ ВНИИЭФ. В обоих случаях индукция поля, создаваемого при разряде конденсаторной батареи на соленоид, изменялась по закону затухающей синусоиды $B = B_m \sin(2\pi t/T_{mf})e^{-t/\tau}$. На первой установке амплитуда индукции изменялась от 5 до 50 Т, на второй она составляла 12 Т. Полученные результаты приведены на рис. 2. Размеры сосудов и методика эксперимента были одинаковы в обоих случаях. Характерно резкое различие длительности импульса в этих опытах. На первой установке импульс длился несколько микросекунд ($T_{mf}/2 \sim 5-7 \mu s$, быстрый режим), а на второй его длительность была в десятки раз больше ($T_{mf}/2 \sim 100-200 \mu s$, медленный режим). Несмотря на это, плотность частиц, осевших на поверхности при одинаковой амплитуде индукции, не отличалась.

Есть основания исключить действие индуцированного электрического поля. Радиус колбочек с газом был в несколько раз меньше, чем радиус соленоида, поэтому азимутальную напряженность электрического поля на внутренней стенке колбы можно рассчитать по формуле

$$E_\phi = \frac{R}{2} \frac{dB}{dt}, \quad (2)$$

где R — внутренний радиус колбы. В опытах с наибольшей скоростью изменения индукции (около $2 \cdot 10^7$ Т/с) и при радиусе $R = 5$ мм напряженность имела значения порядка 1 кВ/см. Это поле слишком слабо, чтобы имели место ионизационные явления на границе при нормальном давлении газа, поэтому оно не может оказать существенного влияния на возможные реакции, приводящие к адсорбции газов. Результаты экспериментов дают основания предполагать, что на интенсивность адсорбции определяющее влияние оказывает амплитуда индукции, а не скорость ее изменения.

Характерна резкая зависимость поверхностной плотности частиц от индукции: при ее изменении в 10 раз (от 5 до 50 Т) поверхностная плотность возрастает приблизительно в 100 раз, т. е. в этом диапазоне изменения индукции плотность приблизительно пропорциональна ее квадрату. Данные, приведенные на рис. 2, с погрешностью менее 10% описываются эмпирической формулой

$$N' = 8.4 \cdot 10^{18} B^2, \quad (3)$$

где $N' = N_{ad}/s$.

Увеличение адсорбции под действием магнитного поля отмечено не только на стекле, но и на ряде других диэлектрических материалов. К их числу относятся полиэтилен, полиамид, капролон. Это открывает возможность создания препаратов, в которых для медицинских целей используется адсорбированный йод.

Эксперименты с парами йода

Увеличение адсорбционной способности полимерных материалов представляет интерес для разработки фильтров, использующихся для осаждения летучих радиоактивных изотопов йода и его органических соединений типа CH_3I , C_2H_5I , C_3H_7I . Эти соединения накапливаются в большом количестве в первом контуре ядерных реакторов [10] и представляют серьезную опасность для персонала АЭС. Для выделения радиойода используются методы, основанные на реакциях окисления металлов в высших степенях окисления [11]. При этом расходуются дорогостоящие материалы, такие как нитрат серебра. В качестве их замены возможно использование органических и полимерных соединений (аминосоединения, полисахариды, карбоксильные соединения и др.) с высокой реакционной способностью к йоду. Присоединение молекул йода происходит к донорным группировкам адсорбента по ненасыщенным двойным связям при замещении атомов водорода и при окислении окисосоединений с образованием связи C—I.

В медицинской практике йод используется в качестве радиоактивного препарата в брахитерапии и для модификации поверхности нового класса биосовместимых и/или циторедуктивных органических и неорганических полимерных материалов. Широко применяемые (главным образом, из-за низкой стоимости) полимерные материалы — поливинилхлорид (ПВХ), полипропилен, полиуретан, поликарбонат и т. д. — имеют неудовлетворительную тромборезистентность и циторедуктивность. Для улучшения этих характеристик на поверхность полимеров наносятся специальные химические соединения (йод, гепарин, фторуглеродные, наноуглеродные и др. гидрофильные покрытия). Устойчивость покрытий определяется глубиной диффузии ионов в сорбент и образованием устойчивых химических связей. Используются различные методы активации поверхности сорбентов, такие как ультрафиолетовое, радиационное, СВЧ-облучение, плазмохимическая обработка и т. д. Высокоэнергетическое воздействие, характерное для этих

методов, может приводить к образованию нежелательных структурных дефектов. Энергия магнитного поля существенно меньше характерной энергии активации для полимеров, поэтому его использование не приводит к разрушению химических связей, но может модифицировать структуру осаждаемого адсорбата, изменять скорость диффузии и образования химических связей.

Адсорбция йода на полимерной пленке осуществлялась на установке, показанной на рис. 1. При работе с йодом установка модифицировалась. Вместо измерительно-индикаторной системы устанавливалась контрольная колба 5, а вместо системы подачи газа подключалась колба 4 с кристаллическим йодом.

В рабочий объем „магнитной“ колбы 1 и контрольной колбы 2 вводились в качестве исследуемых поверхностей куски полиэтиленовой пленки или ячейки для выращивания клеточных структур из поликарбоната и полистирола. Производилась откачка системы при закрытом клапане g_2 и открытых клапанах g_1 и g_3 . Затем клапан g_4 закрывался и производился напуск паров йода в систему. Насыщенные пары формировались путем возгонки кристаллического йода при температуре около 100°C . После установки термодинамического равновесия (примерно 20–25 min) объем с парами йода изолировался от вакуумного канала и происходила откачка газа из рабочего объема. Процедура напуск–откачка паров проводилась 3 раза. После последнего цикла перетекания паров рабочий объем с исследуемой поверхностью 1 и объем с контрольной поверхностью 5 изолировался от окружающего пространства и колба 1 подвергалась воздействию магнитного поля.

Поверхностная концентрация адсорбированного йода определялась путем измерения интенсивности излучения радиоактивного изотопа йода. В экспериментах использовались образцы трех типов: один без йода (исходный), второй с йодом, адсорбированным без магнитного поля, третий с йодом, адсорбированным в магнитном поле. Все образцы представляли собой одинаковые кусочки полиэтиленовой пленки площадью около 1 cm^2 , помещенные в стандартные закрывающиеся полиэтиленовые пакеты. Адсорбция паров йода осуществлялась по описанной выше методике в поле с индукцией 25 Т. Исследования поверхности образцов с использованием атомно-силового микроскопа показало существенное изменение в рельефе поверхности образца, активированного магнитным полем [12]. Для анализа состояния образцов использовался метод нейтронной активации. Образцы облучались потоком тепловых нейтронов на импульсном реакторе ВИР-2М. Доза облучения составляла $3 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}$. В результате облучения йода нейтронами образуется короткоживущий радиоактивный изотоп йод-128, который переходит в стабильный изотоп ксенон-128. При этом имеет место гамма-излучение с энергией 443 keV, которое регистрируется гамма-спектрометром. Измерения гамма-излучения йода-128 начинались через 30 min после облучения и проводились на гамма-спектрометре с детектором типа GC4019

Таблица 1. Результаты измерений интенсивности излучения

Образец	Площадь фотопика с $E_\gamma = 442.9\text{ keV}$, pulses/s	Относительные значения интенсивности излучения
Исходный	1.09	0.134
$B = 0$	0.77	0.095
$B_{\text{max}} = 25\text{ T}$	8.14	1

Таблица 2. Процент выживших клеток через 7 дней после модификации поверхности полистирола парами йода

Полистирол + пары йода	Процент выживших клеток среднее \pm стандартное отклонение ($n = 6$)
Контрольный	23.3 ± 2.7
„Магнитный“	64.1 ± 2.0

фирмы Canberra. Во время измерений образцы одинаковым образом располагались в центре торца криостата детектора.

Характеристикой интенсивности излучения является площадь фотопика, соответствующего энергии 443 keV. В ходе измерений вводилась поправка, учитывающая распад на время измерения.

Результаты измерений интенсивности излучения образцов, извлеченных из пакетов, приведены в табл. 1.

По результатам измерений можно сравнить интенсивность гамма-излучения от исследуемых образцов. Активность исходного образца можно объяснить наличием некоторого количества йода в полиэтилене. По порядку величины она близка к активности образца с йодом, не подвергавшегося воздействию поля. Они отличаются примерно на 30%, что можно объяснить погрешностями эксперимента. Вместе с тем оба этих значения существенно меньше, чем у образца с йодом, адсорбированным в сильном магнитном поле. По данным табл. 2 можно оценить отношение концентраций атомов йода в опытах по адсорбции с полем N_B и при его отсутствии N_0

$$N_B/N_0 = (1 - 0.13)/0.095 = 9.2.$$

В опытах с магнитным полем оценочное значение числа гамма-квантов, определяемое по площади фотопика, составляло $N \approx 4 \cdot 10^6$. Исходя из этого можно оценить поверхностную концентрацию йода по формуле

$$n'_j = \frac{N}{N_n \cdot S \sigma} \approx 10^{15}\text{ cm}^{-2}. \quad (4)$$

В этой формуле $N_n = 3 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ — доза нейтронного облучения, $S = 2\text{ cm}^2$ — двухсторонняя площадь образцов, $\sigma = 6.2 \cdot 10^{-24}\text{ cm}^2$ — сечение реакции, приводящей к образованию изотопа йода 128.

Как было отмечено, полимеры с адсорбированным йодом могут иметь медицинские применения. С этой точки зрения представляет интерес сравнение биологической активности препаратов с йодом, адсорбированным в магнитном поле, и при его отсутствии.

Сравнение степени модификации обработанных йодом полимерных пленок осуществлялось по способности подавлять активность вируса везикулярного стоматита (VSV). Концентрат вируса VSV наносили на обработанную йодом поверхность пленок. После инкубации в течение 30 min при комнатной температуре раствор с вирусом переносили в планшет с клеточной культурой клеток Т-98 (астроглиальные клетки человека) и инкубировали 24 h в CO₂ — инкубаторе (5% CO₂) при 37°C. Через 24 h срезы с клеток удалялись, и клетки в ячейках прокрашивали раствором красителя генцианвиолет (15 min при комнатной температуре); затем краситель удаляли, клетки отливали от остатков красителя, высушивали и определяли оптическую плотность во всех ячейках при 595 nm, однозначно определяющую процент выживших клеток. Процент выживших клеток являлся показателем противовирусной активности модифицированной поверхности полимерных пленок. В табл. 2 представлены результаты по антивирусной активности образцов, хранившихся 7 дней после магнитного воздействия.

Эксперименты показали существенное увеличение периода сохранения противовирусной активности полимерных пленок, подвергшихся магнитному воздействию, по сравнению с контрольными образцами. Она достоверно наблюдалась через 20 дней хранения обработанных образцов в открытой атмосфере, тогда как контрольные становились неактивными через 7–10 дней.

О возможном механизме влияния магнитного поля на химическую адсорбцию

Проведенные опыты показывают, что импульсное магнитное поле способствует повышению эффективности адсорбции йода на полимерных пленках и образованию мелкозернистой структуры. Обработка йодом полимерных материалов в магнитном поле существенно увеличивает длительность противовирусной активности медицинских изделий из полимеров и позволяет формировать на их поверхности биосовместимые покрытия. Уменьшение десорбции йода с поверхности полимера и сохранение противовирусной активности указывает на формирование устойчивых связей, характерных для химической адсорбции.

На этой стадии исследований мы можем лишь высказать некоторые соображения о природе магнитоиндуцированной сорбции.

Эффективность адсорбции зависит от величины барьерных свойств полимера, его полярности, упорядоченности надмолекулярной структуры, наличия концевых функциональных групп и химической активности паров йода.

Для инициации химических реакций энергия возбуждения молекулы йода должна быть больше порога диссоциации, который составляет $\approx 149 \text{ kJ/mol}$ ($\sim 10^4 \text{ K}$), что значительно превышает энергию магнитного зеемановского возбуждения. В поле 50 Т она достигает всего $\approx 250 \text{ K}$. Поэтому непосредственно магнитное поле повлиять на энергетический баланс рассматриваемых химических реакции не в состоянии, но оно может изменить кинетику реакции. Зельдовичем, Бучаченко и Франкевичем [13] отмечено, что индукция магнитного поля, которое „способно существенно влиять на равновесную ориентацию спинов и атомов“, должна удовлетворять условию $B > B_1 = kT/\mu$, где μ — магнитный момент электрона или атома. По оценке авторов [13,14] для нормальной температуры $B_1 = 500 \text{ T}$. Поэтому более слабое поле не может быть катализатором химических реакций в газе и на поверхности твердого тела.

Вместе с тем известно, что в адиабатических химических реакциях разрешены только те, в которых полный суммарный спин сохраняется. Другими словами, все химические реакции являются спин-селективными. Влияние магнитного поля может проявляться в том, что оно снимает запрет по спину. Роль этого неравновесного фактора рассмотрена в обзорах [13,14]. В них теоретически обоснована и подтверждена примерами экспериментов упомянутая возможность влияния магнитного поля на химические реакции. К наиболее простым относят реакции с участием радикальных пар в синглетном или триплетном состояниях. К реакциям второго уровня относится спиновая конверсия пар под воздействием микроволнового излучения. Третий уровень — каталитические реакции, идущие в присутствии парамагнитной частицы, которая выступает в роли спинового катализатора. Влияние магнитного поля на скорость каталитического гидрирования и окисления в присутствии коллоидного палладия было продемонстрировано в работах [2–4]. Число известных химических и биологических реакций, на которые влияет магнитное поле, постоянно растет.

Вследствие отмеченного выше воздействия поля на спин есть основания ожидать влияния поля на интенсивность химических реакций, проходящих на границе твердого тела и газа. Итогом такого взаимодействия может быть повышенная химическая адсорбция газа. Выяснение природы обнаруженных эффектов требует дополнительного изучения.

Заключение

Эффект увеличения сорбционной способности в сильном магнитном поле подтвержден экспериментами с различными газами и различными диэлектрическими материалами. На примере азота показано, что поверхностная концентрация молекул газа может достигать значений порядка 10^{18} cm^{-2} и возрастает пропорционально квадрату индукции. Для практики может иметь большое значение магнитоиндуцированная адсорбция

радиоактивных изотопов йода, которые в большом количестве накапливаются в первом контуре ядерного реактора и представляют большую опасность для персонала. В медицине рассматриваемый эффект открывает возможность создания биосовместимых полимерных материалов, обогащенных йодом, и создания препаратов с радиоактивными изотопами йода для брахитерапии. Оценочное значение поверхностной концентрации йода в экспериментах с образцами из полиэтилена составляет 10^{15} cm^{-2} . Механизм аномальной адсорбции в сильном поле требует дополнительного изучения, однако есть основания предполагать, что в его основе лежат специфические спин-селективные химические реакции, подверженные влиянию сильных магнитных полей.

Авторы признательны доктору физ.-мат. наук Н.Д. Потехиной и доктору физ.-мат. наук, профессору Н.Р. Галлу за полезное обсуждение работы.

Список литературы

- [1] Steiner U.E., Gilch P. High Magnetic Fields. Science and Technology. Ed. F. Herlach, N. Miura. World Scientific. New Jersey, London, Singapore, Hong Kong, Taipei. 2003. Vol. 2. P. 219–244.
- [2] Украинцев В.Б., Мацура В.А., Потехин В.В. и др. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 8. С. 1329–1332.
- [3] Shiga M., Wada H., Mitsuda A. et al. // Physica B, 2001. Vol. 294–295. P. 262–266.
- [4] Khokhryakov K.A., Matsura V.A., Potekhin V.V. et al. // 7th international Symposium on Research in High Magnetic Fields, Toulouse, France, 2003. P. 121.
- [5] Сухарев Ю.И., Крупнова Т.Г., Апаликова И.Ю. и др. // Известия Челябинского НЦ УрО РАН. 2005. № 2. С. 73–77.
- [6] Левин М.Н., Татаринцев А.В., Косцова О.А., Косцов А.М. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 10. С. 85–87.
- [7] Proc. of 9th Intern. Conf. On Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics. Sarov, Pussia, July 7–14, 2002. V.D. Selemir, L.N. Plyashkevich (Eds). Sarov: VNIIEF. 2004. 891 p.
- [8] Krivosheev S.I., Selemir V.D., Shneerson G.A. et al. // IET European Conference on European Pulsed Power 2009. Geneva, Switzerland 21–25 September 2009. Printed by Curran Associates Inc. 2010. P. 184–188.
- [9] Krivosheev S.I., Platonov V.V., Selemir V.D. et al. // Proceedings of the Thirteenth International Megagauss Conference, Guzhou, China, 2011. P. 177–183.
- [10] Radioiodine Removal in Nuclear Facilities Methods and Techniques for Methods and Techniques for Normal and Emergency Situations // IAEA Tech. Rep. Ser. № 201. 1980. 98 p.
- [11] Kabayashi Y., Kondo Y., Hirose Y. et al. // Proc. 21st DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conf. USA, February 9–16, 1991. Vol. 2. P. 594–803.
- [12] Selemir V.D., Tatsenko O.M., Platonov V.V. et al. // IEEE Transactions on Plasma Science. Vol. 43. N 2. 1 Feb. 2015. Article number 7005511. P. 688–691.
- [13] Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.М. // УФН. 1988. Т. 155. № 1. С. 3–45.
- [14] Бучаченко А.Л., Салихов К.М., Молин Ю.Н., Сагдеев Р.З. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.