

На правах рукописи

ХАХАЛИН АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**Влияние низкоинтенсивного электромагнитного поля
на водные кластеры в присутствии ионов**

Специальность 03.00.16 – экология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2006 г.

Работа выполнена в Центре гидрофизических исследований физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент
Королев Анатолий Федорович

Научный консультант: кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Теплухин Александр Валентинович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Лобышев Валентин Иванович

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Захаров Станислав Дмитриевич

Ведущая организация: Институт радиотехники и электроники РАН

Защита состоится «21» декабря 2006 г. в ___:___ часов на заседании диссертационного совета К 501.001.08 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, г. Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д.1, стр.2, ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале научной библиотеки им. А.М. Горького МГУ им. М.В. Ломоносова (физический факультет).

Автореферат разослан «___» _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета К 501.001.08
кандидат физико-математических наук, доцент

Г.Б. Хомутов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. На сегодняшний день существует большое количество экспериментальных данных, свидетельствующих о влиянии низкоинтенсивного электромагнитного излучения (ЭМИ) на различные биологические процессы в живых организмах (Гордон, 1966; Соловьев, 1967; Толгская, Гордон, 1971; Тягин, 1971; Сердюк, 1977; Jungerman, Rosenblum, 1980; Кузин, Каушанский, 1981; Бондаренко, Гак, 1984; Казначеев, Михайлова, 1985; Омори, 1987; Белишева, Попов, 1995; Мартынюк, 1995; Донченко, Кабанов и др., 1996; Отурина, 1997; Шогенов, 1999; Гапеев, Чемерис, 2000; Гольдман, 2002; Барышев, 2003; Фельдман, 2003; Хорсева, 2004; Рощина, 2004; Павлова, 2004; Ерохин, Кремцова, Бурлакова, 2005).

При взаимодействии низкоинтенсивного электромагнитного излучения (плотность потока мощности менее 10 мВт/см^2) с биологическими объектами интегральный нагрев не превышает $0,1$ градуса. Поэтому эффект от него не связан ни с термическим, ни с радиационным разрушением ткани (Девятков, 1981).

Существующие в настоящее время экологические нормативы для радиопередающей аппаратуры, электроаппаратуры и т.д. (СанПиН 2.1.8/2.2.4.1383-03; СанПиН 2.1.8/2.2.4.1190-03; МГСН 2-03-97) разработаны без учета биологических эффектов от слабых электромагнитных полей (ЭМП). Разрабатываемые новые безопасные для человека критерии применимости низкоинтенсивных ЭМП различных диапазонов частот и мощностей, основаны на экспериментальных данных. Они не имеют точного теоретического обоснования получаемых границ безопасного воздействия на человека внешнего низкоинтенсивного ЭМП. Одной из главных причин, осложняющих их разработку, является отсутствие общепринятого теоретического обоснования механизма воздействия низкоинтенсивных ЭМИ на биологические объекты.

В связи с отсутствием у живых организмов специальных рецепторов к миллиметровому излучению (ММ) (Голант, 1989; Девятков, Голант, Бецкий, 1991; Бецкий, 1992), можно предположить высокую роль воды в механизме воздействия низкоинтенсивного ЭМИ на живые организмы. В пользу этого предположения свидетельствуют биологические эффекты от помещения живой материи в предварительно облученную воду (Гапачка, Королев и др., 1994; Новиков, Кувичкин, Фесенко, 1999).

Одно из возможных объяснений феномена воздействия низкоинтенсивного ММ-излучения на биологические объекты дано Фрëлихом (Frölich, 1983). Согласно его теории, оно приводит к переходу когерентных дипольных возбуждений в биологических системах из метастабильного состояния в основное состояние. В результате возникает большое множество молекул воды с согласованным направлением векторов дипольных моментов, являющееся частным случаем когерентного состояния многочастичной системы. Это может приводить к структурным изменениям в водных системах, что способно оказать существенное влияние на динамику находящихся в них макромолекул (Соловей, 2006).

Учитывая небольшую глубину поглощения ММ-излучения в водных средах (~1 мм), представляется целесообразным построение теоретических моделей их взаимодействия с низкоинтенсивными ЭМП на микроскопическом уровне в присутствии биологически важных ионов. Важную роль в объяснении свойств воды играет динамика структуры непрерывной сетки из ее водородных связей. В настоящее время имеется большое количество экспериментальных данных, доказывающих существование устойчивых кластеров молекул воды при различных условиях (Holland P.M., Castleman A., 1980; Berneche S., Roux B., 2001).

В настоящее время отсутствуют экспериментальные методики, позволяющие проводить исследования мгновенной структуры сеток из водородных связей в жидкости. Подобные исследования можно проводить только методами численного моделирования. Однако существующие методы их исследования с помощью матриц смежности или таблиц донорно-акцепторных водородных связей (Маленков Г.Г., Теплухин А.В., Полтев В.И, 1989), с помощью теории графов (F. Harary, 1969) или подсчета количества структур сеток из водородных связей заранее известного типа не учитывают все возможные вариации этих структур в водном кластере с ионом и сложны в интерпретации получаемых ими результатов.

Важность понимания механизма воздействия низкоинтенсивного электромагнитного поля на живые организмы обусловила актуальность проблемы исследования и ее особую значимость для повышения эффективности и безопасности регуляции процессов жизнедеятельности биологических объектов, а также разработки критериев безопасного воздействия на них электромагнитного излучения.

Высокая актуальность и недостаточная научная разработанная проблемы определили цель и задачи диссертационной работы.

Цель исследования заключается в теоретическом изучении воздействия низкоинтенсивного электромагнитного излучения на водные кластеры в присутствии ионов.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие задачи:

1. Систематизировать работы в области воздействия внешнего низкоинтенсивного электромагнитного излучения на водные среды.
2. Разработать модель водного кластера с ионом.
3. Создать методику анализа структуры сетки из водородных связей в водном кластере.
4. Выявить изменения в водном кластере с ионом под воздействием низкоинтенсивного электромагнитного излучения.
5. Определить условия, при которых внешнее низкоинтенсивное электрическое поле приводит к изменениям в водных кластерах в присутствии ионов.

Основная гипотеза исследования: низкоинтенсивное электромагнитное излучение способно изменить положение молекул воды в водных кластерах в присутствии ионов.

Объектами исследования являлись кластеры с ионом Na^+ или K^+ в окружении различного количества молекул воды.

Предметом исследования является процесс воздействия низкоинтенсивного электромагнитного излучения на водные кластеры в присутствии ионов.

Теоретическую и методическую основу диссертации составили труды отечественных и зарубежных ученых по воздействию низкоинтенсивного электромагнитного излучения на водные среды, их моделирования, метод Монте-Карло, метод математического моделирования гидратных кластеров с одним ионом, а также разработанная автором методика анализа структуры сетки из водородных связей, образованных молекулами воды в кластере.

Научная новизна исследования заключается в том, что в диссертации:

1. Впервые создана методика анализа структуры сетки из водородных связей в кластере, состоящем из иона в окружении произвольного количества молекул воды, учитывающая все ее возможные вариации, за исключением хиральных конфигураций.
2. Выявлены часто реализуемые при температурах 1 и 300 К типы структур сеток из водородных связей в водном кластере с ионом Na^+ или K^+ в присутствии 8 молекул воды.
3. Показано, что среди конфигураций водных кластеров с ионом, соответствующих наиболее часто встречающимся типам структур сеток водородных связей, отсутствуют конфигурации с наименьшей потенциальной энергией.
4. Впервые определены конфигурации кластеров с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды при температуре 300 К, в которых происходят достоверные изменения координат у одной из молекул воды под воздействием электрического поля следующих напряженностей: 112,21 В/м (6,6 мВт/см²); 237,79 В/м (30 мВт/см²);
5. Установлено, что электрическая компонента электромагнитного поля приводит к изменению очередности появления равновесных при температуре 300 К конфигураций водных кластеров в присутствии ионов, без изменения весовых коэффициентов, соответствующих их типам структур сеток из водородных связей.
6. Водные кластеры с ионом, обладающие симметрией расположения молекул воды в первой координационной сфере в трех взаимоперпендикулярных плоскостях, подвержены воздействию низкоинтенсивного электрического поля.

Теоретическая значимость.

В работе доказана принципиальная возможность низкоинтенсивного электрического поля приводить к изменениям в водных кластерах. Разработана методика анализа структуры сетки из водородных связей, позволившая провести классификацию всех ее геометрических разновидностей, за исключением эффекта хиральности, у равновесных конфигураций при температурах 1 и 300 К кластера с ионом Na^+ или K^+ в окружении раз-

личного количества молекул воды. Она открывает новые возможности для статического и динамического исследований структуры сеток из водородных связей водных кластеров в присутствии ионов.

Практическая значимость.

Результаты данной работы могут оказать практическую пользу для исследований по изучению влияния на биологические объекты низкоинтенсивных электромагнитных полей. В частности, результаты выполненной работы могут быть использованы при создании моделей взаимодействия биологических объектов с низкоинтенсивным электромагнитным излучением, по которым можно было бы определить критерии их безопасного применения. Большой практической ценностью обладает разработанный подход к исследованию состояния гидратных кластеров, главным компонентом которого является методика анализа структуры сеток из водородных связей, входящих в их состав молекул воды. Полученные с ее помощью вероятные типы структур сеток из водородных связей кластера с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды, а также его переходные конфигурации могут быть полезны для исследования механизмов воздействия низкоинтенсивных физических полей на водные среды.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В кластере с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды при температуре 1 К часто реализуются конфигурации с 17 ± 1 (в случае иона Na^+) и 14 ± 2 (в случае иона K^+) различными типами сеток из водородных связей.
2. При температуре 300 К в кластере с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды часто реализуются конфигурации с 23 ± 1 (в случае иона Na^+) и 24 ± 1 (в случае иона K^+) различными типами сеток из водородных связей.
3. Часто встречающиеся типы структур сеток водородных связей в кластере с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды при температурах 1 и 300 К соответствуют его равновесным конфигурациям, не обладающим минимальной потенциальной энергией.
4. Воздействие электрической компоненты низкоинтенсивного электромагнитного поля приводит к изменению очередности появления равновесных при температуре 300 К конфигураций водных кластеров в присутствии ионов без изменения весовых коэффициентов, соответствующих их типам структур сеток из водородных связей.
5. Водные кластеры с ионом, обладающие симметрией расположения молекул воды в первой координационной сфере в трех взаимно перпендикулярных плоскостях, проходящих через одну молекулу воды и ион, восприимчивы к воздействию низкоинтенсивного электрического поля.

Апробация результатов исследования. Основные положения и выводы диссертационной работы прошли апробацию в следующих формах:

- в докладе на VIII Всероссийской школе-семинаре “Физика и применение микроволн”, проходившей 26-30 мая 2001 г.;

- в докладе на 13 Российском Симпозиуме с Международным участием “Миллиметровые волны в медицине и биологии”, проходившем 1-3 декабря 2003 г.;
- в докладе на III Съезде биофизиков России, проходившем 24-29 июня 2004 г.;
- в докладе на II Евразийском конгрессе по медицинской физике и инженерии “Медицинская физика – 2005”, проходившем 21-24 июня 2005 г.

Диссертация обсуждена в Центре гидрофизических исследований физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и рекомендована к защите.

Личный вклад соискателя. Построение численной модели кластеров с ионом Na^+ или K^+ в окружении молекул воды и получение выборок их равновесных конфигураций при 300 и 1 К осуществлялось полностью на написанном автором программном комплексе. Результаты расчетов были обработаны с помощью разработанной соискателем методики анализа структуры из сеток из водородных связей водного кластера с ионом, реализованной с помощью созданной им программы.

Все результаты диссертации, касающиеся экспериментов по воздействию низкоинтенсивного миллиметрового излучения на высшие растения, получены автором в соавторстве при непосредственном его участии. Их анализ и интерпретация проведены им лично.

В печатных работах, написанных в соавторстве, диссертанту принадлежит участие в постановке задачи, определении методов ее решения, разработке адекватного ей инструментария, проведении экспериментов и интерпретации их результатов.

Публикации по теме исследования. Содержание диссертационной работы изложено в 8 печатных работах, включая 4 тезисов, 4 статьи, в том числе 2 в отечественных (1 в рецензируемом журнале), а также в 2 зарубежных журналах.

Структура и объем диссертационной работы. Поставленная цель и задачи исследования определили структуру диссертационной работы. Она состоит из введения, 3-х глав, заключения, библиографического списка использованной литературы. В диссертации 140 страниц машинописного текста, 49 рисунков, 19 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 162 источника, в этом числе 32 иностранных источника.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность темы исследования, связанная с высокой важностью понимания механизмов воздействия низкоинтенсивных электромагнитных полей на биологические объекты. Здесь определяются объект, предмет, цель и задачи кандидатской работы, освещаются теоретические и методологические основы; определяется научная новизна, теоретическая значимость и практическая ценность исследования; формулируются положения, выносимые на защиту.

Первая глава “Взаимодействие водных сред с низкоинтенсивными электромагнитными полями” состоит из трех параграфов и посвящена систематизации инфор-

мации по воздействию низкоинтенсивного электромагнитного излучения на биологические объекты и водные растворы, а также физико-химическим свойствам воды.

В первом параграфе “Эффекты воздействия низкоинтенсивных электромагнитных полей на биообъекты” систематизирована информация по воздействию низкоинтенсивного электромагнитного излучения на живые организмы.

Ретроспективный анализ действия низкоинтенсивного ЭМП на живые организмы (Бродовская, Королев, Нелюбина, 1973; Дружинин, Сазонов, Ягодинский, 1974; Achkashova, Ryatkin, Bryzgunova et al., 1978; Ягодинский, 1981; Шарова, 1987; Дубров, 1990; Темурьянц, Владимирский, Тишкин, 1992; Петричук, Гайтинова, Шищенко, Нарциссов, 1992; Григорьев, Степанов, 1998; Пичугин, Ахматова, Падалка, Супруненко, 2002; Томашевская, Думанский, 2002; Зуев, Иванов, Галкин, 2002; Чуян, Темурьянц, Московчук и др., 2003; Бурлакова, Конрадов, Мальцева, 2003) выявил следующие закономерности: при увеличении (уменьшении) интенсивности воздействия от “экологического фона” наблюдается своеобразная зависимость “доза – эффект”, которая может быть сопоставлена с лекарственным или ионизирующим воздействием. Исходя из существующих результатов различных экспериментальных работ, в том числе, проведенных автором на высших растениях (Хахалин, Морозов, Королев и др., 2001, 2002, 2003, 2004), было показано, что низкоинтенсивное электромагнитное поле влияет на жизнедеятельность биологических объектов. Одной из общепринятых причин этого являются изменения физико-химических свойств внутриклеточной и(или) внеклеточной водной среды.

Во втором параграфе “Особенности воздействия низкоинтенсивных электромагнитных полей на водные растворы” анализируются эффекты поглощения низкоинтенсивного электромагнитного излучения с водой.

Установлено, что однозначный механизм поглощения низкоинтенсивных ЭМП с водными растворами в настоящий момент отсутствует. Среди наиболее вероятных подходов к объяснению этого эффекта можно выделить следующие: 1) влияние магнитной компоненты электромагнитного поля на растворенные в водной среде молекулы кислорода, а также на кольцевые структуры из молекул воды; 2) влияние электрической компоненты электромагнитного поля на вращения молекул воды вокруг собственных осей и другой частицы. В биологических растворах у молекул воды вероятность упорядоченного движения по полю значительно уменьшается за счет сильного влияния макромолекул и высокой концентрации других примесных частиц. У молекул воды, находящихся в процессе постоянного теплового движения, все время изменяется потенциал внутреннего вращения. При определенных условиях для некоторых молекул воды он может быть близким нулевому значению. В эти моменты электрическая компонента низкоинтенсивного электромагнитного поля способна повлиять на них.

В третьем параграфе “Физико-химические свойства воды” систематизирована информация о роли водородных связей в физических свойствах воды и при ее взаимодействии с другими веществами.

Выявлена важная роль водородных связей в объяснении аномальных свойств воды и ее термодинамических состояний. Наличие “тройной точки” воды, скачков плотности и теплоемкости при плавлении льда, 11 структурных модификаций льда, необычной степени уменьшения объема при увеличении давления, высокого коэффициента поверхностного натяжения, а также существование переохлажденной воды и др. ее особенностей характеризуют высокую роль структурных изменений сетки из водородных связей в объяснении термодинамических состояний водных сред. Водородная связь обладает большой гибкостью, образуя в воде непрерывную сетку из водородных связей между молекулами H_2O .

Вода, являясь сильным растворителем, способна, разрывая свои водородные связи, присоединять молекулы или частицы молекул других веществ. Примесные частицы способны либо увеличивать подвижность окружающих их молекул воды (отрицательная гидратация), либо уменьшать ее (положительная гидратация). За счет Ван-дер-Ваальсовых сил молекулы воды способны взаимодействовать не только с молекулами и ионами, которые они непосредственно окружают (ближняя гидратация), но и с теми частицами, расположенными на расстоянии нескольких координационных сфер от них (дальняя гидратация). Следствием этого является способность примесных частиц влиять на динамику водородных связей не только ближних молекул воды, но и молекул H_2O , не входящих в их первую координационную сферу.

Вторая глава “Метод численного моделирования содержащих ион водных кластеров при воздействии внешнего электрического поля” состоит из трех параграфов и посвящена описанию объекта численного эксперимента, существующих методов численного моделирования водных систем, метода математического моделирования гидратных кластеров с одним ионом Na^+ или K^+ , а также изменений в них под воздействием внешнего электрического поля. Предложена и описана оригинальная методика анализа структуры сетки из водородных связей в водном кластере с ионом.

В первом параграфе “**Модель водного кластера с одним центральным ионом**” описана численная модель водного кластера, состоящего из иона Na^+ или K^+ в окружении молекул воды.

Для численного моделирования водных кластеров использовалась жесткая модель воды с длиной связи $OH - 0,98 \text{ \AA}$ и тетраэдрическим углом HOH (град.) – 109,52 (Бушуев, 1990). Для расчетов межмолекулярных взаимодействий молекул воды друг с другом и с катионом Na^+ или K^+ использовались атом-атомные потенциальные функции, специально подобранных для таких систем (Poltev, Grokhlina, Malenkov, 1984; Teplukhin, Malenkov, Poltev, 1998). Для этого применялся генератор случайных чисел двойной точности “Ran2” из работы (Vetterling, Flannery, Teukolsky, 1992), показывавший на 10000 выборке среднее число 0,498 при среднеквадратичном отклонении 0,083. Данный размер выборки определялся на основании оптимального использования доступных вычислительных мощностей.

Для учета эффекта испарения молекул воды из кластера в процессе расчетов использовался метод ближайшего образа с периодическими граничными условиями (сторона кубической ячейки составляла 40 Å). Энергетические и структурные характеристики водных оболочек ионов рассчитывали по статистически значимой выборке молекулярных конфигураций, образующих канонический ансамбль Гиббса (не менее 10^7 вариантов на каждую молекулу воды).

Под структурной характеристикой сетки из водородных связей подразумевается набор водородо-связанных геометрических фигур. Каждая из них является связанным ориентированным (ребро направлено от кислорода, являющегося донором протона к кислороду – акцептору) графом, вершинами которого являются атомы кислорода, а ребрами – водородные связи между молекулами воды. Водородная связь в кластерах определялась на основании геометрического критерия (Poltev, Grokhlina, Malenkov, 1984).

Моделирование процесса гидратации осуществлялось посредством генерирования равновесных при температурах 1 и 300 К конфигураций из молекул воды, взаимодействующих друг с другом и с гидратируемым ионом Na^+ или K^+ . Их получение производилось методом Монте-Карло (Metropolis et al., 1953). Из последовательно получаемых равновесных конфигураций с шагом 1000 формировалась 10000 выборка. Радиус первой координационной сферы для иона K^+ принимался равным 3,68 Å, а для иона Na^+ – 3,19 Å.

Амплитуда смещения каждой молекулы воды задавалась следующим выражением: $\Delta = (2 \cdot \text{Random} - 1) \cdot \sqrt{T}$, где *Random* – это случайное число, принадлежащее интервалу [-1; 1], а T – температура. При T=300 К максимально возможная амплитуда смещения составляла 0,86 Å.

Во втором параграфе “Методика анализа структуры сеток из водородных связей” описывается оригинальный способ анализа структурных характеристик водного кластера с ионом.

Анализ структуры из сетки водородных связей конфигурации водного кластера с ионом осуществляется по следующим признакам: 1) количество молекул воды, входящих в первую координационную сферу иона; 2) количество водородо-связанных фигур из молекул воды (сюда же входят не связанные водородными связями “одиночные” молекулы воды); 3) набор количеств молекул воды в каждой водородо-связанной фигуре (набор количеств вершин графов); 4) набор количеств водородных связей в каждой водородо-связанной фигуре (набор количеств ребер графов); 5) наборы количеств образованных каждой молекулой воды в водородо-связанной фигуре водородных связей (наборы степеней вершин графов). В случае отсутствия различий во всех вышеперечисленных характеристиках у двух структур из сеток водородных связей считалось, что они принадлежат одному типу структуры сетки из водородных связей.

Данная методика позволяет определить точное соответствие каждой молекуле воды из сравниваемого кластера аналогичной молекуле в эталонном кластере. Она не позволяет учесть только хиральность водородо-связанных фигур из молекул воды.

Количественной характеристикой типа структуры из сеток водородных связей служил весовой коэффициент, представляющий собой процентную долю в 10000 выборке принадлежащих ему таких структур (например, если в выборке присутствует 100 конфигураций с одинаковой структурой из сеток водородных связей, то их типу соответствует весовой коэффициент равный 1%). Различные типы структур из сеток водородных связей классифицировались следующим образом: 1) часто реализуемый тип – присутствует в выборке с вероятностью более 1% (значение весового коэффициента ≥ 1); 2) редко реализуемый тип – встречается в выборке с вероятностью менее 1% (значение весового коэффициента < 1).

После выявления всех различных типов структур сеток из водородных связей проводилось их ранжирование по значениям им соответствующих весовых коэффициентов в выборке (10000 равновесных конфигураций водных кластеров с ионом Na^+ или K^+). Полученные в результате расчетов наборы типов сравнивались с соответствующими наборами, полученными при моделировании кластеров, находящихся под воздействием внешнего электрического поля различных напряженностей.

В третьем параграфе “Учет внешнего электрического поля в модели водного кластера с одним центральным ионом” описывается способ учета внешнего электрического поля в создаваемой расчетной модели.

Напряженности электрического поля были эквивалентны следующим эквивалентным мощностям электромагнитного излучения: 1) 6,6 мВт/см² (112,21 В/м); 2) 30,0 мВт/см² (237,79 В/м).

Вектор электрического поля был коллинеарен и равнонаправлен вектору с неизменными во всех расчетах координатами (1; 1; 1) в декартовой системе координат, привязанной к центру элементарной расчетной ячейки.

Вклад электрического поля в каждом шаге Монте-Карло в энергию системы был следующим: $dW(\text{ккал/моль}) = E(\text{В/м}) \cdot \Delta(\text{\AA}) \cdot q(\text{ед. элем. зар.}) \cdot 2,304 \cdot 10^{-9}$, где заряды атомов q были равны 0,68 (для атома кислорода) и 0,34 (для атома водорода).

Воздействие электрического поля с напряженностями 112,21 и 237,79 В/м приводило к изменениям в координатах одной молекулы воды в водном кластере с ионом Na^+ или K^+ . До некоторого шага Монте-Карло все координаты атомов в системе с точностью до 3 знака после запятой не различались. Но с определенного шага происходил либо разрыв, либо образование водородной связи, не характерный для той же системы, но без воздействия поля. С данной переходной конфигурации с интервалом в 1000 шагов Монте-Карло формировалась 10000 выборка. В ней анализировались весовые коэффициенты всех вероятных конфигураций и сравнивались с такими же параметрами аналогичных им типов структур сеток из водородных связей у конфигураций, полученных в аналогичных выборках, но без воздействия внешнего электрического поля.

Третья глава “Моделирование процессов воздействия низкоинтенсивного поля на водные кластеры с ионом Na^+ или K^+ ” состоит из трех параграфов и посвящена описанию и анализу результатов численного эксперимента по воздействию на кластер с

ионом Na^+ или K^+ в окружении молекул воды внешнего электрического поля с различными величинами напряженности.

В первом параграфе “Результаты численного моделирования равновесных конфигураций водного кластера с ионом при температуре 300 К” описываются результаты серии численных экспериментов по исследованию равновесных при температуре 300 К конфигураций водных кластеров с ионом Na^+ или K^+ .

На рис. 1 представлена зависимость количества различных типов структур сеток водородных связей в водном кластере с ионом Na^+ или K^+ от числа присутствующих в нем молекул воды.

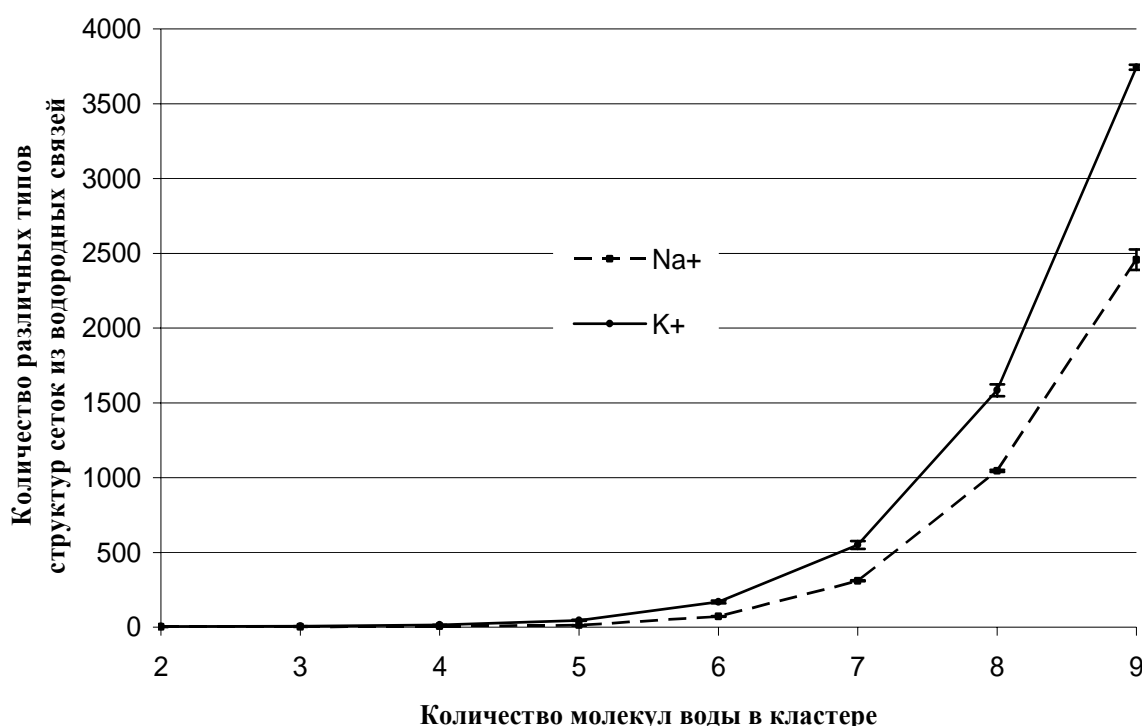


Рисунок 1. Зависимость количества различных конфигураций натриевого и калиевого кластера от числа молекул воды в нем содержащегося.

Степенной рост этой кривой определяет быстрое уменьшение вероятности появления в 10000 выборке всех возможных конфигураций водного кластера с ионом при увеличении в нем количества молекул.

Доля часто реализуемых типов структур сеток из водородных связей от их общего количества в 10000 выборке для кластеров с ионом Na^+ или K^+ в присутствии молекул воды (от 2 до 9) убывает по близкому к степенному виду закону. Доли таких типов среди всех остальных в 10000 выборке для кластеров с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды составляют $49,56 \pm 0,68$ % или $26,64 \pm 0,98$ % соответственно, а для 9 молекул воды они уже соответственно составляют $23,07 \pm 2,37$ % или $2,05 \pm 1,50$ %. Поэтому водный кластер из 9 молекул воды и иона Na^+ или K^+ не подходит для исследования воздействия на него внешнего низкоинтенсивного электрического поля при 10000 выборке.

Для численных экспериментов были выбраны кластеры с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды. Для такого количества молекул воды без внешнего воздействия в натриевом кластере существуют 17 ± 1 часто встречающихся типов сеток водородных связей из 1011 ± 28 их общего количества, а в калиевом кластере – 14 ± 2 из 1588 ± 3 .

На рис. 2 представлены наиболее часто реализуемые в 10000 выборке равновесные при 300 К конфигурации кластера с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды. На нем приведены значения весового коэффициента (K), потенциальной энергии кластера (W), количество молекул в первой координационной сфере (ПКС) центрального иона (CN), а также минимальная ($W_{\text{мин}}$), средняя ($W_{\text{ср}}$) и максимальная ($W_{\text{макс}}$) потенциальные энергии для кластеров с одинаковым типом структуры сетки из водородных связей.

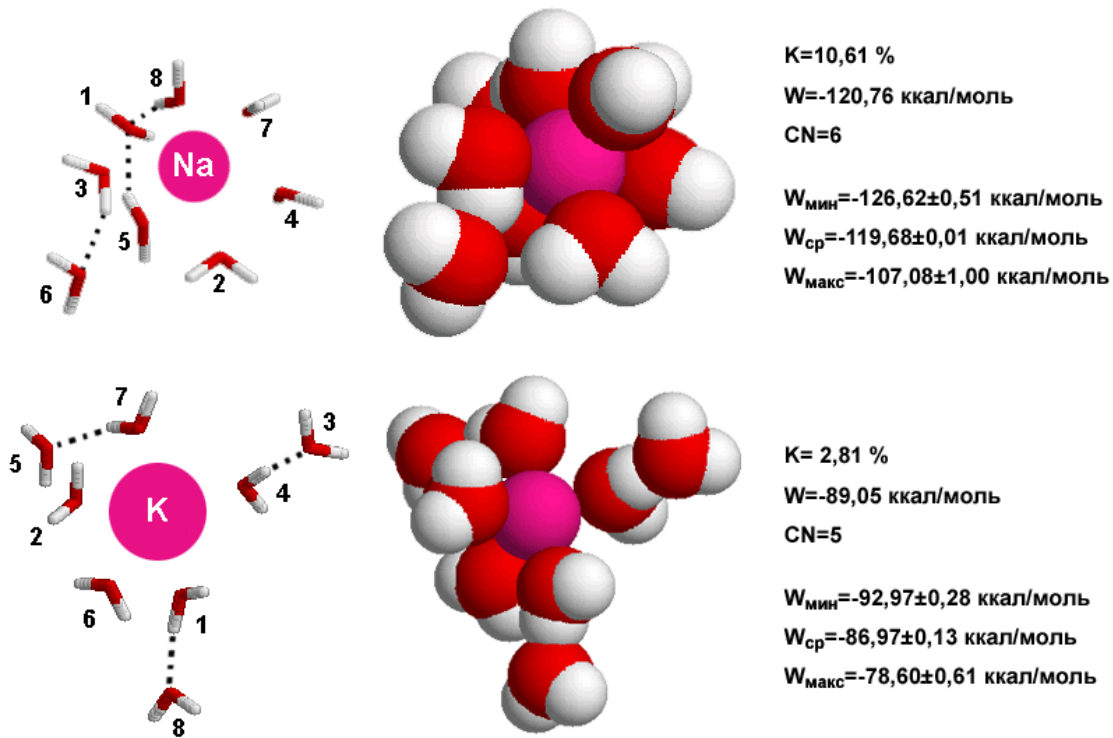
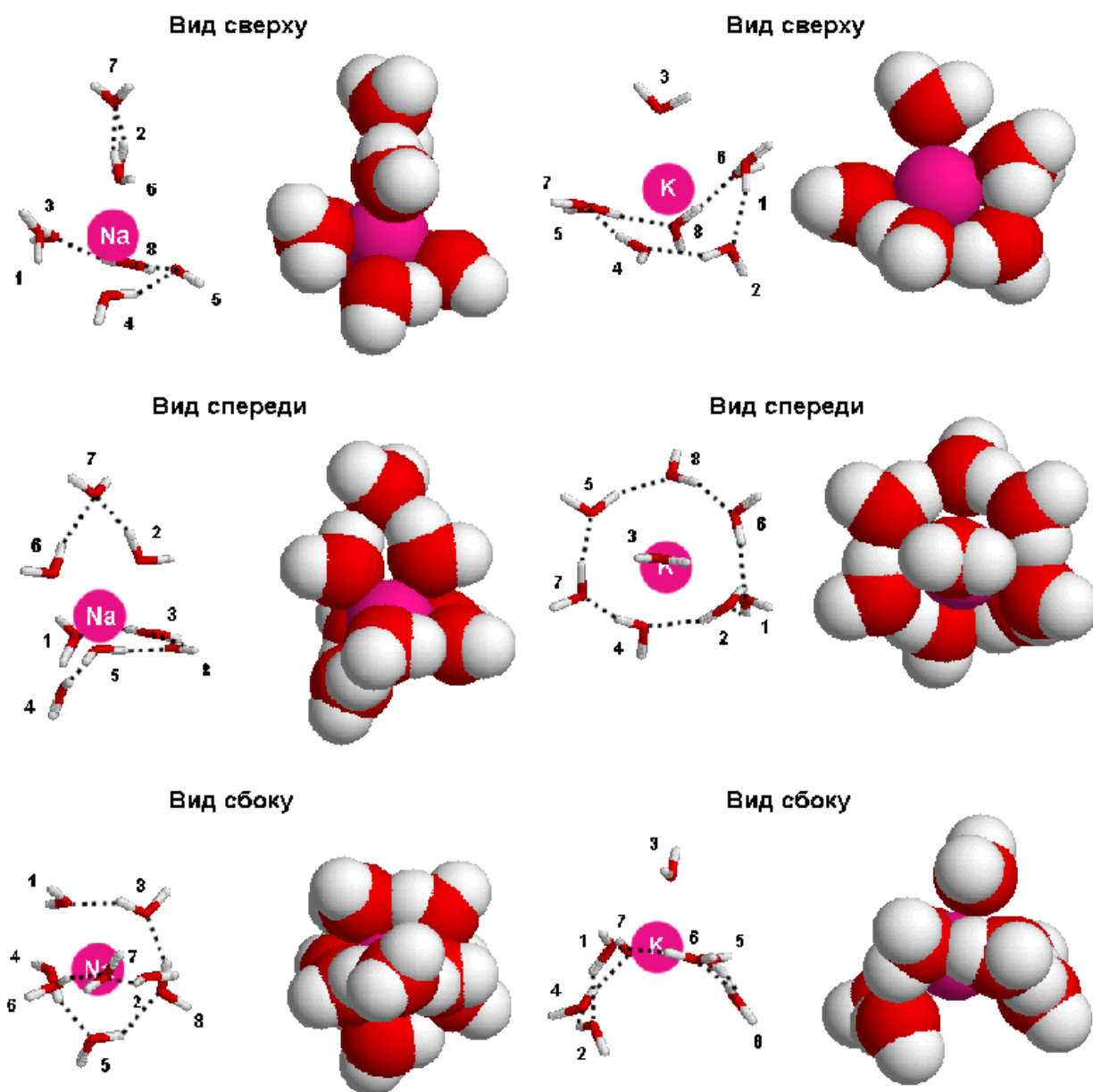


Рисунок 2. Конфигурации натриевого и калиевого кластеров в окружении 8 молекул воды с наиболее часто встречающимися типам структур сеток из водородных связей (№1).

Интересным фактом оказалось отсутствие у равновесных конфигураций часто встречающихся типов структур сеток водородных связей в кластере с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды минимальной потенциальной энергии. На рис. 3 показаны конфигурации кластеров с такой энергией.

Натриевый и калиевый кластеры с наименьшей потенциальной энергией при 300 К



Параметры кластера

$K=0,03 \%$

$W=-130,03$ ккал/моль

$CN=7$

$W_{\text{мин}}=-130,03\pm 0,09$ ккал/моль

$W_{\text{ср}}=-122,44\pm 0,75$ ккал/моль

$W_{\text{макс}}=-118,45\pm 0,36$ ккал/моль

Параметры кластера

$K=0,08 \%$

$W=-104,08$ ккал/моль

$CN=8$

$W_{\text{мин}}=-104,08\pm 0,06$ ккал/моль

$W_{\text{ср}}=-97,20\pm 0,95$ ккал/моль

$W_{\text{макс}}=-92,76\pm 0,62$ ккал/моль

Рисунок 3. Конфигурации натриевого и калиевого кластеров в окружении 8 молекул воды с минимальными значениями потенциальной энергии.

Во втором параграфе “Анализ равновесных при температуре 1 К конфигураций водного кластера в присутствии иона” описываются результаты серии численных экспериментов по исследованию равновесных при температуре 1 К конфигураций водных кластеров с ионом Na^+ или K^+ в окружении различного количества молекул воды с минимизированными значениями потенциальной энергии.

Из серий зависимостей потенциальной энергии взаимодействия иона Na^+ с одной молекулой воды в кластере от ее расстояния до иона, соответствующих различному количеству молекул воды, следует существование трех ее пространственных областей устойчивости. Они расположены на следующих характерных расстояниях от центра атома кислорода до иона Na^+ : $2,37 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $3,82 \pm 0,11 \text{ \AA}$; $6,28 \pm 0,07 \text{ \AA}$. Все расстояния определялись между центрами иона и атома кислорода в исследуемой молекуле воды.

Серия аналогичных зависимостей для иона K^+ в окружении различного количества молекул воды так же выявляет данные области, но с большими соответствующими расстояниями до иона: $2,75 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $4,40 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $6,48 \pm 0,23 \text{ \AA}$. Расстояния определялись так же, как и в предыдущем случае.

Интересным фактом является то, что средние арифметические значения характерных расстояний первых двух областей устойчивости для кластеров с ионом Na^+ или K^+ соответствуют радиусам первых координационных сфер центральных ионов.

Для иона Na^+ он равен $3,19 \text{ \AA}$. Среднее арифметическое значение двух выявленных нами расстояний $2,37 \pm 0,02 \text{ \AA}$ и $3,82 \pm 0,11 \text{ \AA}$ составляет $3,09 \pm 0,10 \text{ \AA}$.

Характерный радиус первой координационной сферы для иона K^+ равен $3,68 \text{ \AA}$. Среднее арифметическое значение двух выявленных нами расстояний $2,75 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $4,40 \pm 0,03 \text{ \AA}$ составляет $3,56 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

Зависимость различного количества типов структур сеток из водородных связей для натриевых и калиевых водных кластеров с минимизированной потенциальной энергией от числа присутствующих в них молекул воды имеет форму возрастающей степенной функции. В кластере с ионом Na^+ в окружении 8 молекул воды при температуре 1 К выявлено 709 ± 5 различных типов структур из сеток водородных связей. Из них 23 ± 1 часто реализуются. В калиевом кластере с таким же количеством молекул воды обнаружено 800 ± 15 различных типов структур сеток из водородных связей. Из них 24 ± 1 часто реализуются. На рис. 4 представлены наиболее часто реализуемые при температуре 1 К конфигурации натриевого и калиевого кластера с минимизированной потенциальной энергии в окружении 8 молекул воды.

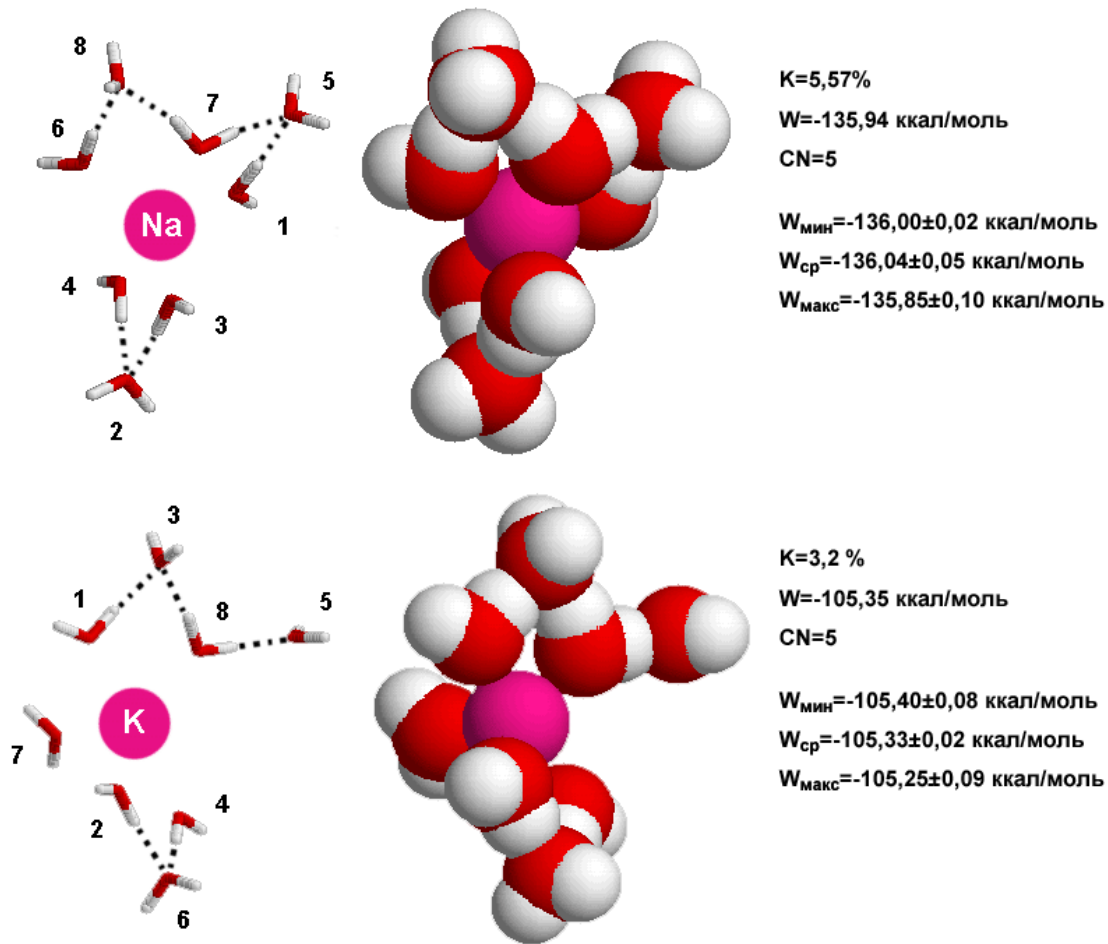


Рисунок 4. Конфигурации натриевого и калиевого кластеров в окружении 8 молекул воды с наиболее часто встречающимися типам структур сеток из водородных связей.

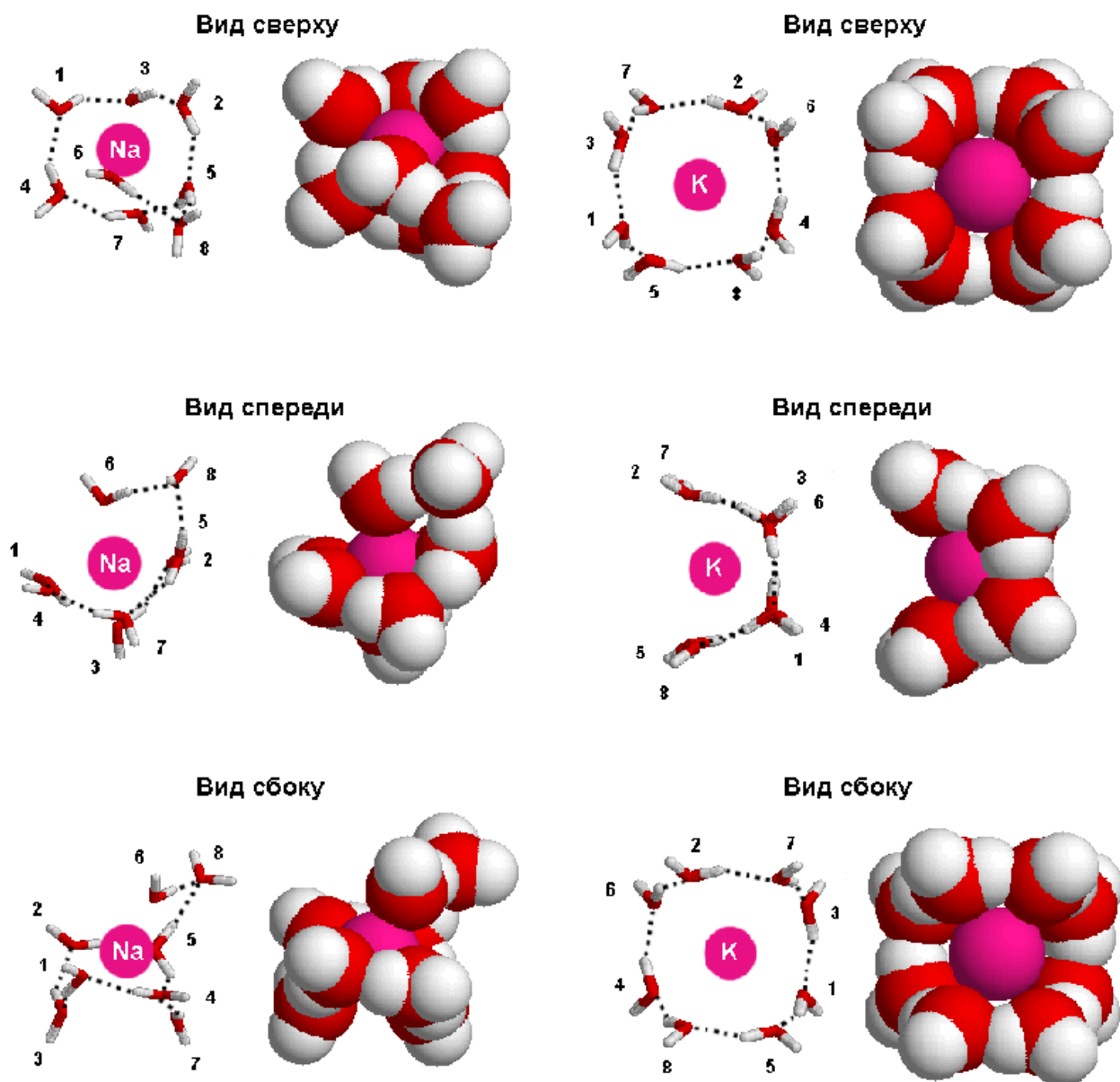
Интересным фактом оказалось отсутствие среди равновесных конфигураций при 1 К, соответствующим часто встречающимся типам структур сеток из водородных связей, конфигураций с минимальной потенциальной энергией. На рис. 5. изображены конфигурации таких кластеров с ионами Na^+ и K^+ в окружении 8 молекул воды.

В третьем параграфе “**Результаты численного эксперимента по воздействию электрического поля различной напряженности на водные кластеры с ионом Na^+ или K^+** ” описываются результаты воздействия на кластер с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды электрического поля с напряженностями, эквивалентными мощностям низкоинтенсивного электромагнитного излучения и электромагнитного поля, способного оказать тепловое воздействие.

На рис. 6-9 показаны спектры типов структур сеток из водородных связей кластеров с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды под воздействием внешнего электрического поля с напряженностями 112,21 и 237,79 В/м, а также без его влияния. Каждый из рисунков содержит наборы весовых коэффициентов для каждого часто встречающегося типа структуры сетки из водородных связей в отсутствии поля и при его воздействии на кластер. По оси ординат отложены весовые коэффициенты для каждого типа

структуры сетки из водородных связей. Доверительные интервалы ошибок указаны с вероятностью 95%.

Натриевый и калиевый кластеры с наименьшей потенциальной энергией при 1 К



Параметры кластера

$K=0,06\%$

$W=-138,28$ ккал/моль

$CN=7$

$W_{\text{мин}}=-138,28\pm 0,01$ ккал/моль

$W_{\text{ср}}=-138,20\pm 0,03$ ккал/моль

$W_{\text{макс}}=-138,13\pm 0,04$ ккал/моль

Параметры кластера

$K=0,65\%$

$W=-113,30$ ккал/моль

$CN=8$

$W_{\text{мин}}=-113,30\pm 0,05$ ккал/моль

$W_{\text{ср}}=-112,90\pm 0,21$ ккал/моль

$W_{\text{макс}}=-112,33\pm 0,40$ ккал/моль

Рисунок 5. Конфигурации натриевого и калиевого кластеров в окружении 8 молекул воды с минимальными значениями потенциальной энергии.

Воздействие внешнего электрического поля с напряженностями 112,21 и 237,79 В/м (6,6 и 30 мВт/см²) на водный кластер с ионом Na⁺ не привело к достоверным изменениям в весовых коэффициентах часто встречающихся типов структур сеток из водородных связей в 10000 выборке его конфигураций. Так же не изменилось общее количество различных типов структур из сеток водородных связей и средняя потенциальная энергия системы.

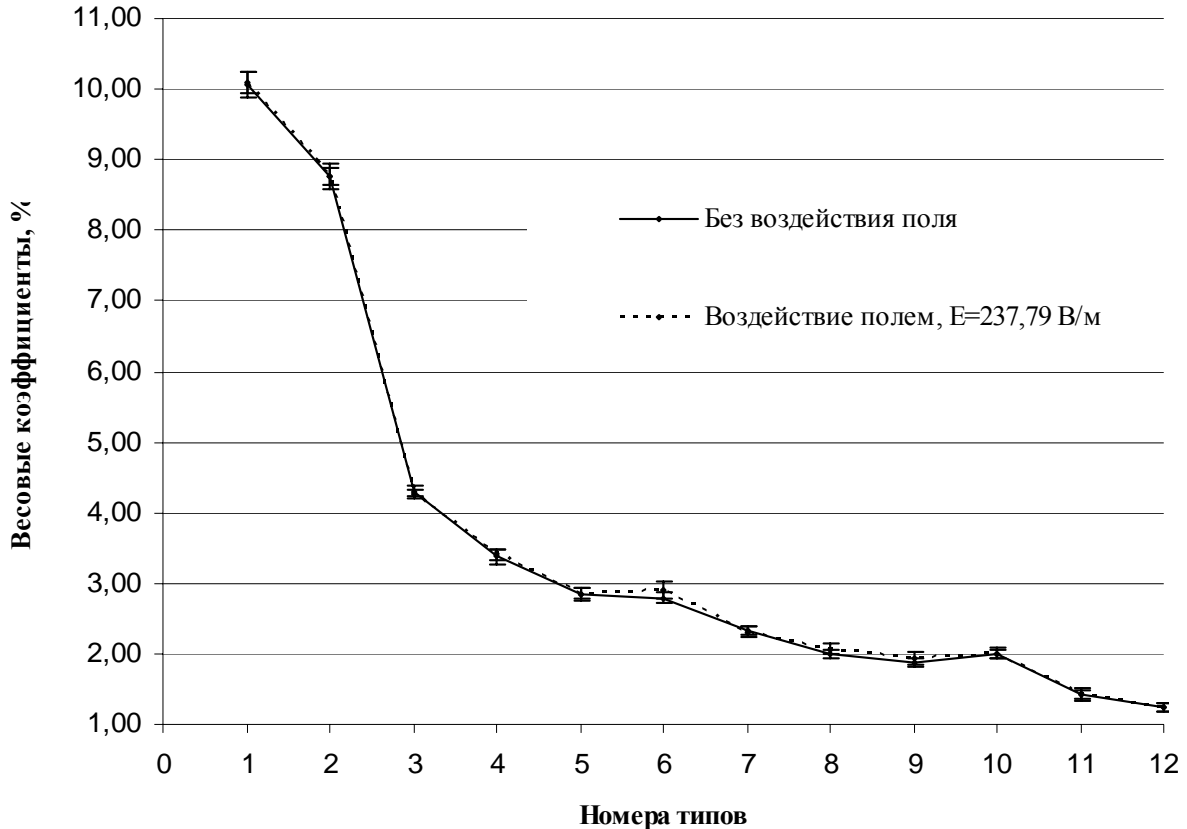


Рисунок 6. Спектры часто встречающихся типов структур сеток из водородных связей кластера с ионом Na⁺ в окружении 8 молекул воды, полученные под воздействием внешнего электрического поля с напряженностью 237,79 В/м и в его отсутствии.

Низкоинтенсивное электрическое поле привело к избирательному смещению молекул воды в некоторых конфигурация кластеров (переходные конфигурации) без переключения в них водородных связей. Дальнейшее поведение модифицированной таким образом системы приводило к изменению очередности появления равновесных при температуре 300 К конфигураций водных кластеров с ионом Na⁺ или K⁺. Т.е. у них изменилась последовательность появления типов структур сеток из водородных связей.

Свободную энергию кластера характеризует величина дисперсии среднего расстояния от входящих в его состав молекул воды до его центра. Воздействие внешнего электрического поля каждой из 2-х выбранных напряженностей не привело к достоверным изменениям как в значениях средних расстояний от молекул воды до центров кластеров с часто встречающимися типами структур сеток из водородных связей, так и дис-

персий этих величин. При изменении очередности появления конфигураций этих кластеров в системе изменилась эволюция ее свободной энергии.

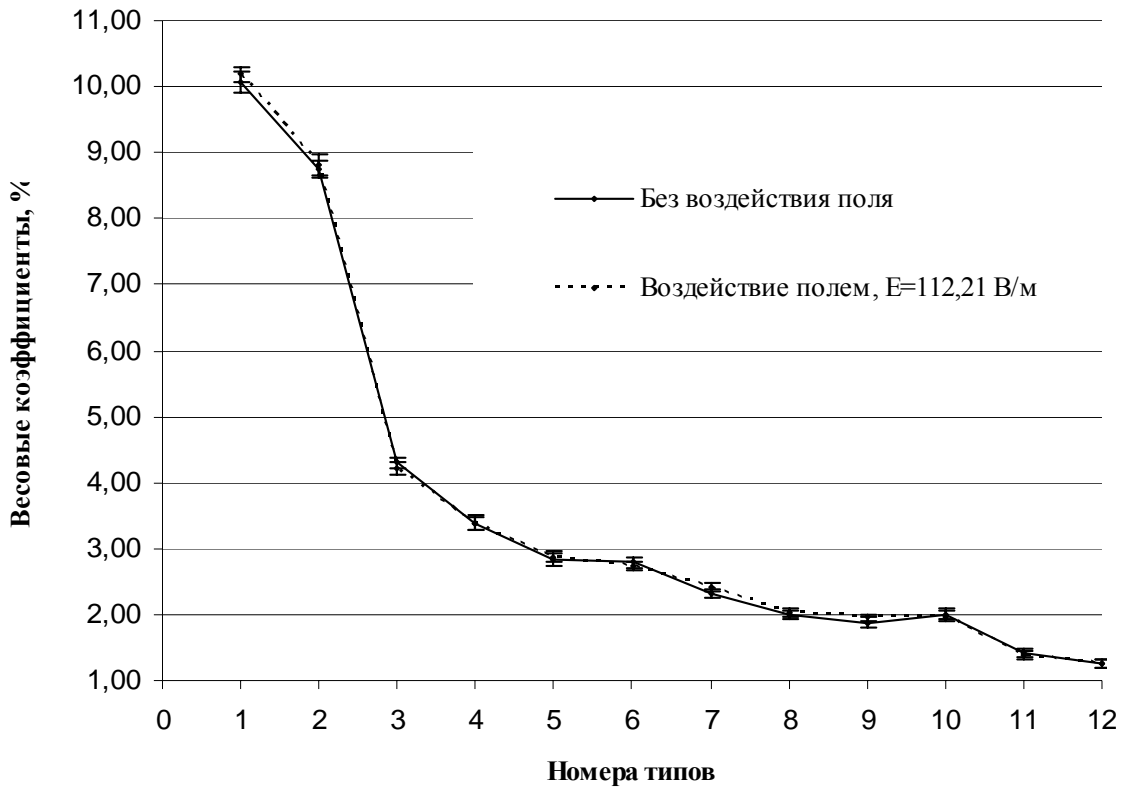


Рисунок 7. Спектры часто встречающихся типов структур сеток из водородных связей кластера с ионом Na^+ в окружении 8 молекул воды, полученные под воздействием внешнего электрического поля с напряженностью $112,21 \text{ В/м}$ и в его отсутствии.

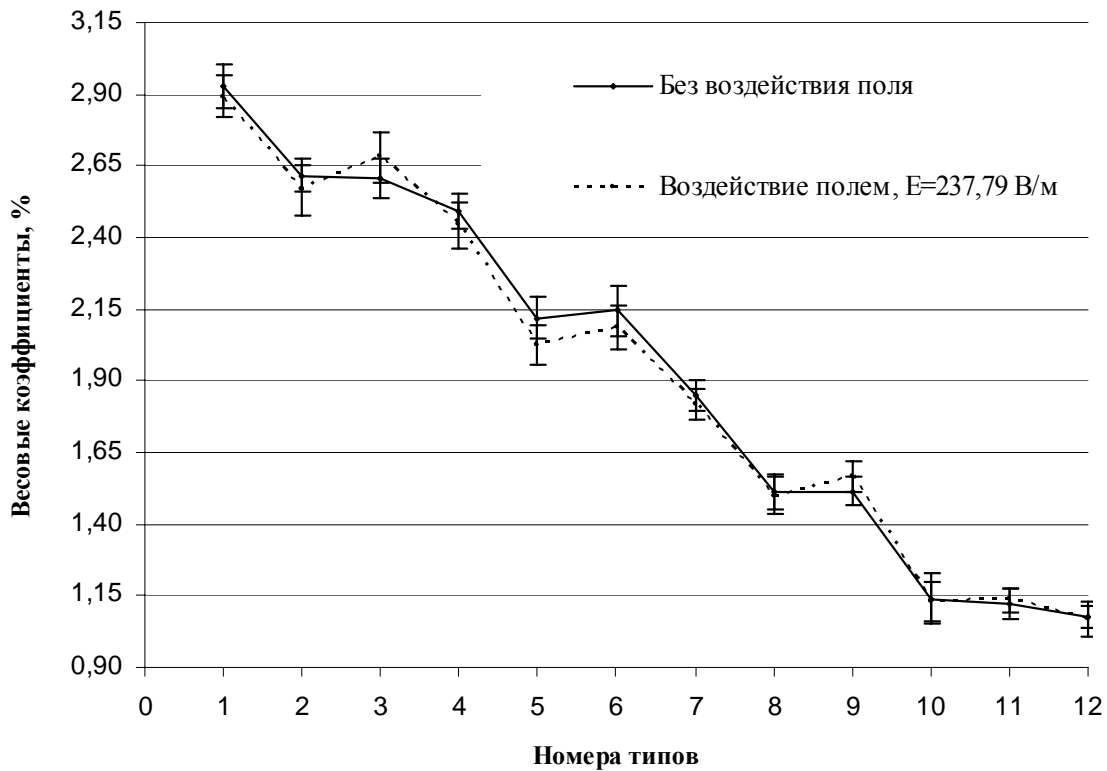


Рисунок 8. Спектры часто встречающихся типов структур сеток из водородных связей кластера с ионом K^+ в окружении 8 молекул воды, полученные под воздействием внешнего электрического поля с напряженностью $237,79 \text{ В/м}$ и в его отсутствии.

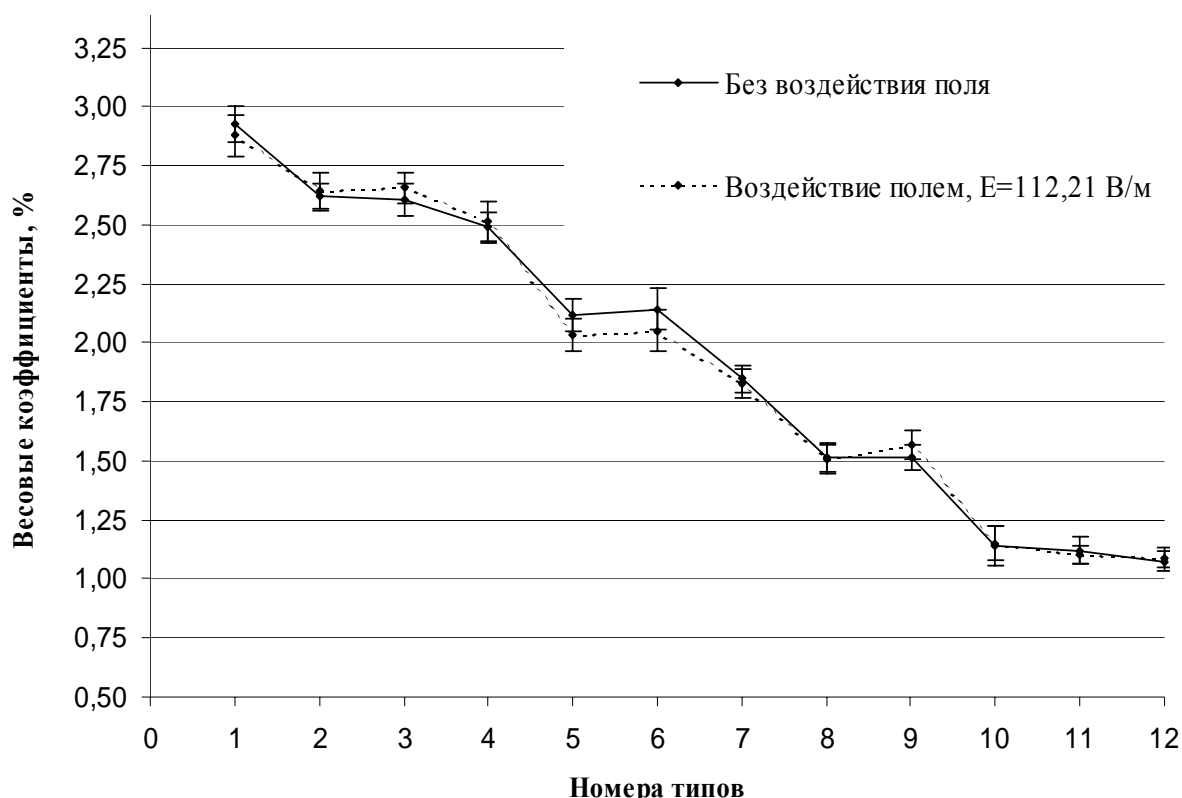


Рисунок 9. Спектры часто встречающихся типов структур сеток из водородных связей кластера с ионом K^+ в окружении 8 молекул воды, полученные под воздействием внешнего электрического поля с напряженностью 112,21 В/м и в его отсутствии.

На рис. 10 и 11 представлены переходные конфигурации кластеров с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды, одна из которых изменила свое положение под воздействие электрического поля ранее выбранных напряженностей.

В табл. 1 представлены начальные расстояния между одной из 8 молекул воды, в которой произошли изменения под воздействием внешнего электрического поля, и присутствующим в кластере ионом Na^+ или K^+ .

Таблица 1

Исходные расстояния между измененной внешним электрическим полем одной из 8 молекул воды в переходном кластере с ионом Na^+ или K^+

Е (напряженность внешнего электрического поля), В/м (мВг/см ²)	№ переходного кластера (тип присутствующего в кластере иона)	R_O (исходное расстояние от атома кислорода молекулы воды, в координатах которой произошли изменения, до центра иона), Å	R_{H_2O} (исходное расстояние от центра масс молекулы воды, в координатах которой произошли изменения, до центра иона), Å
237,79 (30,0) 112,21 (6,6)	1 (Na^+)	2,50±0,01	2,55±0,01
112,21 (6,6)	2 (Na^+)	2,57±0,01	2,62±0,01
112,21 (6,6)	1 (K^+)	2,95±0,01	3,00±0,01
237,79 (30,0)	2 (K^+)	3,04±0,01	3,08±0,01

Переходные натриевые кластеры

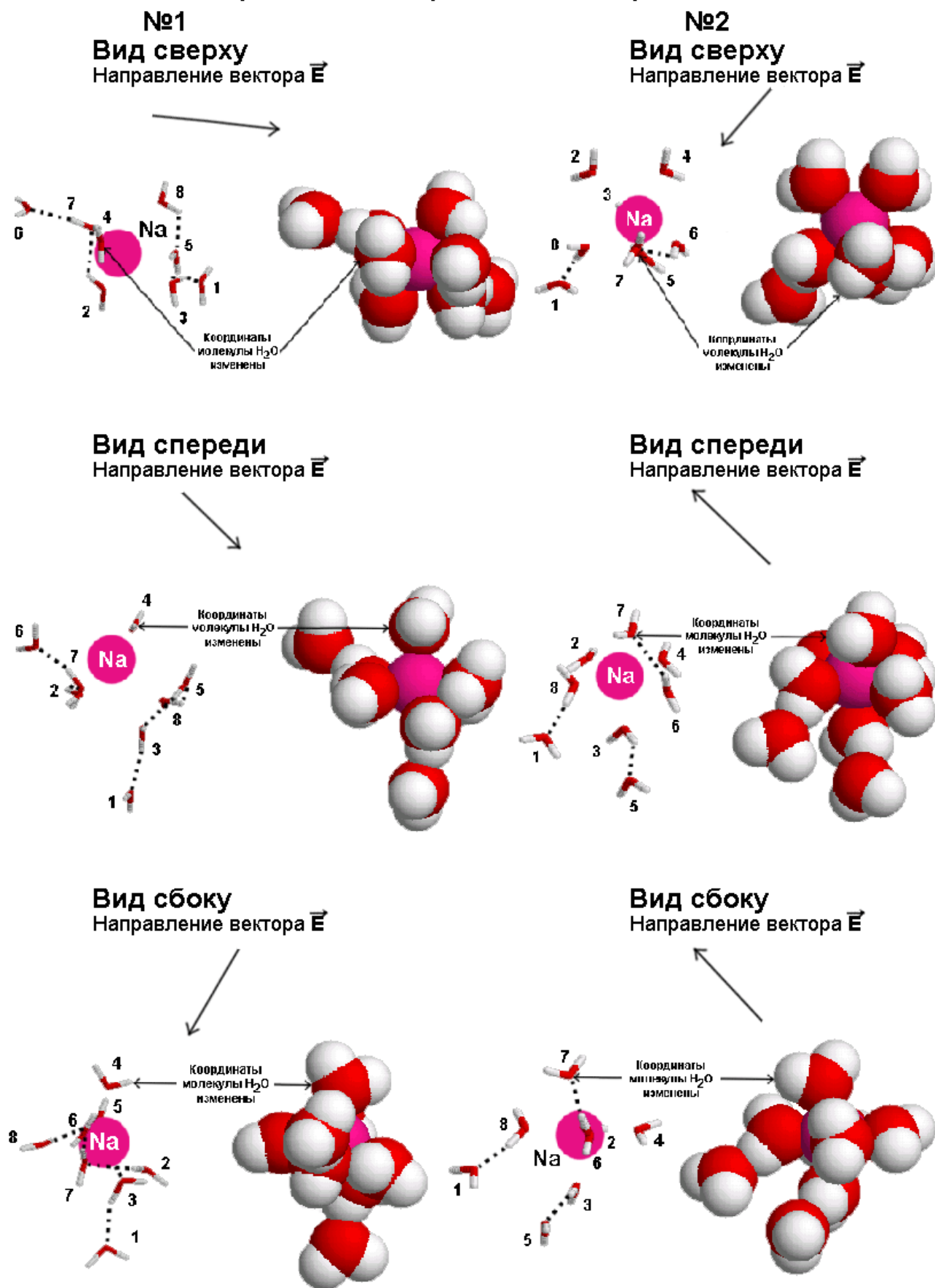


Рисунок 10. Переходные натриевые кластеры под воздействие электрического поля с напряженностями 112,21 и 237,79 В/м.

Переходные калиевые кластеры

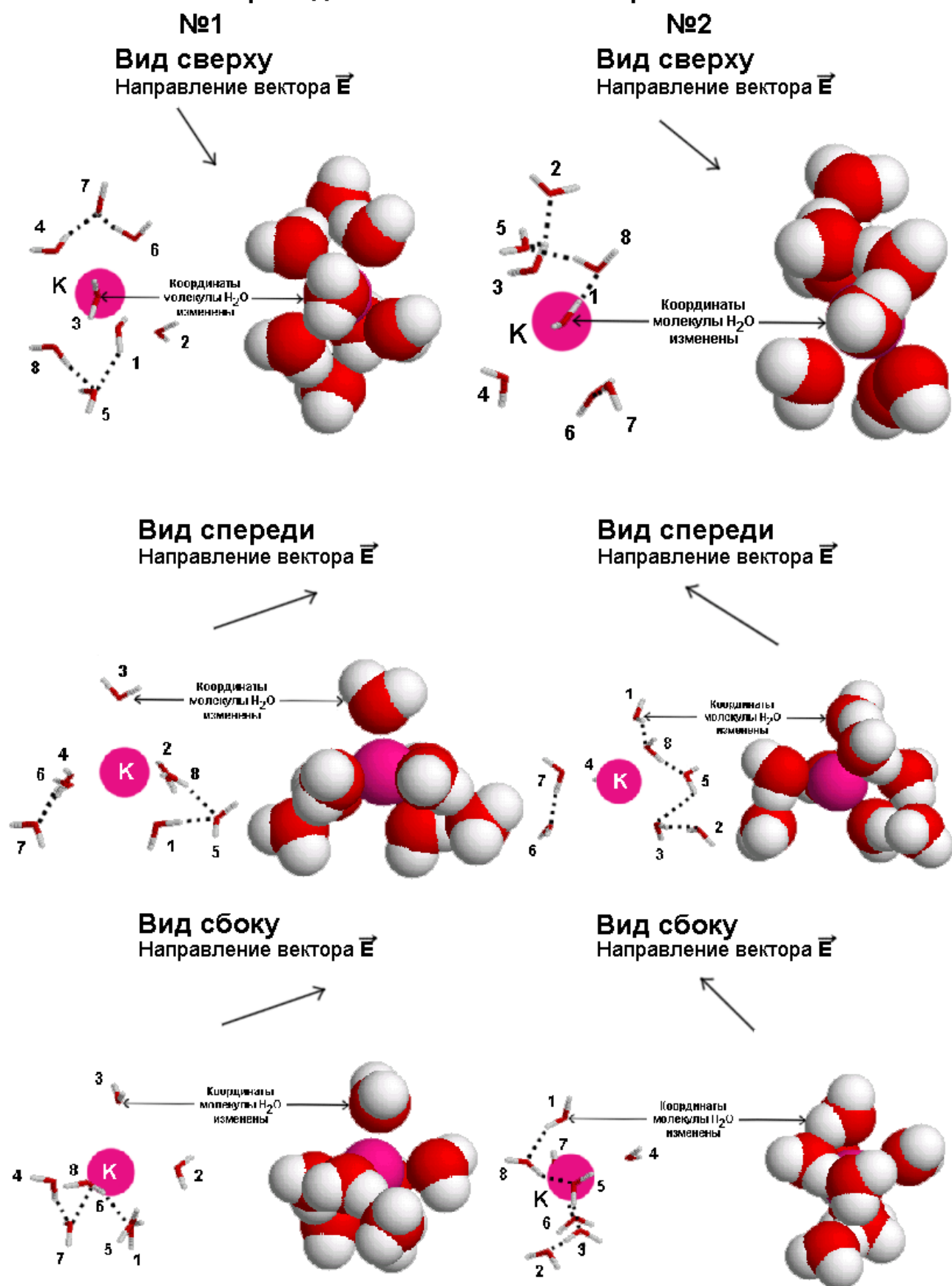


Рисунок 11. Переходные калиевые кластеры под воздействием электрического поля с напряженностями 112,21 и 237,79 В/м.

Из табл. 1 видно, что для натриевого кластера наиболее подвержены низкоинтенсивному электрическому полю молекулы воды, расположенные от иона на расстоянии 2,54 Å. Изменения в калиевом кластере происходят в молекуле воды, расположенной на расстоянии 3,00 Å от иона K^+ . Переходные кластеры имеют избирательную восприимчивость к электрическому полю. Так, в переходном натриевом кластере №1 изменения выявлены при двух разных величинах напряженности электрического поля, а в переходном кластере №2 с ионом Na^+ изменения произошли только при величине напряженности электрического поля 112,21 В/м.

Характерной особенностью всех выявленных переходных кластеров является то, что окружающие их молекулы воды в ПКС центрального иона Na^+ или K^+ расположены симметрично относительно трех взаимоперпендикулярных плоскостей, проходящих через молекулу воды и ион. В таком случае силы, действующие на эту молекулу воды в тангенциальном направлении к ПКС иона со стороны окружающих ее молекул H_2O способны компенсироваться, поэтому низкоинтенсивное электрическое поле может повлиять на нее и, следовательно, на кластер в целом.

Из выявленных переходных кластеров только у натриевого кластера №2 тип структуры сетки из водородных связей часто реализуемый (ему соответствует часто появляющийся тип №4). Поэтому воздействие электрических полей на данный кластер способно с большей вероятностью привести к изменению в положении находящихся в его ПКС одной молекулы воды, чем в калиевом водном кластере.

Потенциальная энергия взаимодействия центрального иона с молекулами воды в ПКС способна принимать самые большие значения по сравнению с потенциальными энергиями взаимодействия с ним молекул H_2O из других координационных сфер. Результат воздействия поля на молекулы воды внутри кластера (ядро кластера) более значим для его последующей эволюции, чем изменения на периферии. Модификация структур гидратных оболочек биологически важных ионов или биомолекул мембран может повлиять на мембранную проницаемость живой клетки (Бульенков, 1991).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика анализа структуры сеток из водородных связей молекул воды в кластере с примесной частицей (ионом или молекулой).
2. Выявлены часто встречающиеся типы сеток водородных связей у равновесных при температуре 1 и 300 К конфигураций кластера с ионом Na^+ и K^+ в окружении 8 молекул воды.
3. Установлено, что часто встречающиеся типы структур сеток водородных связей в кластере с ионом Na^+ или K^+ в окружении 8 молекул воды при температурах 1 и 300 К соответствуют его равновесным конфигурациям, не обладающим минимальной потенциальной энергией.
4. Показано, что электрическая компонента электромагнитного поля приводит к изменению очередности появления равновесных при температуре 300 К конфи-

гураций водных кластеров в присутствии ионов без изменения весовых коэффициентов, соответствующих их типам структур сеток из водородных связей.

5. Установлено, что кластеры, состоящие из иона в окружении молекул воды, расположенных в первой координационной сфере симметрично относительно трех взаимно перпендикулярных плоскостей, проходящих через одну молекулу воды и ион, восприимчивы к воздействию низкоинтенсивного электрического поля.

Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Хахалин А.В., Теплухин А.В. Исследование сеток водородных связей в водных кластерах, содержащих ион Na^+ или K^+ // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2006. № 1-2. С. 70-74.
2. Хахалин А.В., Теплухин А.В. Моделирование водных кластеров, содержащих ион Na^+ или K^+ // Сборник материалов II Евразийского конгресса по медицинской физике и инженерии “Медицинская физика – 2005”. Москва, 21-24 июня 2005. С. 325-326. –398 с.
3. Королев А.Ф., Петров В.А., Хахалин А.В. Влияние физических факторов на скорость распространения и процессы генерации потенциала действия у высших растений // Тезисы докладов III Съезда биофизиков России. Воронеж, 24-29 июня 2004. Т. 2. С. 668-669. –840 с.
4. Королев А.Ф., Морозов В.О., Сысоев Н.Н., Хахалин А.В. Мембранные процессы в генерации потенциала действия в ММ-диапазоне у высших растений // 13 Российский Симпозиум с Международным участием “Миллиметровые волны в медицине и биологии”. Звенигород, 1-3 декабря 2003. С. 151-153.
5. Khakhalin A.V., Korolev A.F., Krotov S.S., Sysoev N.N., Pulino A. Concepts of the effective electromagnetic functional influence on biological structures // 2nd European Symposium on Non-Lethal Weapons. Ettlingen. Germany, May 13-14, 2003. P. 17-(1-11).
6. Королев А.Ф., Морозов В.О., Романовский Ю.М., Хахалин А.В. Мембранные процессы в генерации потенциала действия при ММ-облучении у высших растений // Миллиметровые волны в биологии и медицине, 2002. Т. 25. №1. С. 62-67.
7. Korolev A.F., Morozov V.O., Romanovsky Yu.M., and Khakhalin A.V. Membrane Processes in Generation of the Action Potential of Higher Plants Exposed to Millimeter Radiation // PHYSICS OF VIBRATIONS, 2001. V. 9. N. 3, P. 163-167.
8. Морозов В.О., Хахалин А.В. Мембранные процессы в генерации потенциала действия в ММ-диапазоне у высших растений // Труды VIII Всероссийской школы-семинара “Физика и применение микроволн”. Звенигород, 26-30 мая 2001. Ч. 1. С. 15-16.