

Труды IV Международного конгресса "Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине - 2006"  
При цитировании или перепечатывании ссылка обязательна.

Адрес этой статьи в интернете: [www.biophys.ru/archive/congress2006/forum-p43.pdf](http://www.biophys.ru/archive/congress2006/forum-p43.pdf)

## ДИСКРЕТНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДЕ

**Резников В.А.**

С-ПбГУ, E-mail: [V.Reznikov@pobox.spbu.ru](mailto:V.Reznikov@pobox.spbu.ru)

При нормальном давлении существуют температурные области не монотонного изменения физико-химических свойств воды, что связывается с изменением геометрии и структурной организации  $H_2O$ -кластеров [1-6]. В полиморфных соединениях переходы II-рода обычно сопровождаются изменением реакционной способности и электропроводности (ионной или ионно-электронной) [7]. Существенное изменение электронно-ионной проводимости воды происходит в области I-рода перехода лед  $\leftarrow$  вода вследствие изменения плотности H-связей между элементами самоподобия (ЭлС). Такая модель следует и из наименьшего рассеяния упругих волн ( $v \sim 1550$  м/с) вблизи перехода жидкость  $\rightarrow$  газ (78-80°C) [5] когда распространение упругих волн в основном определяется коллективизированной подсистемой H-связей [8]. Так большая скорость распространения звука в воде относительно газообразного водорода при 50-70°C в ( $v \sim 1320$  м/с) [9] может быть связана с организацией подсистемы H-связей при относительной прозрачности «тяжелых» ЭлС для упругих волн.

Скачок плотности при переходе лед-Ih  $\leftrightarrow$  вода и её рост до 3,8-3,9°C  $\rightarrow$  перераспределение ЭлС, уменьшающее среднее расстояние между ними. Из совпадения энергии либрационных колебаний  $H^o$  с энергией перехода лед-Ih  $\leftrightarrow$  вода [10] замерзание  $D_2O$  при 3,81°C [5] означает, что переход I-рода связан с перераспределением электронной плотности (ЭП), при котором существенно изменяется подвижность и распределение H-атомов. В рамках взаимосвязи термических изменений с колебательными состояниями ЭлС или их компонентами  $\omega \sim 3$  см<sup>-1</sup>, независимую от массы «легкой» компоненты (H-D), можно сопоставить лишь с (O-O)-взаимодействием. Смещение полосы льда  $\omega \sim 840$  см<sup>-1</sup> до  $\omega \sim 680$  см<sup>-1</sup> воды соответствует её трансляционным колебаниям  $\omega = 160$  см<sup>-1</sup> [1]. В этой модели полосы льда представимы как: а.  $\omega = 160 + 64$  см<sup>-1</sup> (28 мэВ) и в.  $\omega \sim 840$  см<sup>-1</sup> ( $544 + 3 + 21 + 64$ ) см<sup>-1</sup> + кТ (26 мэВ), где 21 см<sup>-1</sup> –  $\bar{e}$ -спин  $H^o$ , а 64 см<sup>-1</sup> – вращательное колебание ЭлС.

Область предельной прочности и снижения проводимости воды до уровня диэлектрика 10-11°C [3,6] означает, что совокупность  $(H^+)^-$  между ЭлС можно рассматривать как композит с переменной

статистической плотностью, что отвечает перераспределению ЭП по модели ( $H^+ \leftrightarrow H^0$ ). В терминах колебательных состояний (КС) этой модели отвечает резонанс  $\omega = \sum(160; 3; 21; 32) \text{ см}^{-1}$ , где  $\omega = 32 \text{ см}^{-1}$  ( $V_c H_2^+ \sim 30 \text{ см}^{-1}$ ) взаимосвязан с  $\Delta E = E_a H^+ \leftrightarrow E_a H^0$  [10].

Равновесие КС взаимодействующих центров допускает энергетический баланс резонанса вращательных колебаний ЭлС с трансляционными колебаниями связующих ( $H^+$ )<sup>-</sup> и резонанса последних с переходами в попарно организованных Н-центрах:  $\omega = \sum(160; 21; 44) \sim \sum(160; 64) \text{ см}^{-1}$ , что отвечает выравниванию плотности распределения Н-связей при 21- 22°C.

Области наименьшей теплоемкости и растворимости газов в воде 31,5°- 37°C (29-29,5 мэВ) и наибольшей теплоемкости (-39°C) [5] практически одинаково смещены относительно перехода лед  $\leftrightarrow$  вода, тогда как плотность переохлажденной воды (0,982 г/см<sup>3</sup>) [5] эквивалентна таковой при ~70°C. При низких значениях кТ подобная совокупность физических свойств – отсутствие резонанса КС в ( $H^+$ )<sup>-</sup> подсистеме между ЭлС, что не исключает резонанс КС в ЭлС:  $\omega = \sum(160; 3; 21) \text{ см}^{-1}$  и  $\omega = \sum(160; 16) \text{ см}^{-1}$ .

При кТ = 29,5 мэВ резонанс КС Н-подсистемы представим как:  $\omega = \sum(160; 32; 44) \text{ см}^{-1}$ , а равновесие Н-связей с ЭлС может быть выражено:  $\omega = \sum(160; 64; 8) \text{ см}^{-1}$ , где  $8 \text{ см}^{-1}$  – колебательное состояние в составе ЭлС и энергетически может быть отнесено к прецессии  $H^+$  между атомами кислорода (кулоновская модель Н-связи рассматривается для различных модификаций льда [11]). Следовательно, при кТ = 22 мэВ резонанс представим как:  $\omega = \sum(160; 2; 8)$ . В этом контексте, в составе ЭлС правомерны взаимосвязанные переходы с  $\omega = 8, 21 \text{ см}^{-1}$  при которых отсутствует резонанс с (О-О)-центрами:  $\sum(160; 2; 21; 8) \text{ см}^{-1} \approx \sum(160; 32; 2; 8) \text{ см}^{-1} = 26 \text{ мэВ}$ , которые и определяют разрушение резонанса  $840 \text{ см}^{-1} \rightarrow \sum(536; 2; 160) - 2; 8 \text{ см}^{-1}$ .

Область 42-46°C - наименьшая изотермическая сжимаемость воды [1]. Пренебрегая сжимаемостью ЭлС правомерно допустить равномерную плотность в попарно связанной Н-подсистеме, что эквивалентно равновесию ЭлС в Н-подсистеме:  $\omega = \sum(160; 2; 32; 2; 8) \text{ см}^{-1} = \sum(160; 64; 2; 8) \text{ см}^{-1}$ . Это равенство означает, что во взаимосвязанной подсистеме ( $H^+ - H^+$ )<sup>-</sup> кулоновское смещение ЭП  $E_a H^+ \leftrightarrow E_a H^0$  сопровождаются прецессией пары  $H^+$  около положения энергетического равновесия.

В области наибольшей объемной упругости 52,5-60°C [3] – равномерное распределение ЭлС в попарно организованной равновесной Н-подсистеме:  $\omega = \sum(160; 64; 3; 21) \text{ см}^{-1}$  и  $\sum(160; 44; 32; 2; 8) \text{ см}^{-1}$ . Отличие области наименьшего рассеяния упругих волн от области наибольшей объемной упругости может быть лишь в резонансе КС связующей Н-подсистемы и Н-подсистемы ЭлС:  $\omega = \sum(160; 64; 2; 21) \text{ см}^{-1} \approx \sum(160; 2; 32; 44) \text{ см}^{-1}$  (76,1 - 78,7°C).

Резонанс всех КС Н-подсистемы  $\sum(160; 2; 21; 8; 32; 44) \text{ см}^{-1} = 35,5 \text{ мэВ}$  (99,75°C) отвечает разрушению Н-связей между ЭлС, что энергетически соответствует резонансу либрационных колебаний в составе ЭлС и связывающей Н-подсистемы с колебаниями квазимолекул  $O_2^+$  ( $\omega = 1904 \text{ см}^{-1}$ ) [12], включающих прецессирующий между ними  $H^+$  ( $\omega = 8 \text{ см}^{-1}$ ), и составляет 392 мэВ. Формально, энергию Н-связи ( $E_n = 153 \text{ мэВ}$ [10]) - это резонанс либрации Н-атомов в молекуле  $H_3$  (энергия связи  $E_b \sim 150 \text{ мэВ}$  [13]), при котором происходит интерференционное гашение прецессии между парами ( $H^+ H^+$ )<sup>-</sup>.

Очевидно, что той же величине отвечает резонанс трансляционных и вращательных колебаний контактирующих ЭлС:  $\sum(160; 2; 64) \text{ см}^{-1} = 36 \text{ мэВ}$  (105°C). Именно такая температура кипения «чистой» воды при СВЧ-облучении, при этом снижение в 2-2,5 раза удельного расхода подводимой энергии отвечает расходованию её лишь на разрушение коллективизированных состояний [10] связующей Н-подсистемы. Прямой токоподвод позволяет снизить энергозатраты в ~10 раз (эксперимент) и с поправкой на потери теплопередачи в окружающую среду составляет суммарную энергию резонанса КС.

В рамках резонансной природы не монотонного температурного изменения физико-химических свойств воды необходимо допустить надмолекулярные размеры ЭлС. Так при  $V_c O_2 \sim 1,4 \text{ см}^{-1}$  и  $V_c O_2^+ \sim 1,7 \text{ см}^{-1}$  [10] величине  $\omega \sim 3,1 \text{ см}^{-1}$  отвечает резонанс подсистемы ( $O_2^+ - O_2$ )<sup>-</sup> в составе высокочастотного осциллятора, в качестве которого следует рассматривать оболочку из ЭлС (О-  $H^+$  -О)<sup>-</sup> [10,11] с тетраэдрической координацией в расположении О-атомов [1]. По этой модели при отсутствии резонанса КС между связующей Н-подсистемой и Н-подсистемой оболочек переход вода  $\rightarrow$  лед определяется перераспределением ЭП s-p-гибридизированных ЭС контактирующих оболочек {-39°C - как у ртути -  $\omega = \sum(160; 2; 8; 3) \text{ см}^{-1}$ .

Не трудно заметить смещение температурных аномалий на частоту прецессии  $H^+$   $8 \text{ см}^{-1}$ , которая сохраняется и у льда-1h до 10 К [11]. В этой связи правомерно допустить, что  $\omega = 32 \text{ см}^{-1}$  - резонанс  $\omega = (21 + 11) \text{ см}^{-1}$  в попарно связанных ( $H^+ \leftrightarrow H^0$ )<sup>-</sup>.

Резонанс КС – характерное свойство плазмы [14]. Протонный обмен между связующей Н-подсистемой и ЭлС возможен в случае ионного или/и донорно-акцепторного типов взаимодействия

компонент в их составе. Равновесие ЭлС в Н-конденсате предполагает их энергетическое и геометрическое водородоподобие. Энергетическое водородоподобие ЭлС следует из равенств:

$$E_a H^+ - 536 \text{ см}^{-1} = E_b(O-O); E_b H_2 - \sum(536; 160; 3; 21) = E_b OH \text{ и} \\ \bar{E}\{E_b H_2^+, E_a(2H)^+\} = E_a(H^+, O^0) + kT (E_a - \text{энергия сродства к электрону}).$$

Следовательно, воду можно рассматривать как динамически равновесную систему:  $(O-H^+-O)^- \leftrightarrow (H^+ \leftrightarrow H^0)$ , что соответствует организованной плазме.

Перераспределение плотности Н-конденсата при фазовых переходах непосредственно следует из энергетических оценок электронных состояний воды по наиболее вероятным моделям регулярных молекулярных центров (РМЦ) [10], а энергетические оценки резонансов КС на уровне кТ совпадают с относительными смещениями ЭС РМЦ.

Колебательные процессы носителей зарядов при переходе лед  $\leftarrow$  вода регистрируются как генерация электромагнитных волн в ближнем радиодиапазоне ( $10^5$ - $10^6$  Гц) [15].

Следствие дискретного изменения плотности связующего Н-конденсата – существенная зависимость при внешних воздействиях (например электроимпульсном) равновесия пар-жидкость вблизи особых температурных точек, например 21 и 31,5°C для биогенных систем.

### **Литература**

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды, Гидрометеиздат, (1975), 280с
2. Наберухин Ю.И.//СОЖ, (1996), с. 41-48
3. Корнфельд М. Упругость и прочность жидкостей, Изд. технико-теоретич. лит., 107 с., (1951).
4. Зацепина Г.Н., Свойства и структура воды, МГУ, 167 с.,(1974).
5. Лобышев В.И., Калининченко Л.П., Изотопные эффекты D<sub>2</sub>O в биологических системах, Наука, 215, (1978).
6. Фенин А.А., Фенин С.А., Ермаков В.И.//Исследовано в России, (2005), с.1723-1732.
7. Вест А., Химия твердого тела, Мир, т.2, 334 с.,(1988).
8. Родникова М.Н. //ЖФХ, т.67(2), с.275-280, (1994).
9. Справочник по физико-техническим основам криогеники под.ред. М.П. Малкова, Энергоатомиздат, 431 с., (1985).
10. Резников В.А.// Созн. и физ. реальность, (6), с.35-41, (2005).
11. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г.//Усп. Химии, т. 75 (1), с.64-85, (2006).
12. Смирнов Б.М., Яценко А.Ц. // УФН, 1996, т. 166, №3,с. 242.
13. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, АН СССР, 215 с.,1962.
14. Гильденбург В.Б.//СОЖ, № 12 (2000), с.86-92.
15. Качурин Л.Г., Колев С.Н., Псаломщиков В.Ф.//ДАН СССР, т.267(2), с.347-350, (1982).