

## ОРТО-ПАРА-СПИН-КОНВЕРСИЯ $H_2O$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАК КВАНТОВЫЙ ФАКТОР ПАРАДОКСОВ КОНОВАЛОВА

© 2014 г. С.М. Першин

*Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991, Москва, ул. Вавилова, 38*

*E-mail: pershin@kapella.gpi.ru*

Поступила в редакцию 10.02.14 г.

Установлено, что обнаруженные недавно академиком А.И. Коноваловым с сотрудниками увеличение электропроводности и биологической активности при замедлении диффузии (увеличение диаметра нанообъектов), а также экстремумы других параметров ( $\zeta$ -потенциал, поверхностное натяжение, рН, оптическая активность) в водных растворах низких концентраций, не проявляются при фарадеевском экранировании от внешних электромагнитных полей. Представительная выборка (~60 образцов и 7 параметров) указывает на фундаментальные закономерности водных растворов и природу «парадокса Коновалова», поскольку не удовлетворяет существующим моделям воды и противоречит кинетической теории жидкости. Для его объяснения предложена новая концепция физики воды, которая базируется на существующих моделях воды, не отменяет, а дополняет их, чтобы снять наблюдаемые противоречия и аномалии воды. Предложенная концепция учитывает квантовые различия орто-пара-спиновых изомеров  $H_2O$  (вращательную спин-селективность при гидратации и спонтанное формирование льдоподобных структур, квантовые биения и индуцированную резонансными электромагнитными полями спин-конверсию), существующих в воде, а также обнаруженную размер-зависимую способность к термоиндуцированной самоорганизации аморфных комплексов молекул  $H_2O$  (более 275) в структуру льда  $I_h$ .

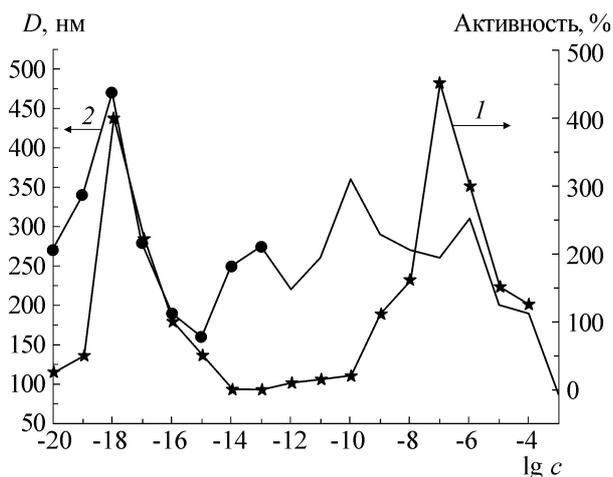
*Ключевые слова: термоиндуцированная орто-пара-спиновая конверсия  $H_2O$ , нанообъекты водных растворов, льдоподобные структуры, фарадеевское экранирование.*

Предметом настоящей работы является анализ и физическое обоснование экспериментально установленных аномалий воды и водных растворов низкой концентрации, которые противоречат, насколько нам известно, существующим моделям воды. Предложен новый подход к физике воды, который учитывает квантовые различия орто/пара-спиновых изомеров  $H_2O$  в воде. Этот подход позволяет физически непротиворечиво интерпретировать наблюдаемые особенности и снять противоречия, что и является целью данной работы.

Известно, что обнаруженное ранее [1] повышение биологической активности водных растворов аномально низкой концентрации ( $\sim 10^{-12}$  –  $10^{-18}$  М), несмотря на высокую достоверность ряда экспериментальных данных, включая инфракрасную спектроскопию (см. [2] и ссылки), не получило ясного физического обоснования авторами. Позднее [3–6], существенно расширив инструментальную базу для измерения физико-химических параметров вод-

ных растворов низких концентраций (диаметр нанообъектов или коэффициент диффузии, удельная электропроводность, рН, поверхностное натяжение,  $\zeta$ -потенциал, оптическая активность) и число изучаемых веществ (~60), А.И. Коновалов с сотрудниками выявили взаимоисключающее, в рамках существующих моделей воды, поведение параметров. Обнаруженный парадокс А.И. Коновалова [1–6] – увеличение электропроводности при увеличении эквивалентного диаметра нанообъектов (рис. 1), измеренного методом динамического рассеяния света, что соответствует замедлению диффузии, в водных растворах низких концентраций – указывает на неизвестные ранее фундаментальные закономерности, поскольку этот факт не удовлетворяет существующим моделям воды [7] и противоречит кинетической теории жидкости [8]. Например, открытым остается вопрос, почему при увеличении доли воды в растворе при снижении его концентрации увеличивается проводимость (т.е. уменьшается диэлектрическая проницаемость) раствора вместо ожидаемого (в соответствии с моделями воды) ее повышения к предельному значению дистиллиро-

Сокращение: ЭМП – электромагнитное поле.

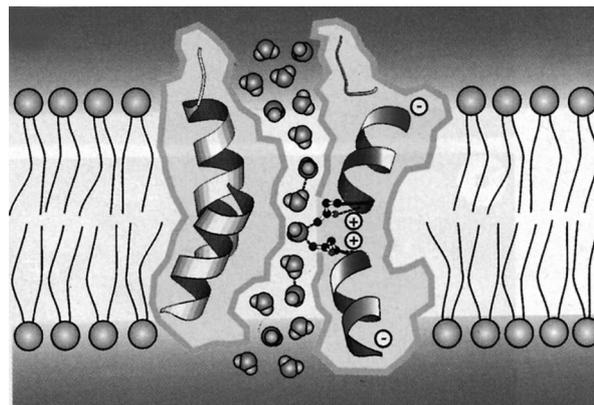


**Рис. 1.** Зависимости диаметра нанобъектов (кружки, левая ордината) и биологической активности (звездочки, правая ордината) от концентрации фенозана калия (десятичный логарифм) по работам [1–6].

ванной воды? При этом авторы работы [6] предполагают, что формируемые нанобъекты состоят из упорядоченных структур воды.

Существенно, что А.И. Коновалову с сотрудниками удалось выявить около 10-ти веществ, водные растворы которых, приготовленные в одинаковых условиях с другими (~60) образцами, не имеют подобных аномалий. Этот фактор, несомненно, повышает достоверность предположения о наблюдении фундаментальной природы эффекта малых концентраций [6], а не методической ошибки измерений. Более того, было обнаружено, что упомянутый выше парадокс и экстремумы других параметров в области низких концентраций водных растворов не проявляются в условиях фарадеевского экранирования образцов от внешних электромагнитных полей (ЭМП) в пермалловом контейнере [6].

Кроме того, некоторые важные для нашего рассмотрения свойства воды были выявлены ранее. Так, в работе [9] было установлено, что транспорт воды через водные каналы биологических мембран (который обеспечивает биологическую активность [1–6]) осуществляется *только* мономерами  $H_2O$  со средним потоком  $3 \cdot 10^9$  молекул в секунду (рис. 2 из работы [9]). Заметим, что изменение нагрузки на организм сопровождается значительной вариацией потока мономеров  $H_2O$  через водные каналы мембраны клетки. Однако физическая природа доставки и эвакуации мономеров  $H_2O$  авторами работы [9] не обсуждается и остается до настоящего времени неустановленной, несмотря на нобелевскую премию 2003 г. (Р. Агре) за открытие водных каналов. Очевидно, что мо-



**Рис. 2.** Схема транспорта мономеров  $H_2O$  через водный канал мембраны диаметром  $\sim 3 \text{ \AA}$  с дипольным ключом в средней части (из работы [9]).

билизация организма в условиях стресса требует наличия резервуара-депо в кровотоке (плазме) в окрестностях канала с запасом мономеров  $H_2O$  или механизма их доставки/эвакуации, пропорционально нагрузке/потреблению.

Недавно [10] была выявлена корреляция увеличения электропроводности воды, измеренной на частоте 30 кГц, с увеличением ее плотности в окрестности известной особой температурной точки  $4^\circ\text{C}$ . Отметим, что этот факт согласуется с обнаруженным ранее [11] кратным увеличением «подвижности» воды или сокращением времени восстановления ее оптической однородности («снижением сдвиговой прочности» по определению автора [11]) после механического возмущения в окрестности  $4^\circ\text{C}$ . Время восстановления измерялось теньвым методом после перемешивания воды, сопровождаемого флуктуацией показателя преломления воды.

Следует отметить, что подобный парадокс «плотность-подвижность», но уже с водным раствором гемоглобина, был обнаружен ранее [12]. Так, увеличение плотности (концентрации) гемоглобина в водном растворе сопровождалось кратным повышением его подвижности (снижением вязкости) в окрестности другой особой температурной точки воды –  $36,6^\circ\text{C}$ . Поскольку наблюдаемые особенности [11,12] не получили авторской интерпретации [13], нами было дано их физическое обоснование с привлечением предложенного механизма орто-пара-конверсии  $H_2O$  в районе температур особых точек [14–16], термоиндуцированной резонансными столкновениями молекул с энергиями квантового перехода в смешанное квантовое состояние (см. ниже).

Перечисленные выше особенности воды и водных растворов, а также устойчивое влияние фактора экранирования ЭМП [5,6], обнаруженные независимо в разных лабораториях, не могут быть объяснены на основе существующих моделей воды [7,8]: вода как смесь жидкостей, предложенной Röntgen в 1891 г. [17], водородная связь как базис свойств воды [18]; клатраты и квазикристаллы, плотная и рыхлая вода Самойлова (О.Уа. Samoilov) [19] и Полинга (L. Pauling) [20]; упорядоченная и неупорядоченная (аморфная) вода [21,22] и др. без учета орто-пара-спиновых изомеров  $H_2O$ .

### МОДЕЛЬ

Физически ясно, что повышение биологической активности [1–3] и электропроводности [4–6] обусловлены увеличением подвижности молекул воды и ионов (как носителей заряда), а также снижением вязкости раствора. Напротив, замедление диффузии,  $D$ , обусловлено увеличением диаметра,  $2r$ , нанобъектов или вязкости,  $\eta$ , которые связаны соотношением Стокса–Эйнштейна

$$D = kT(6\pi\eta r)^{-1}. \quad (1)$$

Корреляция этих параметров составляет основу парадокса Коновалова [1–6].

Обнаруженное противоречие снимается, если мы обоснуем единственную возможную, на наш взгляд, в рассматриваемой физической реальности следующую модель: вода и водные растворы допускают существование свободных мономеров  $H_2O$ , ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$ , скорость перемещения (диффузия) которых возрастает с увеличением толщины слоя гидратации (диаметра [3–6]) макромолекул. Примем во внимание то, что большой (до сотен нанометров) эффективный диаметр нанобъектов Коновалова [4–6] энергетически выгоднее (потребуется меньше молекул в объеме) формировать из объемных льдоподобных, водородосвязанных каркасов молекул  $H_2O$  (рыхлые структуры) по сравнению с аморфной, хаотически плотной упаковкой.

Заметим, что наличие свободных мономеров  $H_2O$  позволяет нам ввести еще одну степень свободы: физические свойства и различия орто- и пара-спиновых изомеров  $H_2O$ , которая отсутствует в существующих моделях воды.

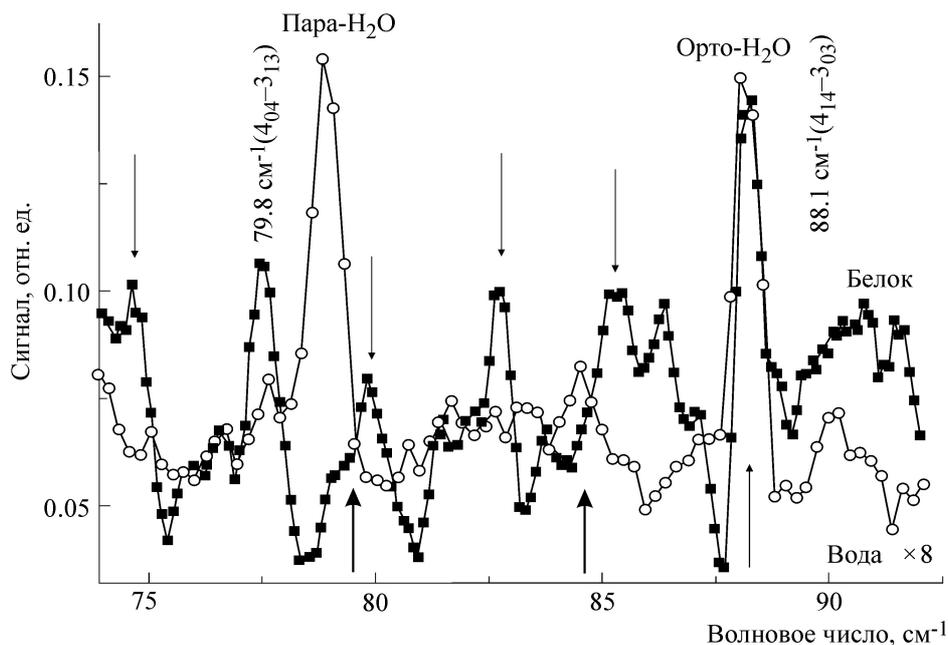
Принципиальным элементом предлагаемой концепции является учет квантовых различий спиновых изомеров орто-пара- $H_2O$  и спиновых взаимодействий с энергиями  $10^{-6} kT$  [23–25], кроме теплового движения ( $kT$ ), сил Кулона, Ван-дер-

Ваальса и водородной связи [18], которые составляют основу современных моделей воды [7,8,18–22]. В этой модели спиновым изомерам  $H_2O$  (орто-изомеры имеют магнитный момент, равный единице, и всегда вращаются; пара- $H_2O$  не имеют магнитного момента, часть из них может не вращаться и селективно связываться), несмотря на малую энергию  $10^{-6} kT$  сверхтонких взаимодействий [23–25], отводится роль управляющих медиаторов. Эти медиаторы, вероятность конверсии которых (обмен ориентацией спина) возрастает в смешанных квантовых состояниях [26] и в резонансных условиях совпадения [16,17] энергии теплового движения  $kT$  и энергии [27] вращательных квантов ( $h\Omega$ ) орто-пара-мономеров  $H_2O$ , модулируют водородную связь и управляют структурными превращениями комплексов. Предложенный подход разрабатывался на основе разрозненных экспериментальных данных о свойствах воды, полученных независимо в ряде лабораторий. Эти свойства условно систематизированы по признакам: наблюдение спин-изомеров  $H_2O$  в воде и их взаимодействие с электромагнитными полями, а также формирование льдоподобных каркасов с учетом спиновой селективности.

### СПИНОВАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИЗОМЕРОВ $H_2O$

Впервые, насколько нам известно, необходимость присутствия мономеров  $H_2O$  в биорасторах (кровь и плазма) была косвенно обоснована в серии работ ([9] и ссылки) о водных каналах мембран. Более того, было показано [9], что дипольный «ключ» в средней части канала требует обязательного вращения молекул  $H_2O$  в канале, чтобы предотвратить затор из молекул, которые могут не вращаться. Квантовые различия орто-пара-спин-изомеров [27] дают основание полагать, что орто-изомерам предпочтительнее (они всегда вращаются) перемещаться по каналам, чем пара-изомерам, часть из которых не вращается. Заметим, что авторы работы [9] не упоминали о спин-изомерах  $H_2O$  и их спиновой селективности.

Позднее [27] спиновая селективность связывания пара-изомеров  $H_2O$  в газовой фазе была обнаружена при их перемещении в порах неорганических материалов. Затем [28] это свойство подтвердилось в подобном эксперименте с участием поверхности высушенных белков и других органических соединений. Недавно А. Вилесов с сотр. [29,30] убедительно обосновал проявление спиновой селективности при образовании водородных связей непосредственно между мономерами воды. Он установил [30],



**Рис. 3.** Фрагменты спектров [32] раствора белка (квадраты)  $\alpha$ -химотрипсина (концентрация 17 мг/мл) в диапазоне  $73\text{--}91\text{ см}^{-1}$  и объемной ( $\sim 100$  мл) воды очищенной на установке Milli-Q (кружки) после умножения на фактор  $\times 8$ . Вращательные резонансы орто- $\text{H}_2\text{O}$  (тонкие стрелки) и пара- $\text{H}_2\text{O}$  изомеров (толстые стрелки) молекулы воды обозначены разными стрелками.

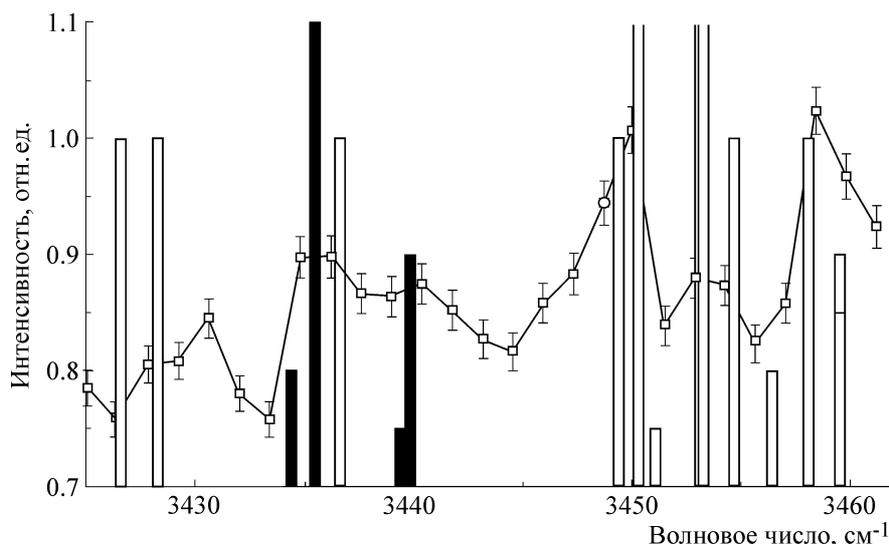
что водородосвязанные комплексы  $\text{H}_2\text{O}$  предпочтительно образуются из пара-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$  в спонтанных процессах орто-пара-спин-конверсии.

В это же время [31–34] нам удалось методом четырехволнового смешения обнаружить вращение мономеров  $\text{H}_2\text{O}$  впервые, насколько нам известно, в объемной воде и водных растворах. Кроме того, мы обнаружили спиновую селективность связывания пара-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$  в воде [32,33] и при гидратировании биополимеров [34], которая наблюдалась ранее [27,28] только в газовой фазе или в криогенных матрицах [29,30]. На рис. 3 показан фрагмент вращательного спектра воды (кружки) и водного раствора белка (квадраты) из работы [32]. Из рисунка видно, что добавление белка сопровождается подавлением линий пара-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$  (см., например, линию  $79,8\text{ см}^{-1}$ ,  $4_{04}\text{--}3_{13}$ ), что было интерпретировано нами как проявление спин-селективного связывания пара- $\text{H}_2\text{O}$  при гидратировании белка [34].

Обнаруженную нами модуляцию огибающей ОН-полосы комбинационного рассеяния в объемной воде [35], фрагмент которой показан на рис. 4 (квадраты), мы интерпретировали как проявление вращательных линий  $\text{H}_2\text{O}$ . Было установлено, что амплитуда экстремумов не уменьшалась согласно зависимости  $\sqrt{n}$  при увеличении числа усреднения спектров  $n$  до 5000.

Такое «сглаживание» характерно для шумовых выбросов. Предполагая, что наблюдаемые экстремумы отражают вклад линий колебательно-вращательных переходов мономеров  $\text{H}_2\text{O}$ , мы наложили на спектр комбинационного рассеяния в воде линии поглощения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (вертикальные полоски на рис. 4), наблюдаемые в хвосте комет [36] в этой области спектра. Заметим, что линии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  отнесены в работе [36] к орто- (сплошные отрезки на рис. 4) и пара-изомерам  $\text{H}_2\text{O}$  (полые отрезки) и коррелируют с экстремумами. Существенно, что недавно [37] колебательно-вращательные линии орто- и пара-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$  были зарегистрированы в воде методом ИК-спектроскопии, которые являются весомым аргументом для подтверждения наших результатов о наличии орто-пара- $\text{H}_2\text{O}$  в воде, полученных ранее [31–35].

Далее, сравнительно недавно [38] также методом инфракрасной спектроскопии колебательно-вращательных переходов спин-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$  над поверхностью воды были обнаружены осцилляции отношения амплитуд линий орто-пара- $\text{H}_2\text{O}$ , среднее значение которого отличалось от равновесного 3:1. Этот факт указывал на то, что вода является неравновесной (О/П  $\neq$  3) по спиновой температуре жидкостью со спонтанным изменением соотношения числа спиновых изомеров. Ранее [39,40] мы наблюдали осцилляции центра ОН-полосы комбинационного



**Рис. 4.** Фрагмент огибающей ОН-полосы спектра комбинационного рассеяния в воде (квадраты) и линии колебательно-вращательных переходов орто- (черные столбики) и пара- (белые столбики) изомеров молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (вертикальные отрезки).

рассеяния в воде, которые обосновывали осцилляциями числа орто- и пара-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$  в воде. Более того, позднее [33] мы измерили орто/пара-отношение впервые, насколько нам известно, в объемной воде. Полученная при комнатной температуре величина ОП = 1:1 отношения соответствовала спиновой температуре  $\sim 30$  К [41] и указывала на то, что вода является неравновесной (перегретой на 270 К) по спиновой температуре жидкостью. Обнаруженная неравновесность по спиновой температуре является термодинамическим базисом высокой чувствительности воды к внешнему воздействию любой природы. Так, повышение температуры воды до  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  (приращение энергии теплового движения молекул  $kT$  на 10%) сопровождалось смещением значения 1:1 ОП-отношения до 2:1 в сторону к равновесному 3:1 [33].

Таким образом, спиновая селективность связывания пара-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$  имеет место в объемной воде и зависит от энергии столкновений молекул  $kT$ . Эта энергия, как было нами установлено [14], совпадает с энергией вращательных квантов орто- и пара-спин-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$  в окрестности температур особых точек воды и льда. Заметим здесь, что этот факт указывает на взаимосвязь процессов в объемной воде: спин-конверсию с энергией  $10^{-6} kT$  [23–25] и ее влияние на «конкуренцию» образование/распад водородных связей (комплексов, кластеров) при изменении энергии броуновского движения ( $kT$ ).

Приведенный выше перечень экспериментальных данных дает основание утверждать, что в объемной воде и водных растворах присутствуют мономеры  $\text{H}_2\text{O}$  (орто- и пара-спин-изомеры). При этом пара-изомеры  $\text{H}_2\text{O}$  демонстрируют спиновую селективность и повышенную вероятность образования водородосвязанных комплексов (см., например, рис. 3) при гидратировании биополимеров.

#### ЛЬДОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ В ВОДЕ

Сделанное в работе [17] предположение о существовании в воде льдоподобных структур и каркасов (клатратов [19–21]) получило в последние годы еще несколько убедительных экспериментальных подтверждений [7,8,14]. Так, в работе [42] был измерен (техникой атомно-силовой микроскопии) период кристаллической структуры льда в пленке воды при комнатной температуре. Далее, применение методов статистики дробных моментов к анализу ОН-полосы комбинационного рассеяния в воде позволило нам [43] выделить в ней компоненту  $3200\text{ см}^{-1}$ , характеристическую для гексагонального льда  $I_h$  [7], вклад которой уменьшался, как и предполагалось, с повышением температуры [44,45] (см. рис. 5). Позднее [22] присутствие в воде льдоподобных структур и подобную температурную зависимость спектральной компоненты льда удалось независимо измерить при рассеянии рентгеновских пучков на ускорителе нового поколения в Стэнфорде, США. Спектроскопия четырехволнового смешения позволила нам обнаружить не только спин-селек-

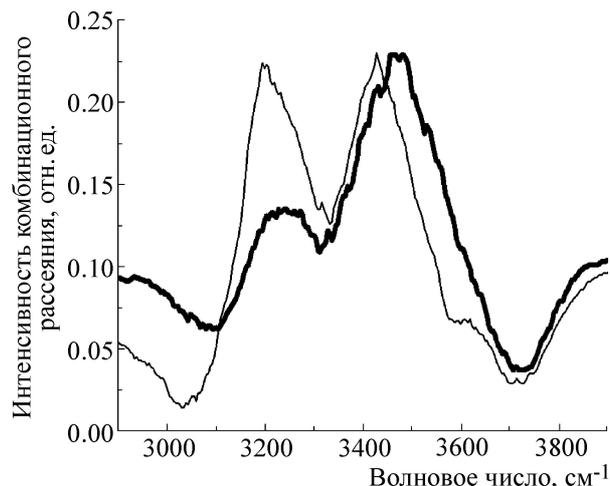
тивное связывание пара-изомеров в структуры при гидратировании биополимеров [32] (см. рис. 3, квадраты), но и выявить кубическую зависимость бриллюэновского сдвига от концентрации белка в водном растворе [46] к величине, характерной для льда. Поскольку сдвиг Бриллюэна пропорционален скорости звука (упругости), то кубическая зависимость указывает на увеличение доли объема, оккупируемого упругими (льдоподобными) гидратными каркасами в трехмерном пространстве, как при спонтанной кристаллизации.

Какие же структуры каркасов в воде и водных растворах наиболее предпочтительны среди огромного многообразия, которое может обеспечить водородная связь [7]? Серия работ [47–49] о структурных превращениях льдов [47], выращенных из свободных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности сверхтекучего гелия, а также в кластерах молекулярных пучков  $\text{H}_2\text{O}$  [48,49] указывает, как и в предшествующих работах [22,42–46], что структура гексагонального льда  $I_h$  наиболее вероятна.

Особый интерес для нас (в связи с обоснованием парадокса Коновалова) представляет работа [49] с пучками молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , в которой обнаружен размер-зависимый фазовый переход «беспорядок–порядок». Этот спонтанный переход от аморфной фазы кластера к кристаллической фазе льда  $I_h$  был обнаружен по появлению в спектре характеристической компоненты  $3200 \text{ см}^{-1}$  при достижении порогового числа молекул (более 275) в кластере. Отсюда следует, что в воде [22,42–45], в которой наблюдается спектральная компонента льда  $I_h$ , и гидратных слоях водных растворов [46] размеры «динамических» структур нанобъектов могут достигать десятков или даже сотен нанометров, что наблюдалось Коноваловым с сотрудниками [4–6].

**Мономеры  $\text{H}_2\text{O}$  в каналах гексагонального льда  $I_h$ .** Из приведенных выше работ следует, что в воде и водных растворах сосуществуют мономеры  $\text{H}_2\text{O}$  и льдоподобные структуры-каркасы. Как будет показано ниже, оба этих фактора взаимосвязаны и необходимы для физического обоснования упомянутых парадоксов.

Мы предположили [50], что мономеры могут находиться в каналах-пустотах льдоподобных структур и получили нетривиальное решение захвата и локализации мономеров. Эксперименты, выполненные в работах [47,49], подтвердили существование такого решения. Здесь существенная для нас, но не обсуждаемая авторами, особенность была выявлена при спонтанном переходе к структуре гексагонального льда  $I_h$  в образцах льдов [47] и в пучках молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [49].

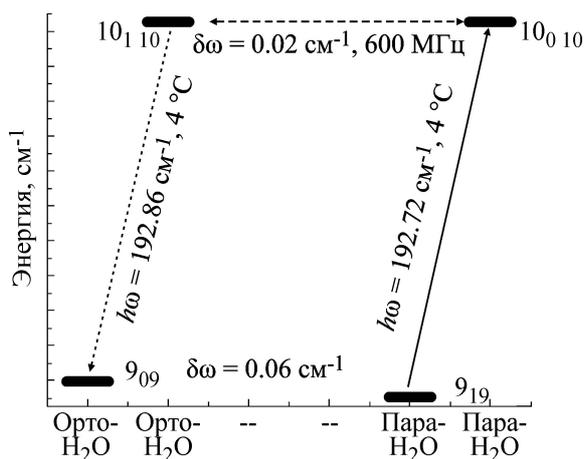


**Рис. 5.** Уменьшение вклада спектральной компоненты льда  $3200 \text{ см}^{-1}$  в ОН-полосу комбинационного рассеяния в воде с повышением температуры от  $13^\circ\text{C}$  (тонкая линия) до  $99^\circ\text{C}$  (толстая линия).

Так скачок распада («исчезновения») аморфного льда ( $\sim 30\%$  объема, рис. 2 в работе [47]) в окрестности температуры  $T = (110–120) \text{ K}$ , хотя и был отнесен авторами к трансформации в кристаллические фазы льдов, но не сопровождался таким же скачком увеличения объема льда  $I_h$  или  $I_c$  (рис. 2 в [47]). Более того, сумма объемов льда  $I_h$  или  $I_c$  становится даже меньше  $100\%$ , как было до  $T = 110 \text{ K}$ , а при  $T = 200 \text{ K}$  практически вся кубическая фаза трансформируется в фазу льда  $I_h$ . Единственным, по нашему мнению, механизмом эвакуации мономеров  $\text{H}_2\text{O}$  после разрушения аморфного льда (кроме частичного испарения при температуре  $110 \text{ K}$ ) является их локализация в каналах-пустотах гексагональных льдов  $I_h$  и  $I_c$ . Последующий дефицит суммарного объема при трансформации (разрушении) льда  $I_c$  в лед  $I_h$  также указывает на возможность освобождения мономеров и их размещение в каналах льда  $I_h$ .

Подобная локализация мономеров  $\text{H}_2\text{O}$ , скорее всего, имеет место при формировании структур льда  $I_h$  и в кластерах пучков [49]. Об этом свидетельствует спектральная компонента заметной амплитуды колебательно-вращательных переходов на частоте мономеров в окрестности  $\sim 3700 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2 в работе [49]).

Приведенные данные работ [47,49] и рассмотренная нами задача движения мономеров  $\text{H}_2\text{O}$  в периодическом поле канала со структурой льда  $I_h$  [50] допускают увеличение числа мономеров, которые повышают биологическую активность и подвижность, в протяженных льдоподобных каналах (при увеличении диаметра нанобъектов).



**Рис. 6.** Схема уровней пара-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$ , энергия ( $h\omega$ ) квантового перехода  $10_0 10 - 9_1 9$  между которыми совпадает с энергией ( $kT_c = 192,72 \text{ см}^{-1}$ ) теплового движения в окрестности  $4^\circ\text{C}$ :  $kT_c = h\omega$ . Верхний уровень пара- $\text{H}_2\text{O}$  ( $10_0 10$ ) образует смешанное квантовое состояние с уровнем орто- $\text{H}_2\text{O}$  ( $10_1 10$ ), разделенных энергетическим зазором  $600 \text{ МГц}$  ( $0,02 \text{ см}^{-1}$ ).

Для обоснования корреляции увеличения диаметра нанобъектов и электропроводности раствора низких концентраций [3–6] применим рассмотренный выше подход к локализации ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  и гидроксила  $\text{OH}^-$  в льдоподобных полостях. В работе [51] было показано, что известная аномалия «быстрой диффузии», двукратной разницы подвижности ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а также электропроводности гексагонального льда обусловлена перемещением ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  по каналам кристаллической структуры льда  $I_h$ . Физика явления обоснована квантовыми различиями иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  по «конфигурации максимальной плотности электронов» от иона  $\text{OH}^-$  [51]. Степень этих отличий оставляют иону  $\text{H}_3\text{O}^+$  единственную траекторию «движения по пустотам структур гексагонального льда, в то время как ион  $\text{OH}^-$  движется по каркасу водородных связей» с меньшей скоростью.

Отсюда следует, что чем больше диаметр нанобъектов [6], тем протяженнее полости-каналы льдоподобных каркасов и, соответственно, выше вероятность перемещения по ним ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и выше удельная электропроводность (биологическая активность). При этом двукратная разность подвижности ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  может приводить к локальному разделению зарядов и формированию  $\zeta$ -потенциала в районе концентраций с экстремумом электропроводности. Поэтому наблюдаемые Коноваловым противоречия параметров отражают фундаментальные закономерности гидратации

и существования квазикристаллических структур Френкеля–Самойлова [8,19].

### ЭФФЕКТ ФАРАДЕЕВСКОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ

Природа действия слабых ЭМП на воду и водные растворы во многом остается неясной [52]. Так, облучение воды в соленоиде, помещенном в фарадеевский контейнер, на частотах  $10\text{--}500 \text{ Гц}$  сопровождается уменьшением амплитуды упругого светорассеяния [53], а после воздействия магнитного поля [54] – уменьшением поверхностного натяжения воды (уменьшение угла смачиваемости капли на поверхности). Наиболее близко к обсуждаемому парадоксу, по-видимому, было наблюдение мультрезонансного повышения удельной электропроводности образца воды в ЭМП соленоида на некоторых частотах поля в диапазоне ( $10^{-2} - 10^3$ ) Гц [55,56] с величиной индукции, сравнимой с полем Земли. Отдельный интерес вызывает стимулирование/ингибирование биологической активности растений и животных при значениях фактора Леднева [57] в условиях комбинированного действия геомагнитного и переменных ЭМП полей, удовлетворяющих условию:

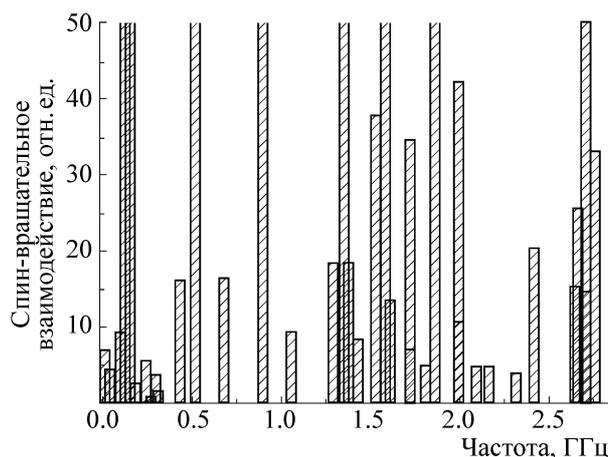
$$\gamma B_{AC} f^{-1} = 0,69; 2,75 \text{ и др.} \quad (2)$$

Здесь  $\gamma$  – гиромагнитное отношение ядер с ненулевым магнитным моментом (так для протона  $\gamma = 42,6 \text{ Гц/мкТл}$ ),  $B_{AC}$  – индукция переменного магнитного поля с частотой  $f$ . При этом физика наблюдаемых явлений обсуждается авторами с привлечением различных свойств воды, но без анализа квантовых различий молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и их спиновой селективности [58]. Ранее [58,59] нами был предложен механизм действия слабых ЭМП на воду и водные растворы через стимулирование орто-пара-спиновой конверсии при резонансной накачке смешанных квантовых состояний (рис. 6). При этом было отмечено, что условия (2), как экспериментально показано в работе [57], выполняется и для ЭМП с индукцией десятки пикотесла и частотой единицы герц, например, для случая действия магнитных бурь [59]. Как упоминалось выше, набор резонансных частот определяется энергетическим зазором между орто- и пара-уровнями и может варьироваться в широком диапазоне от гигагерц (рис. 6) до герц (см., например, нулевой расчетный [60] зазор между уровнями  $7_{71} - 7_{70}$  может в пределах точности счета достигать несколько герц).

Рассмотренные выше процессы имеют место в экспериментах А.И. Коновалова в условиях фарадеевского экранирования образцов [6]. Экранировка ЭМП снимает накачку смешанных квантовых состояний в широком спектре частот шумовых полей, снижает вероятность орто-пара-конверсии. Тогда изменяется орто/пара-отношение, существующее в естественных условиях, и возможность формирования льдоподобных каркасов большого диаметра (см. А.И. Коновалов и др. [6]) при спин-селективном связывании пара-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$  [30] из-за их дефицита (нет индуцированной спин-конверсии – нет новых пара-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$ ). Отсутствие нанообъектов большого размера [6], которые в обсуждаемой концепции выполняют роль наноконтейнеров-депо для мономеров  $\text{H}_2\text{O}$ , а также ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , снимает физическую возможность проявления других параметров (проводимость, биологическая активность и др.), измеренных в работе [6].

**Физика воды: новая концепция.** Таким образом, проведенный выше анализ показывает, что вода и водные растворы обладают некоторыми физическими свойствами, которые не могут быть интерпретированы на основе существующих моделей воды [7,8,17–21]. Предложенная в работе концепция расширяет наше понимание физики воды, не отменяя прежние модели, включением квантовых различий орто/пара-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$  и позволяет физически непротиворечиво обосновать наблюдаемые аномалии и особенности. В этой связи парадоксальное, взаимоисключающее (в рамках существующих моделей воды) поведение большого числа параметров водных растворов, впервые измеренных Коноваловым с сотрудниками [3–6] на большой выборке образцов, может рассматриваться как индикатор фундаментальных закономерностей. Физика параметра низких концентраций водных растворов здесь не рассматривалась в деталях, но выявленная устойчивая закономерность [3–6] их подавления в условиях фарадеевского экранирования слабых ЭМП указывает на влияние фактора спиновой конверсии в смешанных квантовых состояниях с их резонансной накачкой в области низких частот от герц до гигагерц.

Здесь следует отметить работы Дж. Поллака ([61,62] и новая монография [63]). В них показано, что контактная граница (interface) воды (exclusive zone) с гидрофильной поверхностью (в нашем случае с макромолекулами) может иметь толщину микронного масштаба, что согласуется по порядку величины с диаметром нанообъектов Коновалова [3–6]. Более того, Поллак отступил здесь [61,62] от прежней мо-



**Рис. 7.** Дисперсия коэффициента спин-вращательного взаимодействия молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в низкочастотной области (по данным работы [67]).

дели ориентированных диполей  $\text{H}_2\text{O}$  в этой зоне и стал [63] поддерживать нашу модель формирования [15,39,40] льдоподобных каркасов в слое гидратирования [43–46]. Существенно, что он обнаружил и измерил потенциал гидратированного слоя (exclusive zone), который может достигать величины сотен милливольт, что характерно для границы растущего льда  $I_h$  [51]. Заметим, что немонотонная от концентрации зависимость  $\zeta$ -потенциала [6] растворов может отражать формирование и перестройку льдоподобных каркасов в гидратных слоях макромолекул, а их толщина или диаметр нанообъектов Коновалова, в первом приближении, возможно определяется кулоновским отталкиванием при соответствующей концентрации.

При таких значениях потенциала напряженность электрического поля не менее нескольких кВ/см обеспечивает штарковское сближение орто- и пара-уровней [26,64–66]. Физически ясно, что уменьшение зазора между орто- и пара-уровнями (см. верхнюю и нижнюю пару уровней на рис. 6) расширяет диапазон резонансных частот ЭМП, индуцирующих орто/пара-конверсию [26], в сторону низких частот вплоть до нулевых значений при пересечении орто-пара-уровней. Следует отметить, что структура квантовых переходов орто- и пара-изомеров  $\text{H}_2\text{O}$  такова, что их близкорасположенные [14] уровни закрывают весь низкочастотный диапазон от герц до терагерц. Фрагмент распределения этих переходов до частот 2,8 ГГц, который включает частотный диапазон операторов мобильной связи (900 и 1800 МГц) и бытовых СВЧ-нагревателей и микроволновых печей (2,45 ГГц), представлен на рис. 7 по данным

работы [67]. Из рис. 7 ясно видно, что шарковский сдвиг уровней в ЭМП естественной (ионосферные флуктуации или грозовые разряды и магнитные бури и т.д.) и антропогенной (радио-, теле-, каналы мобильной связи и т.п.) природы обеспечит сглаживание этого распределения и высокую спектральную плотность без заметных «провалов», особенно в области низких частот (менее 500 МГц). Отсюда следует, что любое возмущение ЭМП в районе изучаемого образца (воды [11–16,38–41], растворов [1–6], организмов [57,58]) может оказывать влияние на орто/пара-отношение в образце и его отклика. Напротив, фарадеевское экранирование образцов снимает такое влияние и повышает стабильность воспроизводимости результатов измерений. Так, все измерения (около 60 образцов (×) число повторений) в работах Коновалова и сотрудников [3–6] в условиях фарадеевского экранирования растворов показывали устойчивое отсутствие аномалий в области больших разведений.

Несомненно, предложенная концепция требует разработки новых неинвазивных методов экспериментального изучения роли сверхтонких взаимодействий, спин-конверсии и эволюции орто/пара-отношения спиновых изомеров  $H_2O$  в физике воды и водных растворов, особенно в биологических процессах. Из проведенного рассмотрения следует, что орто/пара-отношение спиновых изомеров  $H_2O$  является ключевым фактором свойств воды и функционирования живых организмов [68].

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 11-02-00034а и гранта НШ № 214.2012.2, программы РАН «Спектроскопия и стандарты частоты», а также Программы Президиума РАН № 28 «Физика, химия и биология воды».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. Б. Бурлакова, А. А. Конрадов и И. В. Худяков, Изв. АН СССР. Сер. биол., № 2, 184 (1992).
- 1а. В. В. Белов, Е. Л. Мальцева, Н. П. Пальмина и Е. Б. Бурлакова, Докл. РАН **399** (4), 1 (2004).
2. Г. М. Зубарева, А. В. Каргаполов и Л. С. Ягужинский, Биофизика **48** (2), 197 (2003).
3. А. И. Коновалов, И. С. Рыжкина, Л. И. Муртазина и др., Изв. АН. Сер. хим., № 6, 1207 (2008).
4. И. С. Рыжкина, Л. И. Муртазина, Ю. В. Киселева и А. И. Коновалов, Докл. РАН **428** (4), 487 (2009).
5. Н. П. Пальмина, Т. Е. Часовская, И. С. Рыжкина и др., Докл. РАН **429** (1), 128 (2009).
6. И. С. Рыжкина, Ю. В. Киселева, А. П. Тимошева и др., Докл. РАН **447** (1), 1 (2012).
7. М. Chaplin, *Water Structure and Science*, www.btinternet.com/martin.chaplin/phase.html.
8. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкости* (Изд-во АН СССР, Л., 1945).
9. К. Murata, К. Mitsuoka, Т. Hirai, et al., *Nature* **407**, 599 (2000).
10. L. Baturov and I. Govor, *Phys. of Wave Phenom.* **20** (3), 208 (2012).
11. С. В. Стебновский, *Журн. техн. физики* **74** (1), 21 (2004).
12. G. M. Artmann, C. Kelemen, D. Porst, et al., *Biophys. J.* **75**, 3179 (1998).
13. G. M. Artmann, I. Digel, K. F. Zerlin, et al., *Eur. Biophys. J.* **38**, 589 (2009).
14. S. M. Pershin, *Phys. Wave Phenomena* **16** (1), 15 (2008).
15. S. M. Pershin, *Phys. Wave Phenomena* **17** (4), 241 (2009).
16. С. М. Першин, Л. М. Крутянский и В. А. Лукьянченко, *Письма в ЖЭТФ* **94** (2), 131 (2011).
17. W. C. Röntgen, *Ann. Phys. Chem. N.F.* **XLV**, 91 (1891).
18. J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
19. О. Я. Самойлов, *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (Изд-во АН СССР, М., 1957).
20. Л. Полинг, *Природа химической связи* (Мир, М., 1960).
21. А. К. Лященко, Л. В. Дуняшев и В. С. Дуняшев, *Журн. структур. химии* **47**, S36 (2006).
22. A. Nilsson and L. G. M. Pettersson, *Chem. Phys.* **389**, 1 (2011).
23. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics. Vol. 3: Quantum Mechanics* [third edition] (Pergamon Press, Oxford, 1980).
24. Я. Б. Зельдович, А. Л. Бучаченко и Е. Л. Франкевич, *Успехи физ. наук* **155** (1), 3 (1988).
25. К. М. Салихов, *10 лекций по спиновой химии* (УНИПРЕСС, Казань, 2000).
26. P. L. Chapovsky and L. J. F. Hermans, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 315 (1999).
27. V. I. Tikhonov and A. A. Volkov, *Science* **296**, 2363 (2002).
28. S. A. Potekhin and R. S. Khusainova, *Biophys. Chem.* **118**, 79 (2005).
29. K. Kuyanov-Prozument, M. Y. Choi, and A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **132**, 014304 (2010).
30. R. Sliter, M. Gish, and A. F. Vilesov, *J. Phys. Chem. A* **115**, 9682 (2011).
31. A. F. Bunkin, A. A. Nurmatov, S. M. Pershin, and A. A. Vigin, *J. Ram. Spectrosc.* **36**, 145 (2005).
32. А. Ф. Бункин, А. А. Нурматов и С. М. Першин, *Успехи физ. наук* **176** (8), 883 (2006).
33. S. M. Pershin and A. F. Bunkin, *Laser Physics* **19** (7), 1410 (2009).
34. A. F. Bunkin, S. M. Pershin, R. S. Khusainova, and S. A. Potekhin, *Биофизика* **54** (3), 396 (2009).

35. S. M. Pershin and R. Yu. Pishchalnikov, *Phys. Wave Phenomena* **20** (1), 35 (2011).
36. H. Kawakita, N. Dello Russo, R. Furusho, et al., *Astrophys. J.* **643** (2), 1337 (2006).
37. R. Popa and V. M. Cimpoiasu, *Physics AUC* **21**, 11 (2011).
38. D. J. Morré, J. Orczyk, H. Hignite, and C. Kim, *J. Inorg. Biochem.* **102** (2), 260 (2008).
39. S. M. Pershin, *Phys. Wave Phenomena* **13** (4), 192 (2005).
40. S. M. Pershin, *Laser Physics* **16** (7), 1 (2006).
41. С. Л. Вебер, Е. Г. Багрянская и П. Л. Чаповский, *Журн. эксперим. и теорет. физики* **129** (1), 86 (2006).
42. K. B. Linesh and J. W. M. Frenken, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 036101 (2008).
43. S. M. Pershin, A. F. Bunkin, V. A. Lukyanchenko, and R. R. Nigmatullin, *Laser Phys. Lett.* **4** (11), 809 (2007).
44. С. М. Першин, Т. Г. Адикс, В. А. Лукьянченко и др., *Нелинейный мир* **7** (2), 79 (2009).
45. С. М. Першин, А. Ф. Бункин и В. А. Лукьянченко, *Квантовая электрон.* **40** (12), 1146 (2010).
46. А. Ф. Бункин и С. М. Першин, *Квантовая электрон.* **40** (12), 1098 (2010).
47. В. Б. Ефимов, А. Н. Изотов, А. А. Левченко и др., *Письма в ЖЭТФ* **94**, 662 (2011).
48. C. Perez, M. T. Muckle, D. P. Zaleski, et al., *Science* **336**, 897 (2012).
49. Ch. C. Pradzinski, R. M. Forck, T. Zeuch, et al., *Science* **337** (6101), 1529 (2012). DOI:10.1126/science.1225468
50. С. М. Першин, А. Ф. Бункин и В. Л. Голо, *Журн. эксперим. и теорет. физики* **142** (6, № 12), 1151 (2012).
51. Г. Н. Зацепина, *Журн. структур. химии* **10** (2), 211 (1969).
52. *Труды Международных конгрессов «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине»* (СПб., 2003–2012). www.LFBM-congress.spb.ru
53. P. Vallee, J. Lafait, L. Legrand, et al., *Langmuir* **21** (6), 2293 (2005).
54. I. Otsuka and S. Ozeki, *J. Phys. Chem. B.* **110**, 1509 (2006).
55. Л. П. Семихина и В. Ф. Киселев, *Изв. вузов. Физика*, № 5, 13 (1988).
56. М. В. Березин, Г. Н. Зацепина, В. Ф. Киселев и А. М. Салецкий, *Журн. физ. химии* **65** (5), 1338 (1991).
57. В. В. Леднев, Н. А. Белова, А. М. Ермаков и др., *Биофизика* **53** (6), 1129 (2008).
58. С. М. Першин, *Труды Международного конгресса «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине»* (Изд-во Института аналитического приборостроения РАН, СПб., 2012). www.LFBM-congress.spb.ru
59. С. М. Першин, *Биофизика* **55** (4), 619 (2010).
60. А. Д. Быков, Л. Н. Сеница и В. И. Стариков, *Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекулы водяного пара* (Изд-во СО РАН, Новосибирск, 1999).
61. Zheng, et al., *J. Coll. Interface Sci.* **332**, 511 (2009).
62. Yoo, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 532 (2011).
63. G. N. Pollack, *Fourth Phase of Water*, Edit: Ebner&Sons Publishers (Seattle WA, USA, 2013).
64. С. М. Першин, *Наноструктуры. Мат. физика и моделирование* **7** (2), 103 (2013).
65. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics, Nonrelativistic theory* (Pergamon press, Oxford, 1976).
66. H. J. Loesch and B. Scheel, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2709 (2000).
67. A. Miani and J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **120** (6), 2732 (2004).
68. С. М. Першин, *Биофизика* **58** (5), 723 (2013).

## **H<sub>2</sub>O Ortho-Para Spin Conversion in Aqueous Solutions as a Quantum Factor of Konovalov Paradox**

**S.M. Pershin**

*Wave Research Center, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 38, Moscow, 119991 Russia*

Recently academician Konovalov and co-workers observed an increase in electro conductivity and biological activity simultaneously with diffusion slowing (or nanoobject diameter increasing) and extremes of other parameters ( $\zeta$ -potential, surface tension, pH, optical activity) in low concentration aqueous solutions. This phenomenon completely disappeared when samples were shielded against external electromagnetic fields by a Faraday cage. A conventional theory of water and water solutions couldn't explain "Konovalov paradox" observed in numerous experiments (representative sampling about 60 samples and 7 parameters). The new approach was suggested to describe the physics of water and explain "Konovalov paradox". The proposed concept takes into account the quantum differences of ortho-para spin isomers of H<sub>2</sub>O in bulk water (rotational spin-selectivity upon hydration and spontaneous formation of ice-like structures, quantum beats and spin conversion induced in the presence of a resonant electromagnetic radiation). A size-dependent self-assembly of amorphous complexes of H<sub>2</sub>O molecules leading to the ice  $I_h$  structure observed in the previous experiments supports this concept.

*Key words: H<sub>2</sub>O thermo-induced ortho-para spin conversion, nanoobjects in water solutions, ice-like patterns, Faraday shield*