

## ПАРАДОКС А.И. КОНОВАЛОВА КАК ИНДИКАТОР ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

Першин С.М.

Научный центр волновых исследований института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, 119991, г. Москва, ул. Вавилова 38, [pershin@kapella.gpi.ru](mailto:pershin@kapella.gpi.ru)

Известно, что А.И. Коновалов с сотрудниками [1], существенно расширив инструментальную базу для измерения физико-химических параметров (диаметра ассоциатов, удельная электропроводность, pH, поверхностное натяжение,  $\zeta$ -потенциал, оптическая и биологическая активность) водных растворов низких концентраций и число изучаемых веществ ( $\sim 70$ ), выявил взаимоисключающее, в рамках существующих моделей воды, их поведение. Обнаруженный и статистически ( $\sim 7 \times 70$  опытов) обоснованный парадокс (см. рис.2 из [1]) - увеличение проводимости и биологической активности при увеличении эквивалентного диаметра наноассоциатов, измеренного по методу динамического рассеяния света, что соответствует замедлению диффузии, указывает на неизвестные ранее фундаментальные закономерности. Существенно, что около 25% водных растворов, приготовленных в одинаковых условиях, не имеют подобных аномалий. Этот фактор, несомненно, повышает достоверность предположения о фундаментальной природе парадокса, а не методической ошибке измерений. Кроме этого, было установлено, что экстремумы параметров в области низких концентраций водных растворов пропадают в условиях фарадеевской экранировки образцов от внешних электромагнитных полей (ЭМП) в пермалловом контейнере [1]. При этом, однако, облучение образцов в соленоиде на частоте 7 Гц внутри контейнера восстанавливает все особенности.

Таким образом, список из нескольких десятков выявленных ранее аномалий воды [[www.btinternet.com/martin.chaplin/phase.html](http://www.btinternet.com/martin.chaplin/phase.html)], не имеющих ясной физической интерпретации, расширился почти вдвое.

Предметом настоящей работы является обоснование нового подхода к физике воды, который позволяет физически непротиворечиво интерпретировать наблюдаемые особенности и другие аномалии.

Принципиальным элементом новой концепции является учёт квантовых отличий орто/пара спиновых изомеров орто-пара  $H_2O$  в воде (спиновую селективность гидратирования, квантовые биения и индуцированную резонансным ЭМП спин-конверсию, их самоорганизацию из аморфных комплексов в структуру льда  $Ih$ ) и спиновых взаимодействий с энергиями  $10^{-6} kT$ , помимо теплового движения ( $kT$ ), сил Кулона, Ван-дер-Ваальса и водородной связи, которые составляют основу современных моделей воды. В этой концепции спиновым изомерам  $H_2O$  (орто-изомеры имеют магнитный момент  $=1$  и всегда вращаются; пара- $H_2O$  не имеют магнитного момента, часть из них не вращается и селективно связывается), несмотря на малую энергию  $10^{-6} kT$  сверхтонких взаимодействий, отводится роль медиаторов. Эти медиаторы, вероятность конверсии которых (обмен ориентацией спина) возрастает в смешанных квантовых состояниях и в условиях совпадения энергии  $kT$  в окрестности температур особых точек воды и энергии вращательных квантов ( $h\Omega$ ) орто-пара мономеров  $H_2O$  [2], модулируют водородную связь и управляют структурными превращениями комплексов. Предложенный подход разрабатывался на основе разрозненных экспериментальных данных о свойствах воды, полученных независимо в ряде лабораторий, которые условно систематизированы по признакам: присутствие спин-изомеров  $H_2O$  и формирование льдоподобных каркасов с учетом спиновой селективности и электромагнитных полей.

Следует отметить, что обнаруженные нами методом спектроскопии четырехволнового смешения вращательные спектры спин-изомеров  $H_2O$  в воде и селективность связывания пара изомера  $H_2O$  при гидратировании белков, насколько нам известно, впервые [3], недавно получили подтверждение о проявлении спин-изомеров  $H_2O$  в ИК спектроскопии воды [4].

Наблюдаемый Коноваловым А.И. [1] парадокс увеличения биологической активности (потребление кислорода при всасывании раствора корешками) с увеличением размера ассоциатов при гидратировании макромолекул низкой концентрации в водных растворах, несомненно, обусловлен увеличением числа мономеров  $H_2O$  и скорости их транспорта через водные каналы мембран, как обосновано в работе Р. Агре [5]. Поэтому простое увеличение размера/диаметра ассоциатов  $H_2O$  должно сопровождаться замедлением диффузии, что

показывает динамическое рассеяние в экспериментах А.И. Коновалова [1], а также противоречит механизму транспорта только мономеров  $H_2O$  через водные каналы мембран [5]. При этом в растворе нет дополнительного источника энергии для обеспечения разрыва водородных связей мономеров  $H_2O$  с другими молекулами и увеличения биологической активности. Выявленное противоречие снимается, если признать, что число мономеров  $H_2O$  в растворе увеличивается при их локализации в полостях льдоподобных структур. Число полостей-каналов (контейнеров мономеров) в гидратном слое ассоциатов растет как кубическая степень [6] их диаметра. Такой «запас» мономеров в контейнерах обеспечивает их доставку к водным каналам мембран и рост биологической активности раствора.

Более того, здесь необходимо учесть квантовые отличия спиновых изомеров  $H_2O$ . Селективность связывания пара-изомеров [3] (часть из них не вращается) и селективное увеличение числа («запаса») орто-изомеров (всегда вращаются) в полостях гидратных слоев макромолекул при гидратировании [3] позволяют обнаружить удивительное соответствие орто-изомеров дипольному «замку» в середине водного канала [5], который всегда открыт для вращающихся мономеров  $H_2O$ . Поэтому биологическую активность (пропускную способность мембран), скорее всего, определяют орто-изомеры  $H_2O$ , которые всегда вращаются.

Отсюда, несомненно, следует также то, что эти квантовые отличия спиновых изомеров  $H_2O$  будут приводить к уменьшению вязкости и увеличению подвижности воды/водных растворов при увеличении числа орто-изомеров  $H_2O$ . Это свойство проявляется в других экспериментах с результатом-парадоксом, не получившим полного физического обоснования. Как упоминалось выше, ранее было обнаружено кратное снижение вязкости раствора гемоглобина [7] и воды [8], но только в окрестности особых температурных точек:  $T_c = 36.6$  и  $4$  °С, соответственно. Заметим, что нами предпринимались попытки [2] интерпретировать эти результаты с учетом квантовых отличий орто/пара изомеров  $H_2O$  и их конверсии. Ключевым фактором здесь является выполнение условия резонансного совпадения

$$kT_c = h\Omega_{mn} \quad (1)$$

энергии теплового движения  $kT_c$  и вращательного кванта  $h\Omega_{mn}$  которое определяет, по нашему мнению, значения температур и других особых точек. Столкновительное возбуждение молекул переводит их на верхний уровень, энергия которого почти совпадает с энергией другого изомера и образует с ним смешанное [2] квантовое состояние. Известно [9], что в этом состоянии вероятность спиновой конверсии увеличивается с уменьшением энергетического зазора между орто-пара уровнями. Например, в окрестности  $4$  °С зазор (причем, как верхних, так и нижних) почти в 10 раз меньше, чем для температуры  $36.6$  °С.

В некоторых особых точках, например,  $4$  °С и  $19$  °С, условие совпадения энергий (1) выполняется как для орто, так и для пара-изомеров  $H_2O$ . Кроме этого, энергия верхних и нижних уровней спин-изомеров практически совпадают также (зазор от Гц до ГГц), что сопровождается быстрой конверсией и спонтанной переупаковкой молекул с повышением плотности при переходе через температуру  $4$  °С, а также и реверсией конвекции [10]. Предсказательность закономерности проверялась в работе [2] на примере тяжелой воды и ряде малоизвестных значений особых температур воды и льда. Набор полей, которые индуцируют орто-пара конверсию при резонансной накачке смешанных квантовых состояний, определяется энергетическим зазором между орто и пара уровнями и может варьироваться в широком диапазоне (например, нулевой расчетный [11] зазор между уровнями  $7_{71} - 7_{70}$  может в пределах точности счета достигать несколько Гц).

Рассмотренные выше процессы имеют место в экспериментах А.И. Коновалова в условиях фарадеевской экранировки образцов [1]. 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 при спин-селективном связывании пара-изомеров  $H_2O$  [3] из-за их дефицита (нет индуцированной спин-конверсии – нет новых пара-изомеров  $H_2O$ ). Отсутствие наноассоциатов большого размера [1], которые в обсуждаемой концепции выполняют роль наноконтейнеров-депо для мономеров  $H_2O$ , а также ионов  $H_3O^+$ , снимает физическую возможность проявления других параметров (проводимость, биологическая активность и др.), измеренных в работе [1].

## PARADOX A.I. KONOVALOVA AS AN INDICATOR OF THE FUNDAMENTAL PHENOMENA

*Pershin S.M.*

Wave Research Center of Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia,  
[pershin@kapella.gpi.ru](mailto:pershin@kapella.gpi.ru)

### Литература

1. Рыжкина И.С., Киселева Ю.В., Тимошева А.П., Сафиуллин Р.А., Кадилов М.К., Валитова Ю.Н., Коновалов А.И. // ДАН. 2012. т. 447. №1. с. 1-7.
2. Pershin S., Coincidence of rotational energy of ortho-para molecules and translation energy near specific temperatures in water and ice. // Phys. of Wave Phenomena, 2008, т. 16(1), с. 15-25.
3. Бункин А.Ф., Нурматов А.А., Першин С.М., УФН, 2006, т. 176(8), с. 883-889.
4. Popa R., Cimpoiasu V.M. // FTIR analysis of ortho/para ratio in liquid water isotopomers. mplications for enantiodifferentiation in amino acids. Physics AUC. 2011. V. 21. PP.11-18.
5. Murata K., Mitsuoka K., Hirai T., Walz T., Agre P., Heymann J. B., Engel A., Fujiyoshi Y. // Structural determinants of water permeation through aquaporin-1. Nature. 2000. V. 407, P. 599-602
6. Бункин А.Ф., Першин С.М. // Низкочастотная спектроскопия биомолекул в водных растворах с помощью четырехволнового взаимодействия. Квант. Электроника. 2010. Т.40. №12. С. 1098-1102.
7. Artmann G.M., Kelemen C., Porst D., Buldt G., and Chien S. // Temperature Transitions of Protein Properties in Human Red Blood Cells. Biophys. J. 1998. V. 75. P. 3179.
8. Стебновский С.В.// Журнал технической физики, 2004. Т. 74. В.1. С. 21-24.
9. Charovsky P.L. and Hermans L.J.F. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1999. V. 50. P. 315.
10. Першин С.М., Крутянский Л.М., Лукьянченко В.А. // Об обнаружении неравновесных фазовых переходов в воде. Письма в ЖЭТФ. 2011. т. 94(2), с 131-136.
11. Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И. // Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекулы водяного пара. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 1999. 375 С.