

КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ВОДЕ

© 2014 г. А.В. Дроздов, Т.П. Нагорская

Институт аналитического приборостроения РАН, 190103, Санкт-Петербург. Рижский пр., 26

E-mail: av@biophys.ru

Поступила в редакцию 10.02.14 г.

После доработки 15.06.14 г.

Проведены исследования динамики физических характеристик воды с помощью различных методов молекулярно-структурного анализа – ИК-спектроскопии, рамановской спектроскопии, СВЧ-радиометрии и ЯМР в магнитном поле Земли. Установлено, что изменения физических характеристик воды подчиняются определенным закономерностям. Во всех экспериментах, независимо от используемого метода анализа, наблюдались близкие по значению и хорошо воспроизводимые периоды колебаний измеряемых величин. Значения этих периодов составляют: 1–3, 5–9, 10–13, 14–18, 21–29, 30–39, 41–55 и ~60 мин. Амплитуды этих колебаний варьируются до 10%. Выявленный квазипериодический характер межмолекулярных взаимодействий, исходя из теории двухструктурной модели воды, можно связать с динамикой взаимных переходов между локальными структурными неоднородностями воды. Выдвинуто предположение, что наблюдаемый периодический характер межмолекулярных взаимодействий может быть связан со спиновой изомерией молекул воды. Обсуждаются вопросы связи между колебаниями физических свойств воды и биоритмикой.

Ключевые слова: физические свойства воды, структурные особенности воды, динамика физико-химических свойств воды, спиновая изомерия воды, орто- и пара-молекулы воды, межмолекулярные взаимодействия в воде, ритмические процессы, биоритмы.

О возможной роли воды в биологических процессах уже многие десятилетия задумываются физики, химики и биологи. Ее уникальная роль проявляется не только в том, что вода служит специфической средой для протекания биохимических реакций, но, возможно, и непосредственно участвует в регуляции биологических процессов. По мнению ряда исследователей, именно вода создает предпосылки для управления биопроцессами, причем не только на уровне макромолекул биополимеров, но и на мембранном, а также и на клеточном уровнях [1–3]. Большое внимание ученых всего мира уделяется проблеме локальной «структуры» воды [4–8]. (Употребление понятия «структура» в кавычках связано с желанием отделить это понятие от чисто кристаллографического трактования, имеющего исключительно статический характер. Под понятием «структура» воды мы будем иметь в виду в том числе и динамическое упорядочивание.) Предполагается, что именно «структурные» перестройки воды под действием внешних факторов, в том числе низкоинтенсив-

ных, отвечают за многие биологические явления [2,9].

Однако, несмотря на многочисленные работы по изучению «структуры» воды [10,11], у большей части научного сообщества до сих пор имеются сомнения в принципиальной возможности существенного влияния «структурных» перестроек на процессы в живых системах. Основы такого скепсиса связаны с термодинамическим подходом, используемым современной наукой при изучении роли воды в биологических процессах. В рамках этого подхода постулируется невозможность изменения состояния системы внешним воздействием, энергия которого много меньше тепловой энергии системы (величина которой порядка kT).

Тем не менее к настоящему моменту в научной литературе накопился критический объем экспериментальных результатов, свидетельствующих о действии физических факторов низкой интенсивности как на биологические системы, так и на физико-химические свойства воды (см. библиографию в работах [12,13]). Однако многие из этих результатов обладают плохой повторяемостью. Создалась вообще парадоксальная ситуация: с одной стороны, на-

Сокращения: ЯМР – ядерный магнитный резонанс, НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение.

копленные факты свидетельствуют о действии внешних физических полей на «структуру» воды, а с другой – плохая воспроизводимость говорит не в пользу принципиальной возможности подобного эффекта.

Попытка разобраться в образовавшемся парадоксе приводит к предположению о том, что основная причина расхождения получаемых результатов связана с плохой повторяемостью самих экспериментальных условий. Предполагается, что те или иные явления могут наблюдаться лишь в строго определенных условиях, и если все они не соблюдены, то это приведет к полной или частичной невоспроизводимости результатов. А поскольку механизмы «структурных» перестроек в воде к данному моменту почти совсем не изучены, выяснить, какие экспериментальные условия не соблюдены, не представляется возможным.

В наших исследованиях обнаружено явление, которое также может быть причиной «плохой» воспроизводимости экспериментальных результатов при молекулярно-структурном анализе воды. Суть явления заключается в квазигармоническом изменении физико-химических характеристик водной системы. Полученные результаты не связаны с погрешностями измерений и обусловлены, с нашей точки зрения, исключительно динамикой межмолекулярных взаимодействий в воде под действием внешних электромагнитных полей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Во всех исследованиях в качестве образцов использовали бидистиллированную воду, полученную в стеклянном бидистилляторе. Удельная электропроводность воды составляла ~ 2 – 4 мкСм/см, pH $\sim 6,0$. Термостатирование образцов проводили с помощью программируемого жидкостного циркуляционного термостата DC 30-K15 (Thermo Scientific Inc., США). Точность поддержания заданной температуры – $\Delta t = \pm 0,1^\circ\text{C}$. Для развязки аналитического оборудования от колебаний напряжения сети все приборы подключали к источнику бесперебойного питания с двойным преобразованием MegaLine 5000 ($W_{\text{max}} = 3500$ Вт), имеющему коэффициент нелинейных искажений $< 1\%$.

В своей работе мы использовали следующие методы: спектроскопию комбинационного рассеяния, инфракрасную спектроскопию, СВЧ-радиометрию, ядерный магнитный резонанс в магнитном поле Земли. Данные методы являются общепризнанными для анализа молекулярного строения вещества и широко приме-

няются при исследованиях физико-химических свойств воды и водных растворов.

ИК-спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия является универсальным физическим методом, применяемым при исследовании структурных особенностей различных органических и неорганических соединений. Метод позволяет получать информацию о валентных, деформационных и либрационных колебаниях молекул воды, характеризуя тем самым межмолекулярные взаимодействия в целом.

В наших экспериментах спектры поглощения воды получали на ИК-фурье-спектрометре IRPrestige-21 (Shimadzu Corporation, Япония). Полный частотный диапазон спектрометра составляет 350 – 7800 см^{-1} . Спектры регистрировали с разрешением 1 см^{-1} . Использовали как режим накопления, так и одиночное сканирование спектра. В режиме накопления каждая экспериментальная точка усреднялась по 20 измерениям. Время записи полного спектра в этом случае не превышало 30 с.

Анализировали следующие «водяные области» из общего спектра: 2290 – 1950 см^{-1} – составные колебания $\nu_2 + \nu_L$ ($\bar{\nu}_{\text{max}} \sim 2130$ см^{-1}); 3720 – 2820 см^{-1} – валентные колебания ν_{OH} ($\bar{\nu}_{\text{max}} \sim 3400$ см^{-1}); 5600 – 4540 см^{-1} – валентно-деформационные колебания $\nu_2 + \nu_{\text{OH}}$ ($\bar{\nu}_{\text{max}} \sim 5180$ см^{-1}); 7300 – 6000 см^{-1} – обертоны-полосы валентных колебаний $2\nu_{\text{OH}}$ ($\bar{\nu}_{\text{max}} \sim 6880$ см^{-1}).

Результаты, полученные для каждой из «водяных» полос, имели одинаковый характер.

Для работы в ближней инфракрасной области использовали разборные Si-кюветы, толщина слоя образца варьировалась от 50 до 100 мкм для полос $\nu_2 + \nu_L$ и ν_{OH} . Для регистрации спектра полосы $2\nu_{\text{OH}}$ и $\nu_2 + \nu_{\text{OH}}$ использовали метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Метод основан на поглощении поверхностным слоем исследуемого вещества электромагнитного излучения, входящего из призмы полного внутреннего отражения, которая находится в оптическом контакте с изучаемой поверхностью. Кюветы для исследования данным методом были выполнены либо из Si, либо из Se, толщина слоя воды составляла ~ 5 мм.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния снимали на рамановском спектрометре RamanFlex 400 (PerkinElmer, США). Диапазон сканирования от 230 до 3500 см^{-1} . Мощность источника лазерного излучения – 300 мВт, передаваемая образцу мощность ≤ 100 мВт, $\lambda = 785$ нм. Спектральное разрешение – 4 см^{-1} . Образец

воды находился в светозащищенном корпусе. Длительность лазерного облучения образца составляла 4 с, время записи сигнала – 4 с. Фон снимали перед каждым измерением. Объем образца составлял ~ 250 мл. При анализе использовали область от 3000 до 3500 см^{-1} валентной полосы колебаний молекул воды ($\bar{\nu}_{\text{max}} \sim 3400 \text{ см}^{-1}$).

СВЧ-радиометрия. Среди многочисленных способов исследования структуры вещества особой ценностью обладают методы, позволяющие получать информацию о свойствах изучаемой среды без физического воздействия на изучаемый объект. Одним из таких методов является ближнепольное СВЧ-зондирование в пассивном режиме. Анализ собственных радиоизлучений исследуемого образца позволяет получать информацию о процессах, происходящих на молекулярном уровне.

Наши эксперименты были проведены на сверхчувствительном СВЧ-радиометре «Радиометр» («Телемак», Саратов) [14,15]. СВЧ-радиометр имел следующие технические характеристики: объем образца ~75 мл; центральная частота приема – 1 ГГц; полоса приема на уровне 1/2 – 25 МГц; чувствительность – 0,3 К ($< 10^{-17}$ Вт); приемная СВЧ-полосковая антенна согласовывалась с водой на частоте 1 ГГц; приемная антенна возбуждалась магнитной компонентой радиоволны, что снижало влияние фоновых электромагнитных излучений и увеличивало глубину радиозондирования.

Исследования проводили в изолированном помехозащищенном боксе с подавлением электромагнитного фона не хуже –30 дВ (на частоте приема).

На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки.

Ядерный магнитный резонанс в магнитном поле Земли. Для изучения молекулярных структур существует множество методов, однако только рентгеновская кристаллография и ЯМР обладают разрешением, позволяющим не только определять точное расположение атомов в молекуле, т.е. молекулярную структуру соединений, но и различать как статические, так и подвижные структуры, давая информацию о внутри- и межмолекулярной динамике.

Эксперименты по наблюдению ЯМР в магнитном поле Земли были проведены на учебно-научной базе «Старорусское» физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета. В основе работы экспериментальной установки [16] лежит принцип измерения свободной ядерной индукции, предложенный авторами работы [17].

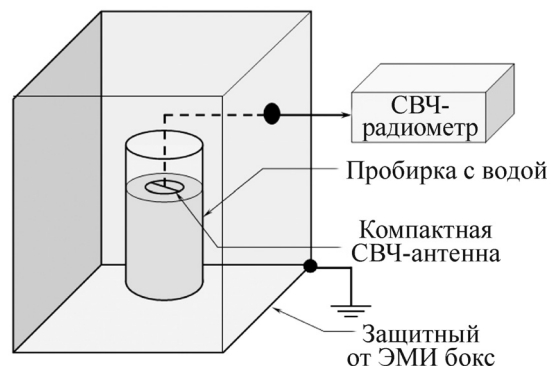


Рис. 1. Схема опыта по СВЧ-радиометрии воды.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В нашей работе анализировалась временная зависимость интенсивности поглощения/излучения зондирующего излучения образцами воды, полученная одним из вышеописанных методов. Выбор такого подхода обусловлен тем, что именно увеличение или уменьшение уровня интенсивности зондирующего излучения связан с изменением числа локальных структурных неоднородностей, поглотивших/испустивших зондирующее электромагнитное излучение (при условии постоянства объема образца и его температуры, что выполнялось во всех экспериментах). В свою очередь динамика локальных структурных неоднородностей напрямую связана с динамикой межмолекулярных взаимодействий в исследуемой системе.

Суть всех экспериментов заключалась в том, что одним из перечисленных выше методов через равные промежутки времени (10 с, 30 с, 1 или 3 мин) регистрировали «водный сигнал». Длительность каждого эксперимента составляла от 60 до 600 мин.

Методика ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. При исследовании методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния регистрировали участок спектра, в который входила интересующая «водная полоса» (рис. 2а – ИК-спектр, рис. 3а – спектр комбинационного рассеяния). После записи спектра для улучшения соотношения сигнал/шум рассчитывали площадь под кривой в наперед заданном частотном интервале «водной полосы» (заштрихованные области). В дальнейшем при анализе использовали именно интегральную интенсивность выбранного участка спектра. Выбранные частотные диапазоны оставались постоянными во всех экспериментах.

Методика СВЧ-радиометрии. В случае СВЧ-радиометрии измерения собственных излучений

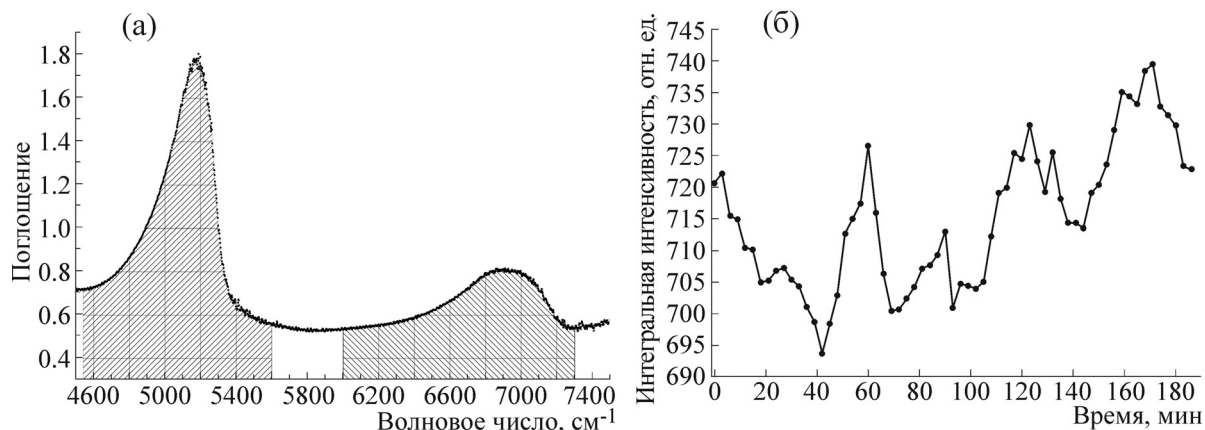


Рис. 2. (а) – ИК-спектр «водных» полос ($\bar{\nu}_{\text{max}} \sim 5180 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{\text{max}} \sim 6880 \text{ cm}^{-1}$) и области интегрирования (заштрихованные части); (б) – динамика интегральной интенсивности для полосы валентно-деформационных колебаний ($\bar{\nu}_{\text{max}} \sim 5180 \text{ cm}^{-1}$).

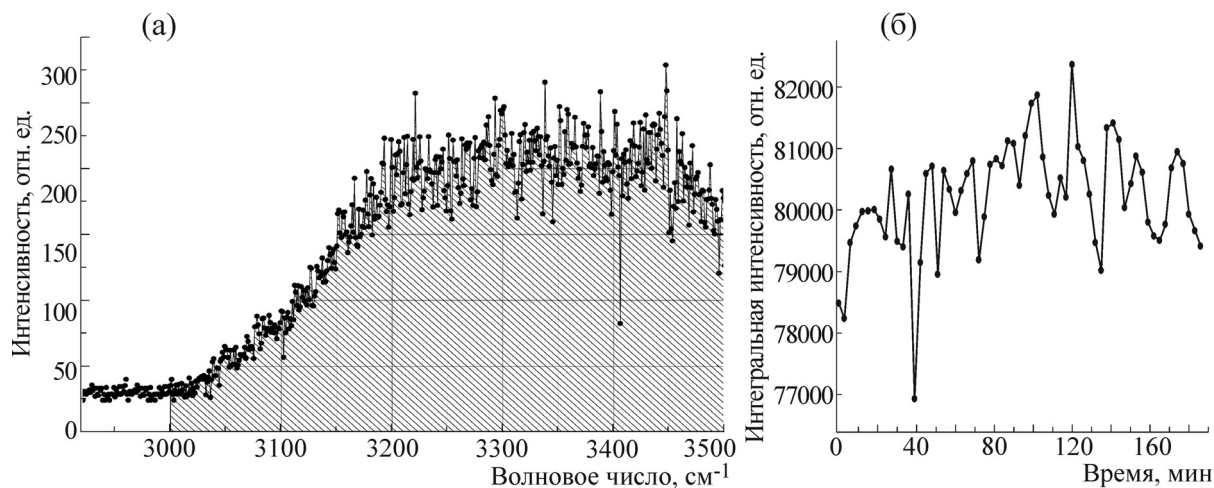


Рис. 3. (а) – Спектр комбинационного рассеяния и область интегрирования ($\bar{\nu}_{\text{max}} \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$, заштрихованная часть), (б) – динамика интегральной интенсивности валентной полосы колебаний молекул воды ($\bar{\nu}_{\text{max}} \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$).

от воды на частоте 1 ГГц осуществляли непрерывно, с частотой оцифровки сигнала 10 Гц. Для анализа динамики интенсивности СВЧ-излучения весь сигнал разбивали по шкале времени на 30-секундные интервалы, затем для этих интервалов рассчитывали мощность, представляющую собой площадь под кривой, которую и использовали при анализе динамики интенсивности СВЧ-излучения от воды (рис. 4).

Методика ЯМР измерений. В экспериментах по ЯМР анализировали сигнал спада свободной ядерной индукции в магнитном поле Земли от протонов [18]. Программное обеспечение используемого ЯМР-релаксометра позволяет получать спектр сигнала (рис. 5) и «вырезать» на нем участок спектра, относящийся только к отклику от протонов (заштрихованная область

на рис. 5). Значение ядерной макроскопической намагниченности определяли не по амплитуде центральной спектральной линии, а вычисляли интегральную интенсивность «протонного» участка спектра (заштрихованная область на рис. 5). В дальнейшем при анализе использовали именно динамику интегральной интенсивности ЯМР-сигнала от протонов воды (рис. 6).

Окончательным этапом исследования являлся частотно-временной анализ интегральной интенсивности измеряемой величины (рис. 2б, 3б, 4, 6).

Необходимо заметить, что получаемые в ходе выполнения работы результаты содержали шумы и являлись нестационарными во временной области. Все это создавало трудности для анализа получаемых данных с помощью обще-

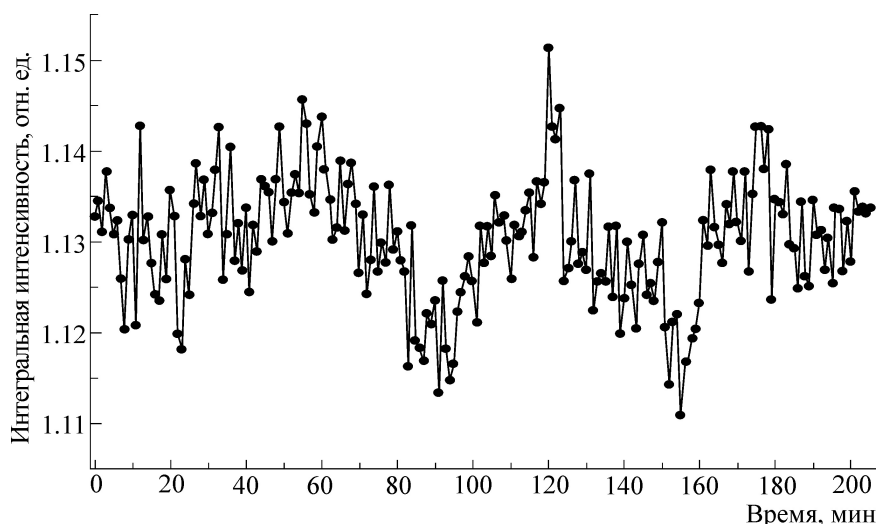


Рис. 4. Динамика интегральной интенсивности СВЧ-излучения от воды на частоте 1 ГГц.

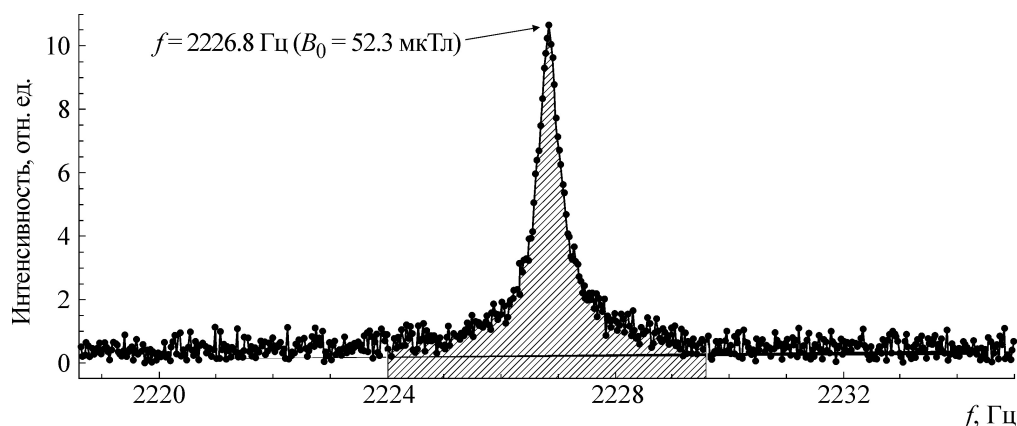


Рис. 5. Фурье-спектр спада сигнала свободной ядерной индукции в магнитном поле Земли (заштрихованная область – участок спектра от протонов воды).

принятых подходов (с использованием фурье-преобразования). Поэтому частотно-временной анализ получаемых экспериментальных результатов осуществляли с помощью вейвлет-преобразования в среде MATLAB 7.11.

Выбор вейвлет-преобразования обусловлен тем, что, в отличие от преобразования Фурье, он позволяет анализировать нестационарные процессы, а также дает двумерную развертку одномерного процесса, при котором частота и время рассматриваются как независимые переменные. Это, в свою очередь, позволяет анализировать свойства исследуемого процесса одновременно во временной и частотной областях. В качестве базисной функции вейвлет-преобразования нами использовался вейвлет Морле.

Сравнение результатов, полученных с помощью вейвлет-преобразования, с результатами быстрого преобразования Фурье (для наиболее

стационарных участков экспериментальных данных) показало неплохое совпадение значений гармонических составляющих, полученных обоими методами. На результаты анализа частота выборки, с которой проводили регистрацию экспериментальных данных, не влияла. Все эти факты говорят о корректности применения вейвлет-преобразования при анализе экспериментальных результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 7–10 представлены результаты вейвлет-анализа динамики интегральных интенсивностей сигналов, полученных методами ИК-спектроскопии (рис. 7), спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 8), СВЧ-радиометрии (рис. 9) и ЯМР (рис. 10). Из представленных результатов следует, что, независимо от исполь-

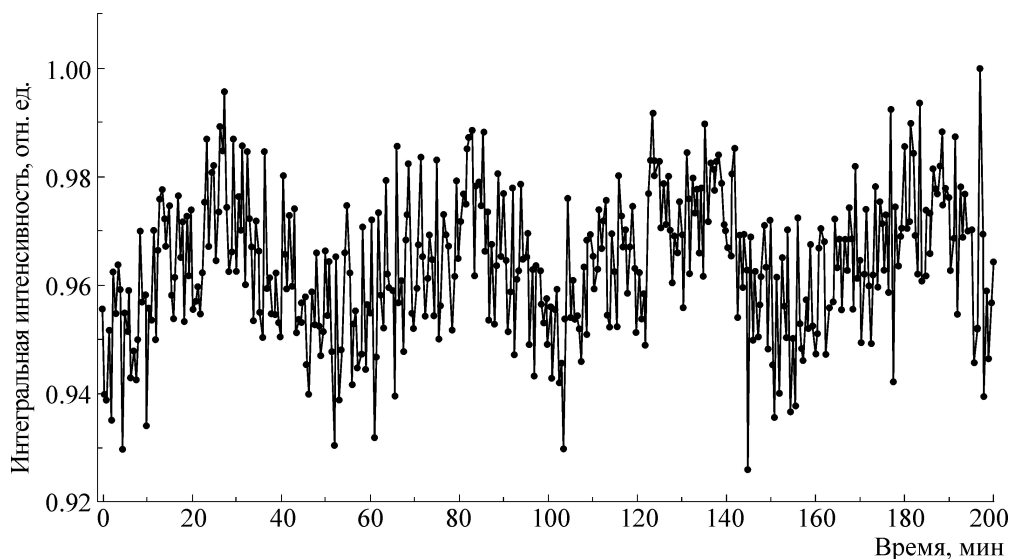


Рис. 6. Динамика интегральной интенсивности («протонной плотности») ЯМР-сигнала в магнитном поле Земли.

зуемого метода исследования, в динамике интенсивностей поглощения/излучения аналитического сигнала имеются близкие по значению гармонические составляющие. Анализ всех проведенных экспериментов показал, что в частотных спектрах присутствуют гармоники, соответствующие периодам: 1–3, 5–9, 10–13, 14–18, 21–29, 30–39, 41–55 и ~60 мин. Важно заметить, что получаемые «водные гармоники» имеют высокую повторяемость, однако не всегда в анализируемых спектрах все гармоники присутствуют одновременно.

Хорошо известно, что результаты, полученные любыми спектроскопическими методами, в силу высокой чувствительности этих методов анализа сильно зависят от малейших изменений температуры образца. В наших экспериментах все образцы находились в контролируемых термостатируемых условиях. В экспериментах по ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и СВЧ-радиометрии амплитуда изменений температуры образца не превышала $\Delta t = \pm 0,1^\circ\text{C}$, а в ЯМР экспериментах — $\Delta t = \pm 1^\circ\text{C}$.

Несмотря на хорошее термостатирование, нами были проведены дополнительные эксперименты, которые позволили оценить степень влияния динамики температуры образца на динамику измеряемых физических величин. В этих экспериментах образцы не термостатировались, динамика их температуры определялась динамикой температуры окружающей среды (температуру окружающей среды регистрировали один раз в секунду). Полученные результаты свидетельствуют о том, что температура образца не определяет

динамику интенсивности поглощения/излучения зондирующего излучения водой.

ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошее совпадение периодов гармонических составляющих в динамике измеряемых величин (полученных различными физическими методами) может быть указанием на то, что наблюдаемый квазигармонический характер относится к физическим процессам, проходящим в воде на молекулярном уровне. Общепринятым считается, что вода в жидком состоянии — это неравновесная система. В воде может существовать лишь локальное равновесие, суть которого заключается в квазиравновесии непрерывных переходов между дискретными состояниями воды. Таким образом, наблюдаемые нами квазипериодические процессы отражают именно динамику межмолекулярных взаимодействий в воде, т.е. динамику взаимных переходов между локальными структурными неоднородностями воды, и никак не связаны с погрешностями экспериментов и особенностями используемых методов молекулярно-структурного анализа.

В пользу того факта, что наблюдаемые нами колебания не связаны с техническими и методическими ошибками, говорят и работы Ф.Р. Черникова [19,20]. В этих работах впервые методом динамического светорассеяния в воде и водных растворах были обнаружены колебания интенсивности светорассеяния. Похожие колебания наблюдались и авторами работы [21] в интенсивности люминесценции от водных растворов. Периоды колебаний во всех этих работах очень хорошо совпадают с гармониче-

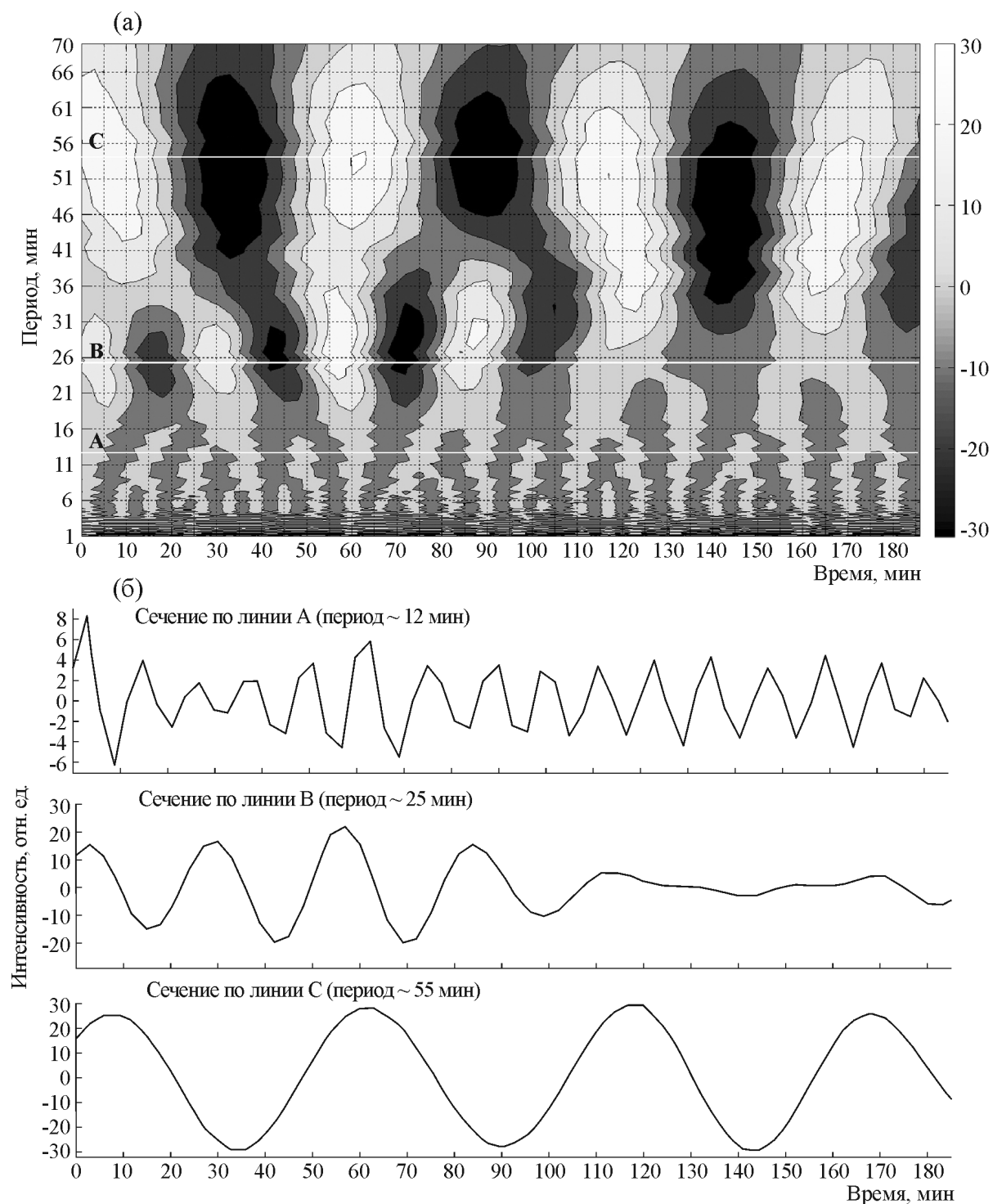


Рис. 7. (а) – Вейвлет-преобразование динамики интегральной интенсивности для полосы валентно-деформационных колебаний ИК-спектра воды $\bar{\nu}_{\max} \sim 5180 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2б), (б) – гармонические составляющие анализируемого сигнала вдоль основных периодов.

скими составляющими, обнаруженными в нашей работе.

Для объяснения полученных результатов Ф.Р. Черников высказал предположение «...В

соответствии с теорией молекулярного рассеяния света в жидких средах рассеяние происходит на оптических неоднородностях, связанных с флуктуациями температуры, плотности в локальных областях среды. Согласно двухструк-

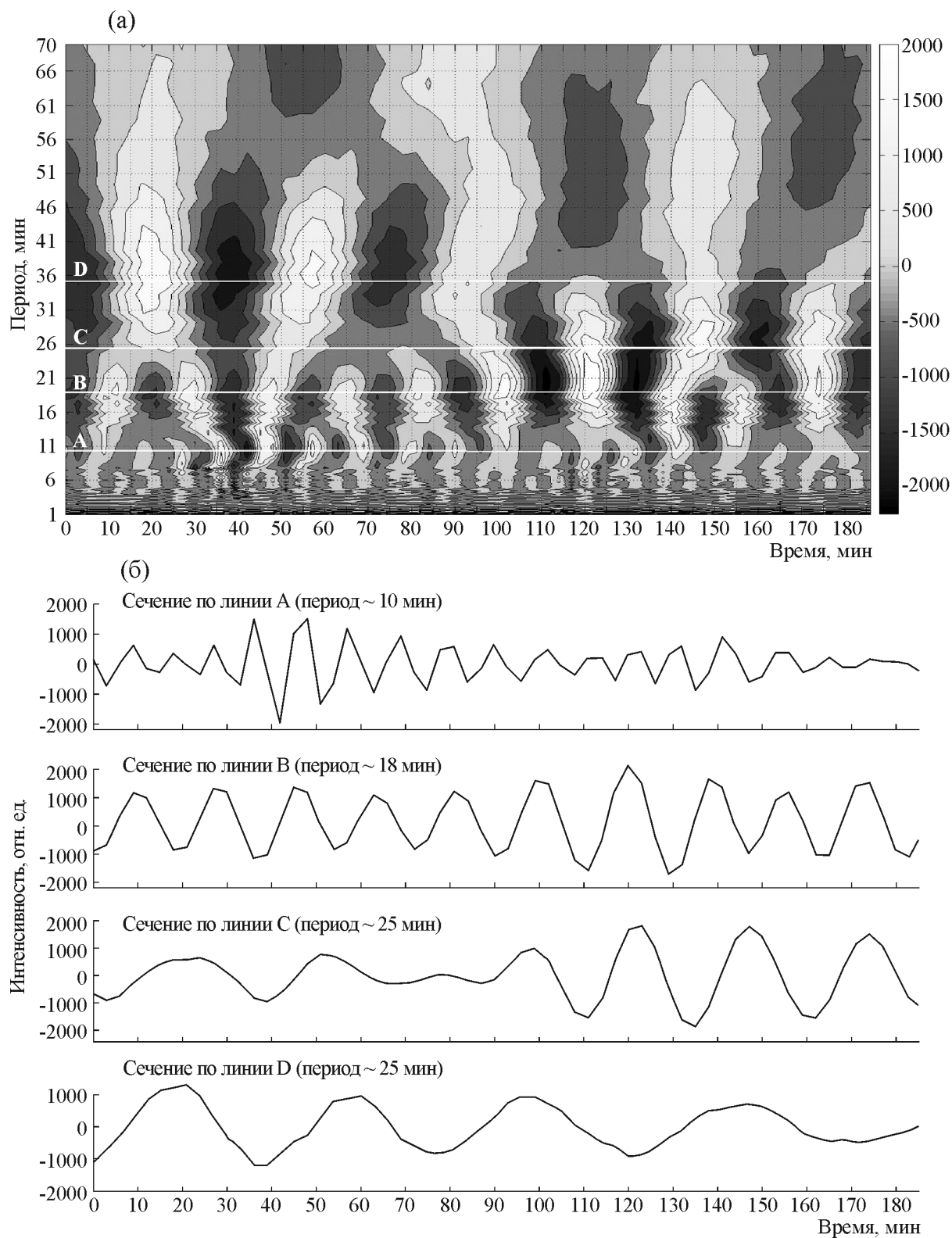


Рис. 8. (а) – Вейвлет-преобразование динамики интегральной интенсивности валентной полосы колебаний молекул воды $\nu_{\max} \sim 3400 \text{ см}^{-1}$ спектра комбинационного рассеяния (рис. 3б), (б) – гармонические составляющие анализируемого сигнала вдоль основных периодов.

турным моделям, основные идеи которых сохраняются и в более адекватных континуальных

моделях, вода имеет локальные различия структуры с постоянной динамикой взаимных пере-

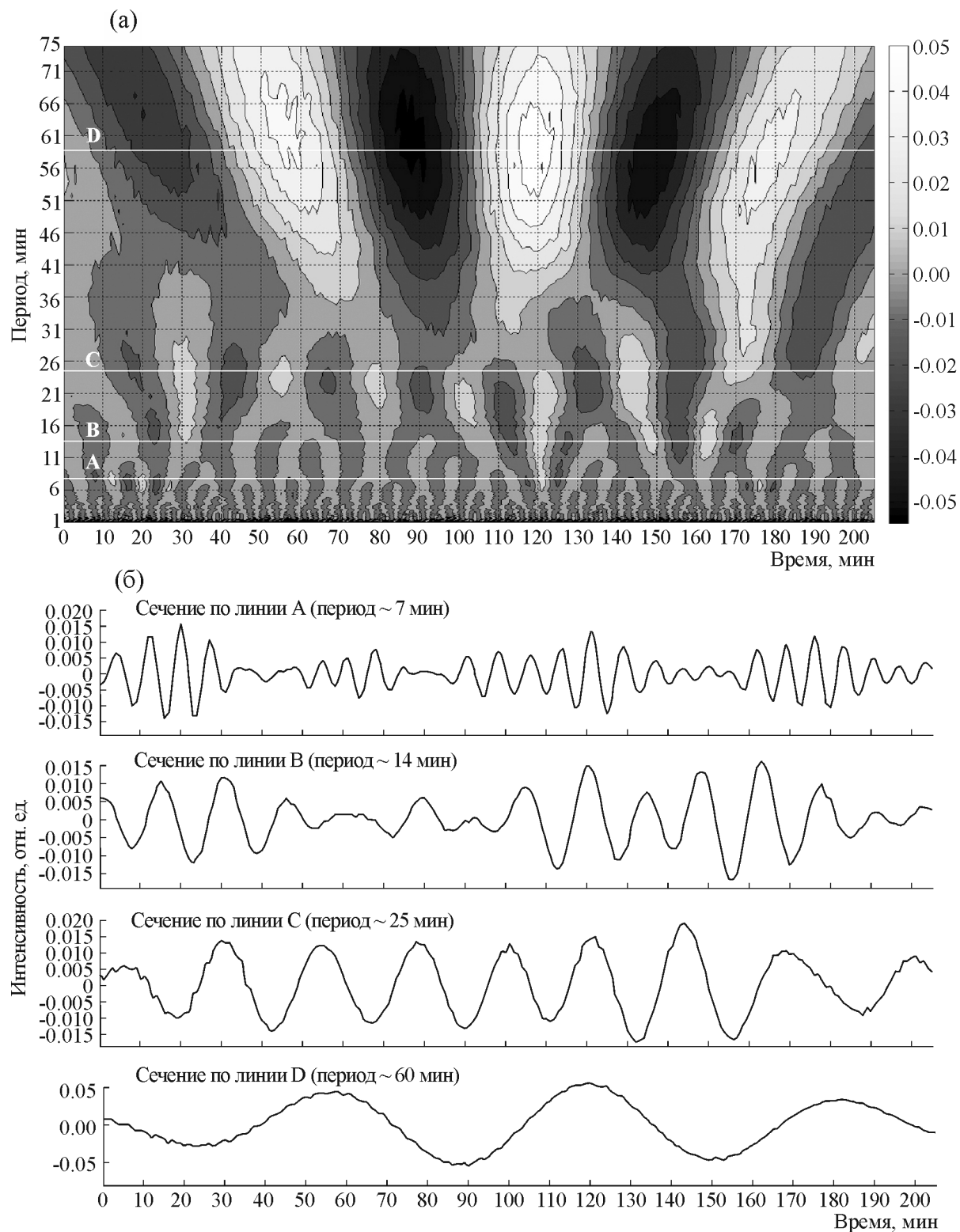


Рис. 9. (а) – Вейвлет-преобразование динамики интегральной интенсивности СВЧ-сигнала от воды на частоте 1 ГГц (рис. 4), (б) – гармонические составляющие анализируемого сигнала вдоль основных периодов.

ходов (мерцающие кластеры). Исходя из этого, увеличение и уменьшение уровня рассеянного сигнала можно связать с увеличением и уменьшением

числа структурных неоднородностей, и в нашей работе показана временная упорядоченность подобных структурных переходов» ([19], с. 600).

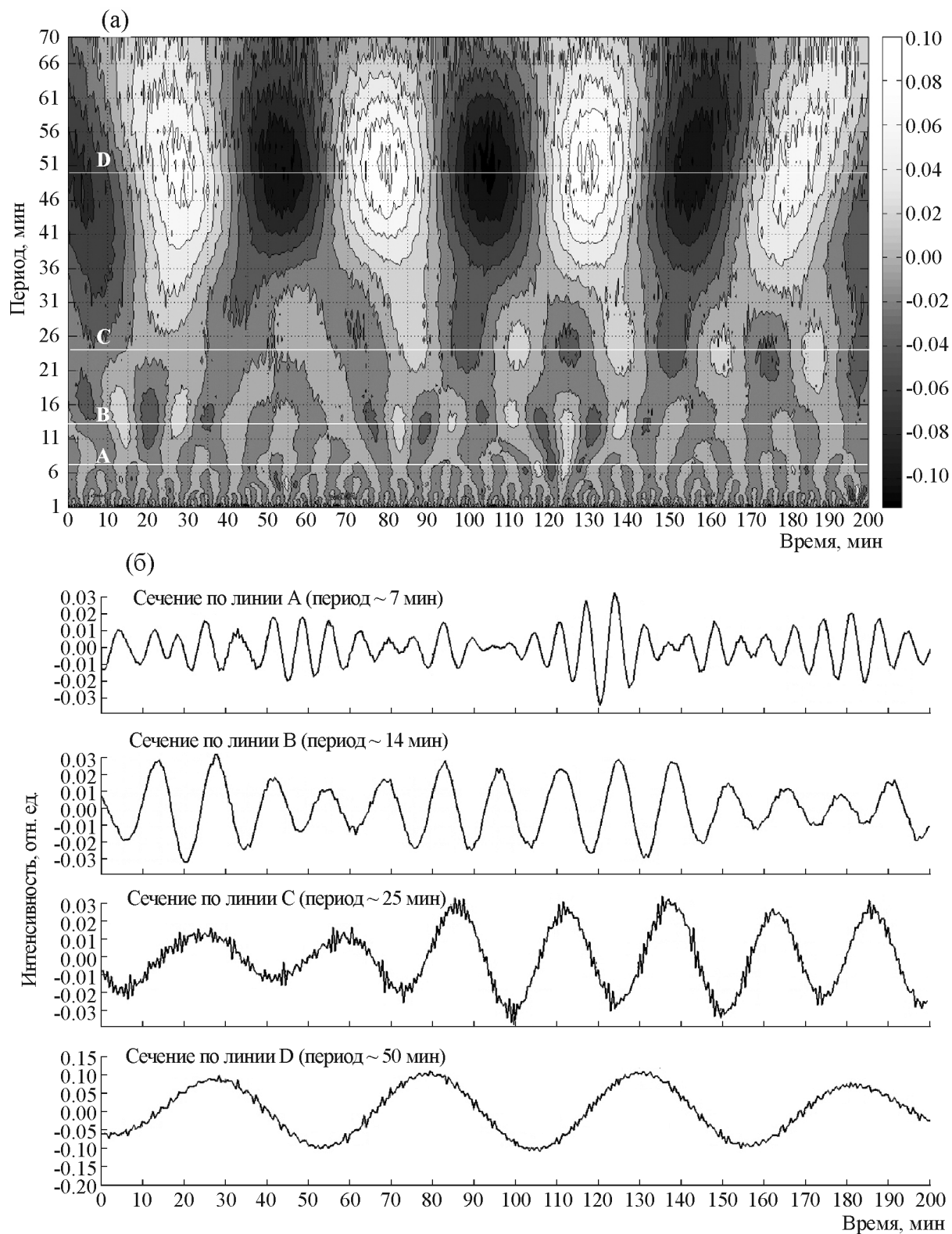


Рис. 10. (а) – Вейвлет-преобразование динамики «протонной плотности» (интегральной интенсивности ЯМР-сигнала от протонов воды) на рис. 7, (б) – гармонические составляющие анализируемого сигнала вдоль основных периодов.

Мы считаем, что полученные нами результаты свидетельствуют в пользу правомерности

гипотезы о квазигармоническом характере локальных структурных перестроек в воде. Од-

нако остается совершенно непонятным, какая причина/причины могут быть ответственными за локальные «структурные» перестройки в воде с временами, не характерными для релаксационных процессов в воде.

Методы молекулярно-структурного анализа, такие как ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и СВЧ-радиометрия, заслуженно относятся к высокочувствительным методам, и полученные с их помощью результаты позволяют констатировать квазигармонический характер межмолекулярных процессов в воде. Однако, при всей точности и чувствительности этих методов, они не дают никаких указаний на возможный механизм, ответственный за такое поведение физических свойств воды. С нашей точки зрения, результаты наших ЯМР-экспериментов могут пролить свет на этот вопрос.

Амплитуда ЯМР-сигнала от образца пропорциональна его ядерной макроскопической намагниченности. Согласно теории (см., например, [18]), значение суммарной ядерной намагниченности в постоянном магнитном поле равно:

$$M_0 = \frac{I+1}{I} \frac{N\mu^2}{3kT} B_0, \quad (1)$$

где I – спин ядра, N – количество магнитных ядер (в нашем эксперименте – ядер водорода молекул воды), μ – магнитный момент ядер водорода, k – постоянная Больцмана, T – температура (в абсолютных единицах), B_0 – индукция внешнего магнитного поля.

Из анализа выражения (1) следует, что изменение интегральной интенсивности ЯМР-сигнала (или, что то же самое, «протонной плотности») возможно только при изменении либо количества магнитных ядер, либо напряженности внешнего магнитного поля, либо температуры образца. Разберем с этих позиций результаты наших ЯМР-экспериментов.

Во всех ЯМР-экспериментах количество ядер водорода оставалось постоянным, поскольку образец с водой представлял собой герметично закрытую емкость с постоянным объемом. Колебания температуры в помещении, где проводились эксперименты, не превышали $\Delta t = \pm 1^\circ\text{C}$, т.е. возможная полная амплитуда изменений температуры образца не могла превышать 2°C . Данная величина составляет менее 1% от изменений температуры в абсолютных единицах, как того требует выражение (1).

Последним фактором, который может влиять на величину «протонной плотности», явля-

ются вариации напряженности внешнего магнитного поля B_0 .

Излучение и поглощение электромагнитной энергии при изменении ориентации магнитного диполя в поле B_0 происходит на частоте:

$$\nu_0 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0, \quad (2)$$

где h – постоянная Планка, γ – гиромагнитная постоянная (в нашем случае для ядер водорода).

Из выражения (2) имеем:

$$B_0 = \frac{2\pi\nu_0}{\gamma}. \quad (3)$$

Таким образом, по частоте ядерной прецессии мы с большой точностью могли определить величину внешнего магнитного поля из тех же экспериментальных результатов, что и интегральную интенсивность ЯМР-сигнала (рис. 6). Из анализа данных ЯМР-экспериментов следует, что вариации напряженности внешнего магнитного поля (в нашем случае магнитного поля Земли) были меньше 0,1%.

Полный размах варируемости интегральной интенсивности ЯМР-сигнала («протонной плотности») в наших экспериментах достигал порядка 10% (рис. 6). Таким образом, наблюдается явное несоответствие наблюдаемого изменения «протонной плотности» с объяснениями в рамках существующей теории [17,18].

Действительно, наибольшая изменчивость интенсивности ЯМР-сигнала в наших экспериментах, согласно выражению (1), может быть обусловлена только изменением температуры образца, поскольку варируемость напряженности внешнего магнитного поля ниже температурной варируемости более чем на порядок. В свою очередь, величина возможного изменения температуры образца в ЯМР-экспериментах более чем на порядок ниже величины «протонной плотности».

Объяснить наблюдающиеся несоответствия между теорией и практикой можно, если предположить, что в формуле (1) величина N (количество магнитных ядер в образце) не является величиной постоянной даже для образца с постоянным объемом. Уточним наше предположение.

Когда говорят о количестве магнитных ядер, участвующих в ЯМР-«отклике», то считается, что все ядра, присутствующие в образце (в нашем случае – протоны), дают вклад в ЯМР-сигнал. Однако, возможно, это не совсем так. Например, хорошо известно, что «...если

исследуются молекулы водорода, то сигнал ЯМР наблюдается лишь от орто-водорода (суммарный спин которого $I = 1$)» ([18], с. 95).

Молекулы воды, так же как и молекулы водорода, бывают либо орто- (спины протонов ориентированы в одну сторону, общий спин $I = 1$), либо пара-изомерами (спины протонов ориентированы в разные стороны, общий спин $I = 0$). Этот факт позволяет нам выдвинуть предположение, что для молекул воды, как и для молекул водорода, в ЯМР-сигнал дают вклад только протоны с определенной спиновой ориентацией.

Таким образом, в рамках выдвинутого предположения наблюдаемый квазигармонический характер интегральной интенсивности ЯМР-сигнала от воды может быть обусловлен отклонением от равновесного соотношения между протонами с различными спиновыми ориентациями во всем объеме образца. При этом общее количество протонов в образце, безусловно, не меняется. Формула (1) тогда должна быть уточнена:

$$M_0 = \frac{I + 1}{I} \frac{N' \mu^2}{3kT} B_0, \quad (4)$$

где N' – количество протонов, дающих вклад в ЯМР-сигнал.

Обсуждение физических механизмов, ответственных за отклонение соотношения орто-/пара-молекул от равновесного, не входит в задачи данной работы и поэтому обсуждаться будет в отдельной работе. Сделаем лишь несколько замечаний по этому поводу.

Для того чтобы в молекулярной системе наблюдался колебательный суммарный эффект внутри- и межмолекулярных преобразований, необходима синхронизация квантовых переходов между различными состояниями молекул. Прежде всего, необходимо добиться, чтобы внутримолекулярные превращения совершались во всех молекулах среды (или большей ее части) одновременно, синфазно. Квантовые переходы в молекулах должны быть в достаточно высокой степени когерентны. С другой стороны, для проявления эффекта периодичности нужен резонанс между состояниями, отвечающими основным уровням энергии, что в реальных условиях маловероятно, поскольку все уровни системы находятся в возбужденном состоянии. Однако эффект периодичности может наблюдаться и при резонансе возбужденных уровней, но для этого необходимо постоянное внешнее воздействие. Возможно, именно на это указывают полученные нами предварительные результаты о связи между колебаниями физиче-

ских свойств воды и вариациями внешних электромагнитных полей низкой интенсивности. Эти результаты также будут обсуждаться в отдельной работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сделанное нами предположение о связи динамики межмолекулярных взаимодействий в воде с динамикой спиновой изомерии воды позволяет посмотреть на «структуры» воды с новых позиций.

Орто- и пара-молекулы воды различаются по вращательным степеням свободы (для пара-молекул $J = 0, 2, 4, \dots$, а для орто-молекул $J = 1, 3, 5, \dots$), что приводит к различному характеру их взаимодействия как друг с другом, так и в кластерах. Возможность встраивания молекулы воды в ту или иную структуру зависит от ее вращательного состояния [22]. В итоге в воде происходит постоянная перестройка водной «структуры». Именно поэтому говорить о «структуре» воды в кристаллографическом, статическом аспекте не совсем корректно. Необходимо говорить о периодических изменениях этой самой «структуры». В свою очередь можно предположить, что если внешние воздействия будут иметь периодический характер, то это будет влиять на характер межмолекулярных взаимодействий в воде, определяя тем самым динамическую «структуру» воды.

Наши результаты хорошо согласуются с представлением о воде, как смеси из двух жидкостей, состоящих из орто- и пара-молекул воды, впервые предложенным С.М. Першиным [23].

Обнаруженные колебательные процессы в воде могут «пролить свет» на понимание механизма биоритмов, поскольку именно в воде протекают биохимические реакции, лежащие в основе всего живого.

Общепринятой теории функционирования «биологических часов» не существует. В научных кругах в основном обсуждаются три основных молекулярно-биохимических гипотезы: 1) автоколебания биохимических процессов, 2) генетическая регуляция и 3) автоколебания мембранной проницаемости. Особо хочется выделить оригинальную работу [24], в которой впервые в качестве механизма «*biological clock*» выдвигается идея об определяющей роли спиновой конверсии между орто- и пара-молекулами воды на биологическую ритмику.

Выявленные в ходе выполнения данной работы периоды колебаний в воде, ритмы, обнаруженные в живых системах [25–29], а также хорошая сопоставимость этих значений с рит-

мами космической погоды (периоды солнечных пульсаций в минутном диапазоне составляют ~12, ~17, ~27, ~32, ~45, ~57 мин [30]), с нашей точки зрения, являются свидетельством важной роли воды в передаче физических сигналов биологическим объектам. Особо хотелось бы обратить внимание на появившиеся совсем недавно работы, в которых экспериментально обнаружена синхронность геомагнитных вариаций с динамикой физиологических параметров человека в том же частотном диапазоне, что и в наших экспериментах с водой [31,32]. Все эти результаты указывают на то, что в эволюционном плане именно космофизическая ритмика может выступать как ведущий синхронизирующий фактор биологических процессов.

Подводя итог всему вышесказанному, можно предположить, что в основе биоритмов может лежать периодичность физико-химических процессов, которая тесно связана с квазигармоничным характером межмолекулярных взаимодействий в воде. С нашей точки зрения, важным фактором, определяющим формирование в водных растворах устойчивых колебательных процессов, является характер взаимодействия молекул воды (или отдельных ее частей, например, протонов) с внешними электрическими и магнитными полями.

Действие магнитного поля, проникающего непосредственно на уровень каждой клетки, может быть направлено на любой из магнитных моментов, присутствующих в биологической системе: спин электрона свободного радикала, ядерный магнитный момент, орбитальный магнитный момент, магнитный момент *орто*-молекул воды и т.п. Эти магнитные моменты становятся своего рода «антеннами» внутри биологических объектов, которые могут воспринимать управляющее воздействие от магнитного поля Земли и его вариаций [9] и быть причиной наблюдаемых нами колебательных процессов в воде.

ВЫВОДЫ

1. Динамика изменений физических свойств воды имеет квазигармонический характер.

2. Квазигармонический характер физических свойств воды может являться одной из причин частичной или полной невоспроизводимости результатов в экспериментах по изучению влияния внешних низкоинтенсивных воздействий на воду.

3. Анализ полученных результатов позволяет сделать предположение о том, что наблюдаемая динамика физико-химических свойств

H_2O обусловлена динамикой межмолекулярных взаимодействий в воде.

4. Говорить о «структуре» воды в кристаллографическом понимании не совсем корректно. «Структура» H_2O постоянно изменяется под действием внешних факторов. При определенной гармоничности внешних воздействий в воде может наблюдаться *динамическая упорядоченность межмолекулярных взаимодействий*.

5. При обсуждении возможного механизма, отвечающего за наблюдаемую динамику межмолекулярных взаимодействий, необходимо учитывать спиновую изомерию молекул воды, а также влияние на вероятность спиновой конверсии между изомерами H_2O внешних электрических и магнитных полей.

Авторы благодарят Е.В. Травкину, В.И. Пирושкина и П.А. Куприянова за помощь при проведении экспериментов, С.М. Першина, Б.М. Владимирского и П.М. Нагорского за стимулирующие дискуссии.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН №28 (подпрограммы «Физика, химия и биология воды»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Сент-Дьерди, *Биоэнергетика* (Физ-мат. ГИЗ, М., 1960).
2. Г. Линг, *Физическая теория живой клетки. Незамеченная революция* (Наука, СПб., 2008).
3. G. H. Pollack, *Cells, Gels and the Engines of Life: A New, Unifying Approach to Cell Function* (Ebner & Sons, N.Y., 2001).
4. W. C. Rontgen, *Ann. Phys. Chem.* N.F. **XLV**, 91 (1891).
5. О. Я. Самойлов, *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (Изд-во АН СССР, М., 1957).
6. L. Pauling, in *Hydrogen bonding*, Ed. by D. Hadzi, H. W. Thompson (Pergamon Press, London, 1959), pp. 1–6.
7. Г. Н. Зацепина, *Физические свойства и структура воды* (Изд-во МГУ, М., 1998).
8. Д. Эйзенберг и В. Кауцман, *Структура и свойства воды* (Гидрометеоиздат, Л., 1975).
9. А. В. Дроздов, Т. П. Нагорская, С. В. Масюкевич и др., *Биофизика* **55** (4), 740 (2010), www.biophys.ru/archive/lednev2010/drozdzov.pdf.
10. A. Nilsson and L. G. M. Pettersson, *Chem. Phys.* **389**, 1 (2011).
11. G. N. I. Clark, G. L. Hura, J. Teixeira, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** (32), 14003 (2010).
12. В. Н. Бинги, *Принципы электромагнитной биофизики* (Изд-во ФИЗМАТЛИТ, М., 2011).

13. В. Н. Бинги, *Магнитобиология: эксперименты и модели* (МИЛТА, М., 2002).
14. В. И. Петросян, Ю. В. Гуляев, Э. А. Житенева и др., *Радиотехника и электроника*, **40** (1), 127 (1995).
15. В. И. Петросян, Н. И. Синицын, В. А. Елкин и др., *Электронная промышленность. Наука, технологии, изделия*, № 1, 99 (2000).
16. П. М. Бородин, А. В. Мельников, А. А. Морозов и др., *Ядерный магнитный резонанс в земном поле* (Изд-во ЛГУ, Л., 1967).
17. M. E. Packard and R. N. Varian, *Phys. Rev.* **93**, 941 (1954).
18. *Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения*, под ред. В.И. Чирика (Изд-во СПбГУ, СПб., 2009).
19. Ф. Р. Черников, *Биофизика* **31** (4), 695 (1986), www.biophys.ru/archive/h2o-00005.pdf.
20. Ф. Р. Черников, *Биофизика* **35** (5), 711 (1990), www.biophys.ru/archive/h2o-00006.pdf.
21. S. V. Gudkov, V. I. Bruskov, M. E. Astashev, et al., *J. Phys. Chem. B* **115** (23), 7693 (2011).
22. S. Ozeki and I. Otsuka, *J. Phys. Chem. B* **110** (41), 20067 (2006).
23. S. M. Pershin, *Physics of Wave Phenomena* **13** (4), 192 (2005), www.biophys.ru/archive/h2o-00002.pdf.
24. D. J. Morré, P. J. Chueh, J. Pletcher, et al., *Biochemistry* **40**, 11941 (2002).
25. Т. К. Бреус и А. А. Конрадов, *Эффекты ритмов солнечной активности. Атлас временных вариаций природных, антропогенных и социальных процессов* (Янус-К, М., 2002), т. 3.
26. В. С. Мартынюк, Б. М. Владимирский и Н. А. Темурьянц, *Геофизические процессы и биосфера* **3** (4), 91 (2004).
27. Б. М. Владимирский, Н. А. Темурьянц и В. С. Мартынюк, *Космическая погода и наша жизнь* (Век 2, Фрязино, 2004).
28. А. Н. Павлов, *Воздействие электромагнитных излучений на жизнедеятельность* (Гелиос АРВ, М., 2002).
29. С. Э. Шноль, В. А. Намиот, В. Е. Жвирблис и др., *Биофизика* **28** (1), 153 (1983).
30. Б. М. Владимирский и А. А. Конрадов, *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Сер. «Биология, химия»* **20** (59), № 1, 92 (2007).
31. Т. А. Зенченко, А. А. Медведева, Н. И. Хорсева и др., *Геофизические процессы и биосфера* **12** (4), 73 (2013), www.biophys.ru/archive/rhythm-00001.pdf.
32. Т. А. Зенченко, М. Джорданова, Л. В. Поскотинова и др., *Биофизика* **59** (6), (2014).

Quasi-periodic Behavior of Intermolecular Interactions in Water

A.V. Drozdov and T.P. Nagorskaya

Institute for Analytical Instrumentation, Russian Academy of Sciences, Rijskiy pr. 26, St. Petersburg, 190103 Russia

We investigated the dynamics of physical characteristics of water by applying various methods of molecular structural analysis: IR spectroscopy, Raman spectroscopy, microwave radiometry and NMR. It was established that the changes in the physical characteristics of water are subject to certain laws. In all experiments, the periods of oscillations of the measured values showed good similarity and reproducibility, regardless of the method of analysis. The values of these periods are as follows: 1–3, 5–9, 10–13, 14–18, 21–29, 30–39, 41–55 and ~ 60 minutes. The amplitudes of these oscillations vary up to 10%. Based on the two-structure water model the observed quasi-periodic intermolecular interactions can be associated with the dynamics of mutual transitions between local structural inhomogeneities of water. The observed periodic character of intermolecular interactions can presumably be linked to the change in the ratio between the spin isomers of water molecules. The article discusses the connections between variations of the physical properties of water and biorhythms.

Key words: physical properties of water, structural peculiarities of water, dynamics of physical and chemical properties of water, spin isomerism of water, ortho- and para-molecules of water, intermolecular interactions in water, rhythmic processes, biorhythms