

УДК 546.212:53

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ ПАМЯТИ ВОДЫ**В. И. Высоцкий^{*}), А. А. Корнилова***(кафедра физики твердого тела)*

E-mail: prfnart@mail.ru

Рассмотрены физико-молекулярные основы проблемы долговременной памяти воды. Показано, что на основе клатратной модели воды может быть обоснован метод записи информации в объеме чистой воды. Впервые вычислена длительность хранения информации, которая может составлять интервал времени от нескольких минут до 1 года. Рассмотрены методы записи информации, приводящие к активации воды. Проведен краткий анализ биологического действия активированной воды.

Введение

Вода обладает рядом уникальных свойств, среди которых особое место занимает ее долговременная «память». Многочисленные эксперименты подтверждают существование памяти воды, которая активируется при воздействии некоторых физических полей (например, магнитного поля [1], ударного механического воздействия, резкого изменения температуры или давления) и может хранить информацию об этом воздействии в течение многих часов и дней. Из экспериментов следует, что такая активированная вода обладает измененными физико-химическими свойствами и в ряде случаев может оказывать специфическое влияние на биологические объекты (в том числе благотворное воздействие при лечении некоторых заболеваний). Отметим, что медицинский аспект действия активированной воды изучен крайне слабо.

С другой стороны, кажется, что вода как конкретный физический объект не должна иметь долговременной памяти. Это следует из простых оценок. Долгое время континуальная (квазикристаллическая) модель воды являлась главенствующей. В рамках этой модели пространственная структура потенциальной энергии для каждой из молекул H_2O представляет собой почти периодическую трехмерную систему потенциальных ям и барьеров. Этот рельеф является результатом самосогласованного движения всех молекул воды, которое представляет сочетание двух независимых процессов: колебательного движения в каждой из потенциальных ям и случайного (флуктуационного) перескока в соседнюю яму. Средняя частота колебаний в потенциальных ямах оказывается примерно такой же, как частота Дебая в твердом теле (около $\omega_D \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$). Средняя длительность перескока в соседнюю потенциальную яму равна $\tau_0 \approx 10^{-13} \text{ с}$. Среднее время нахождения в одной яме

$$\langle \tau \rangle \approx \tau_0 \exp(\Delta W/k_B T) \approx 10^{-9} - 10^{-10} \text{ с}$$

определяется температурой T воды и энергией активации $\Delta W \approx 0.2 \text{ эВ}$ процесса диффузии (высокой барьера между соседними ямами). Оставаясь в рамках этой модели, нетрудно прийти к выводу, что память воды должна сохраняться ненамного дольше, чем величина $\langle \tau \rangle$, что на много порядков меньше данных экспериментов.

Из этого логического тупика может быть только два выхода: либо эксперименты недостоверны, либо континуальная модель неполная (или ошибочная).

1. Пространственная структура и модели воды

Непрерывно возрастающее количество достоверных экспериментов показывает, что континуальная модель неадекватно описывает структуру воды. Наличие пространственной структуры в объеме воды было впервые доказано Берналом [2]. Расчеты на основе квантовой химии показали, что молекулы воды участвуют в образовании молекулярных ансамблей и могут образовывать различные ассоциированные молекул: «гидроль» H_2O , «дигидроль» $(H_2O)_2$, «тригидроль» $(H_2O)_3$ и т. д. Дальнейшие исследования показали, что в воде могут образовываться также и более сложные ассоциаты (кластеры) из молекул воды, структура которых напоминает маленькие куски льда. Как правило, эти кластеры являются неустойчивыми и спонтанно возникают и исчезают. В основе кластерной модели воды лежит динамика таких ассоциатов [3].

Более детальные исследования (напр., [4]) показали, что наиболее близкой к реальности является так называемая клатратная модель. В окончательном виде эта модель была разработана Полингом [5]. В основе клатратной модели Полинга лежит представление о том, что объединение атомов кислорода и водорода способно создавать пространственные гибкие тетраэдрические каркасы. В узлах этих каркасов имеются очень крупные (в масштабах молекулы воды) микрополости (микроразрывы) с жесткими атомарными стенками. Основным элементом

^{*}) Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, Украина.

этой структуры являются связанные между собой правильные многогранники — додекаэдры. Такие системы получили название «клатратных гидратов». Всю эту каркасную конструкцию удерживают водородные связи. Они прочно скрепляют систему пентагональных додекаэдрических многогранников из ионов кислорода и водорода, которые образуют стенки микрополостей. Каждый из многогранников может характеризоваться вписанной сферой радиусом около $R_c \approx 2.6 \text{ \AA}$. Все эти многогранники имеют по 12 пятиугольных граней, 30 ребер, соединяющих эти грани, и 20 вершин, в каждой из которых сходятся по 3 ребра. В вершинах этих многогранников расположено по 20 молекул воды H_2O , каждая из которых имеет по 3 водородные связи. За пределами этого каркаса находятся квазисвободные молекулы «обычной» изотропной воды, свойства и структура которой примерно соответствуют континуальной модели. Микрополости соединены с внешним пространством окнами диаметром около 2.5 \AA , что немного меньше диаметра молекулы воды ($2R \approx 2.76 \text{ \AA}$). В итоге каждая из микрополостей отделена от «внешней» аморфной квазисвободной воды кольцевым потенциальным барьером шириной около $0.13 - 0.15 \text{ \AA}$, окаймляющим окно. Относительное количество молекул «каркасной» воды при комнатной температуре составляет 20–30% и увеличивается при ее понижении. В объеме микрополостей может свободно разместиться, например, по одной молекуле H_2O , CH_4 , O_2 , N_2 .

Вследствие наличия сильного и симметричного (относительно центра микрополостей) электростатического поля внутри микрополостей существует определенный запрет на образование водородных связей молекул воды с их стенками. В этом случае имеет место такое нетривиальное явление, как отталкивание свободных молекул воды от стенок каркаса, образованного также из молекул воды (то есть молекулы воды в объеме воды становятся гидрофобными)! Средняя плотность клатратного каркаса (без заполнения молекулами воды) равна 0.80 г/см^3 , т. е. микрополости занимают 20% всего объема структурированного каркаса воды. Если же микрополости заполнены молекулами воды, а между элементами каркаса находится равновесная аморфная вода, то плотность близка к 1 г/см^3 .

Клатратная модель Полинга очень хорошо объясняет свойства воды (в том числе ее аномальную сжимаемость). Структура ДНК идеально соответствует пространственной структуре такой каркасной воды, при этом каждая макромолекула ДНК упорядочивает воду на расстоянии до 1000 \AA от своей поверхности. Во многих работах рассмотрена возможность объединения клатратной модели Полинга с кластерной моделью. В этом случае отдельные элементы клатратных каркасов могут время от времени соединяться между собой водородными связями и образовывать группы, обладающие упорядоченной

структурой (т. е. кластеры). Поскольку взаимодействие между близлежащими водородными связями очень сильно, то возникновение и устранение водородных связей происходит коррелированно и синхронно во времени. Такой характер связи позволяет говорить о том, что в воде возникают и исчезают «мерцающие кластеры». Время жизни кластеров — порядка 10^{-10} с , т. е. порядка 1000 молекулярных колебаний.

2. Система долговременной памяти воды

Покажем, каким образом наличие клатратного каркаса воды может приводить к формированию долговременной памяти в воде и к записи и использованию информации.

Пусть у нас имеется исходная вода, которая находится в состоянии термодинамического равновесия. Ей соответствует максимум энтропии. Такая вода получается после длительного кипячения и медленного остывания или после очень длительного отстаивания. В этом случае количество микрополостей в составе системы клатратных гидратов, которые заполнены водой, соответствует распределению Больцмана с учетом статистических весов состояний молекул H_2O в микрополости и в аморфной воде. Это будет равновесная, или обычная вода.

При температуре 4°C в каркасе заполнено 18% всех микрополостей, при нормальной температуре тела человека (36.6°C) заполнено 38% микрополостей, а при 55°C около 50% микрополостей оказываются занятыми молекулами H_2O . Такой закон распределения связан с:

- 1) распределением Больцмана при заданной температуре;
- 2) кратностью вырождения начального и конечного состояний молекулы H_2O в составе аморфной воды около входного окна в объем микрополости и в объеме этой микрополости;
- 3) соотношением между объемом всей аморфной воды и объемом клатратного каркаса.

Поскольку все три параметра зависят от температуры, то проведение точного расчета представляет сложную задачу. Вместе с тем очевидно, что в объеме клатратных микрополостей энергия связи молекул воды близка к нулю (из-за гидрофобного характера взаимодействия со стенками), а в объеме квазиаморфной воды состояние молекулы H_2O определяется глубиной потенциальной ямы, обусловленной связью с другими молекулами воды. Глубина этой ямы соответствует энергии активации при диффузии $\Delta W \approx 0.2 \text{ эВ}$. Вследствие этого необходимая энергия активации для входа в микрополость ΔE_M и выхода из нее $\Delta E_M - \Delta W$ будет разной (рис. 1). Время нахождения «избыточной» молекулы воды в микрополости и время существования «избыточной» вакансии в пустой микрополости также будет разным.

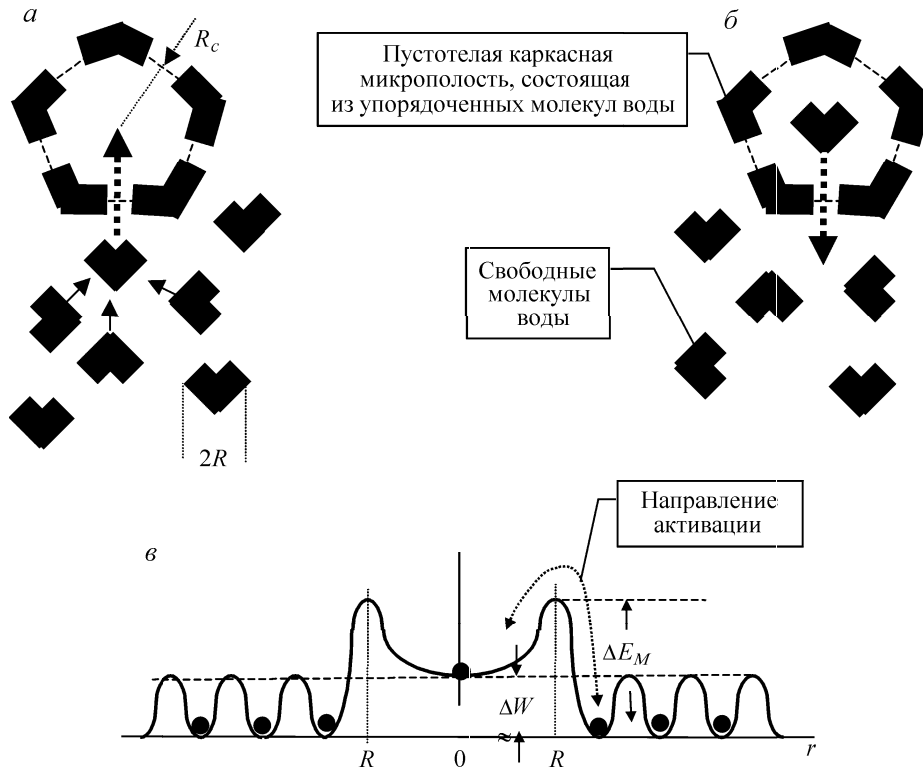


Рис. 1. Процесс термостимулированной активации (а) и дезактивации (б) микрополостей клатратного каркаса воды при повышении или снижении температуры; (в) — структура потенциальной энергии молекул аморфной и связанной воды в объеме микрополости и около ее границы

При нарушении термодинамического равновесия происходит перераспределение молекул H_2O между аморфной водой и микрополостями до нового равновесного состояния. Покажем, что спонтанный переход между этими состояниями из-за очень малой вероятности туннельного проникновения молекул H_2O через «узкие» окна сильно заторможен, а время релаксации каждого из состояний оказывается очень большим. Такая релаксация соответствует переходу молекул воды в двух возможных направлениях:

1) из состояния аморфной воды в объем микрополости (если начальное количество молекул воды в микрополостях было меньше величины, обусловленной распределением Больцмана, что может быть при быстром нагревании всей воды);

2) из состояния «лишней» воды в составе микрополостей в аморфную воду (если количество молекул воды в микрополостях было больше равновесного значения, что, например, соответствует случаю быстрого охлаждения всей воды).

Процесс релаксации каждого из этих состояний зависит от термодинамической вероятности

$$W = \exp(-\Delta E_M/k_B T)$$

того, что одна из молекул воды в результате взаимодействия с другими молекулами получит энергию ΔE_M , достаточную для такой ее кратковременной деформации (т.е. работы по увеличению энергии взаимодействия между протоном и ионом кислорода), которой достаточно для уменьшения размера

молекулы воды до размера окна микрополости и соответственно проникновения этой молекулы внутрь микрополости.

Поскольку частота столкновений любой из молекул воды с поверхностью любого структурного объекта в воде равна частоте колебаний молекул около локального положения равновесия $\omega_D \approx 1/\tau_0 \approx 10^{13}$ с, то полная вероятность захвата молекулы в единицу времени в пустую микрополость равна $F = W/\tau_0$. Из этого выражения можно определить среднее время существования неравновесного (пустого) состояния одной микрополости в объеме пространственного каркаса воды (время релаксации вакансии в микрополости к равновесному состоянию при данной температуре)

$$T_{1W} = 1/F_1 = \tau_0 \exp(\Delta E_M/k_B T). \quad (1)$$

Очевидно, что это время будет определять длительность существования памяти воды при заполнении этой микрополости (например, при нагревании воды).

Можно вычислить величину ΔE_M , которая характеризует такой процесс.

Колебательное движение протона в молекуле H_2O в направлении, перпендикулярном линии связи ОН, соответствует гармоническому осциллятору (рис. 2). Потенциальная энергия, соответствующая смещению иона водорода на величину r по отношению к положению равновесия, может быть записана

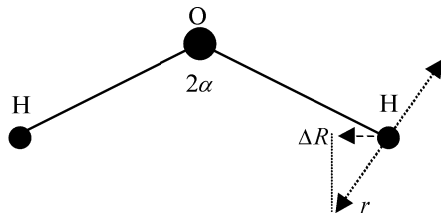


Рис. 2. Нормальные колебания протона в молекуле воды

в виде энергии гармонического осциллятора:

$$V(r) = M_H \omega_H^2 r^2 / 2.$$

Здесь M_H — массы атома водорода, $\omega_H \approx 3 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ — частота нормальных колебаний протона в направлении, перпендикулярном линии связи ОН [6].

С учетом того что угол между линиями связи каждого из протонов с ядром кислорода равен $2\alpha \approx 104.4^\circ$, находим, что для деформации внешнего размера молекулы воды на величину $\Delta R \approx 0.26 \text{ \AA}$, достаточную для прохождения молекулы внутрь микрополости, необходима энергия деформации

$$V(\Delta R) = M_H \omega_H^2 \Delta R^2 / \cos^2 \alpha \approx 1.1 \text{ эВ}.$$

Эта величина определяет порог энергии $\Delta E_M = V(\Delta R)$, характеризующей процесс релаксации воды. Порог намного превосходит тепловую энергию молекул воды, равную $k_B T \approx 0.025 \text{ эВ}$ при комнатной температуре. Видно, что время релаксации T_{1W} очень сильно зависит от порогового значения энергии деформации молекулы воды ΔE_M и ее температуры T . Большое значение ΔE_M приводит к малой вероятности преодоления барьера в области входного окна микрополости. В итоге вероятность спонтанной дезактивации воды очень мала, что соответствует очень большому времени хранения информации.

При температуре воды $T = 293 \text{ К}$ (20°C) время релаксации (длительность существования «памяти воды») равно $T_{1W} \approx 10$ дням. При увеличении температуры время релаксации резко уменьшается, а при охлаждении увеличивается (таблица).

Для альтернативного направления релаксации (перехода молекулы воды из объема микрополости в объем аморфной воды) время релаксации T_{2W} также определяется соотношением типа (1), в котором изменена энергия активации ($\Delta E_M - \Delta W \approx 0.9 \text{ эВ}$ вместо $\Delta E_M \approx 1.1 \text{ эВ}$). Кроме того, необходимо учесть, что из-за того, что внутренний размер микрополости значительно превышает размер потенциальной ямы для каждой молекулы в объеме квазиаморфной воды, эффективная частота столкновений молекулы воды со стенками внутри микрополости

$\omega_D \approx 1/\tau_0$ будет меньше, а период τ_0 соответственно больше, чем в объеме воды. Результаты расчета времени релаксации T_{2W} при обратном переходе молекул H_2O из объема микрополости в состав квазиаморфной воды также представлены в таблице.

Необходимо отметить, что для вычисления величин T_{1W} и T_{2W} необходимо знать точные значения энергии активации и высоты потенциального барьера, регулирующего вход в объем микрополостей клатратного каркаса. Эти параметры определены нами исходя из модельных расчетов. При уточнении этих параметров соответствующие значения T_{1W} и T_{2W} могут существенно изменяться. Полученные величины T_{1W} и T_{2W} соответствуют релаксации воды из неравновесного состояния в равновесное, которое соответствует ее температуре.

Если рассмотреть этот процесс с точки зрения теории информации, то формирование неравновесного распределения можно считать процессом записи информации в объеме воды. Назовем такую воду активированной.

Очень большое время релаксации позволяет рассматривать воду как двухуровневую бистабильную систему с большим временем жизни в каждом из двух состояний. Такая система позволяет осуществлять запись и хранение информации (в виде соотношения числа заполненных и незаполненных микрополостей), а также эффективно использовать эту информацию за счет изменения свойств воды при переходе большого числа молекул H_2O и других растворенных в воде атомов, молекул и ионов из состояния аморфной воды в объем замкнутых микрополостей или обратно (рис. 1).

Можно также отметить, что процесс активации воды может быть осуществлен не только при ее нагревании или охлаждении, но и путем воздействия магнитными полями или ультразвуком. Такие периодические когерентные воздействия могут стимулировать образование квазистабильных кластеров, каждый из которых объединяет несколько взаимно упорядоченных клатратных каркасов. В такой системе поведение изолированных молекул воды в периодически расположенных микрополостях подобно движению водорода в палладии, где обеспечивается очень высокая степень насыщения решетки. Периодические воздействия также могут влиять на параметры клатратного каркаса воды, изменяя, например, прозрачность потенциального барьера в окнах микрополостей (это — задача о туннелировании молекулы H_2O через нестационарный барьер). Кроме того, сильное периодическое электромагнитное поле

Зависимость времени релаксации воды (длительности «памяти воды») от ее температуры

$T, ^\circ\text{C}$	1	10	20	30	36.6	40	50	60	70	90
T_{1W}	300 д	49 д	10 д	58 ч	24 ч	15 ч	4.4 ч	1.3 ч	27 мин	3 мин
T_{2W}	30 мин	14 мин	4 мин	1.5 мин	45 с	30 с	12 с	4 с	1.5 с	0.3 с

может стимулировать переходы между уровнями энергии, которые характеризуют состояние молекул H_2O в микрополостях и в аморфной воде (например, за счет многофотонных нелинейных процессов при взаимодействии с магнитными моментами), что приводит к неравновесной населенности молекул воды в микрополостях и соответствует активации воды. С помощью такого внешнего воздействия может быть достигнута такая неравновесная населенность микрополостей, которая недостижима изменением температуры. Подобная активация воды также может быть достигнута при ее всестороннем сжатии.

Заключение

Вопрос о свойствах активированной воды ранее последовательно не рассматривался. Прежде всего такая вода будет иметь другие физико-химические характеристики.

Высокая термостабильность человеческого организма автоматически приводит к тому, что вся содержащаяся в нем вода должна иметь фиксированное количество заполненных микропустот, соответствующих нормальной температуре (таблица). Если же в организм попадает активированная вода, то это приводит к изменению параметров водной среды. Из результата расчета видно, что при нормальной температуре человека активированное состояние воды может сохраняться в течение 24 ч, что вполне достаточно для терапевтического воздействия такой воды.

Если вода была получена, например, путем быстрого нагревания, то в ней будет избыток как аморфной воды, так и количества незаполненных микропустот в объеме клатратного каркаса. Такая вода будет иметь меньшую объемную плотность, что может существенно уменьшить нагрузку на сердце и другие органы человека. Ее вязкость будет значительно меньше, что может существенно облегчить транспорт солей в организме. Изменение вязкости воды также влияет на процесс неферментативной саморепарации двойных радиационных разрывов ДНК [7, 8]. К такому же эффекту приводит существенное изменение диэлектрической проницаемости активированной воды в УФ области спектра [7, 8].

В активированной воде, полученной, например, путем быстрого охлаждения, имеется дефицит

аморфной воды и пустых микрополостей. Такой же состав будет у воды, предварительно подвергнутой продолжительному сильному сжатию, или у воды из горных родников (молекулы воды будут «втиснуты» в микрополости и не успеют выйти из них после прекращения действия давления). Такая вода имеет повышенную плотность и вязкость. Кроме того, в такой воде в процессе ее релаксации будет происходить выход изолированных молекул H_2O из микрополостей в объем аморфной воды. Эти молекулы могут своими свободными связями нейтрализовать свободные радикалы.

Очевидно, что медицинские аспекты действия двух видов активированной воды заслуживает тщательного клинического исследования.

На основе такой системы долговременной памяти можно дать интерпретацию многих эффектов, приводящих к активированию и проявлению аномальных свойств воды. В заключение отметим, что рассмотренные явления относятся к чистой воде и не рассматривают влияние растворенных примесей [4] (в том числе включающих ионы и микрочастицы железа), само наличие которых может приводить к другим эффектам (например, при наличии внешнего постоянного магнитного поля [9]).

Литература

1. Класен В.И. Вода и магнит. М., 1972.
2. Bernal J.D., Fowler R.H. // J. Chem. Phys. 1933. **1**. P. 513.
3. Nemethy G., Seheraga H.A. // J. Chem. Phys. 1962. **36**. P. 3382.
4. Самойлов О.Я. Структура водных растворов и гидратация ионов. М., 1957.
5. Pauling E. Hydrogen bonding / Ed. D. Hadzi. L., 1959.
6. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М., 1998.
7. Pinchuk A.O., Vysotskii V.I. // Phys. Rev. E. 2001. **63**. P. 31904.
8. Vysotskii V.I., Pinchuk A.O., Kornilova A.A., Samoylenko I.I. // Radiation Phys. and Chem. 2002. **65**. P. 487.
9. Сокольский Ю.М. Омагниченная вода: правда и вымысел. Л., 1990.

Поступила в редакцию
15.10.03