

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Может ли существовать долговременная структурно-динамическая память воды?

Г.Р. Иваницкий, А.А. Деев, Е.П. Хижняк

*Гипотеза о том, что вода обладает памятью о прошлых механических, магнитных и электромагнитных воздействиях или растворяемых в ней веществах, не подтверждается в эксперименте. Вода после многократного разведения, приводящего к полному удалению ранее содержавшихся в ней любых веществ, не помнит ни о прошлом наличии в ней этих веществ, ни о прошлых внешних физических воздействиях на неё. Нет никаких оснований утверждать, что в воде существует молекулярная информационная матрица, которая могла бы служить долговременной памятью о воздействиях на воду.*

PACS numbers: 07.57.-c, 61.20.-p, 65.20.-w, 83.10.Mj, 89.70.Cf

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201401b.0043

### Содержание

1. Введение (43).
  - 1.1. Актуальность темы. 1.2. Уроки прошлого.
2. Определения, описание параметров воды. Гидратация (45).
  - 2.1. Информация и память. 2.2. Предмет дискуссии в терминах теории информации. 2.3. Возможные неточности трактовки термина "вязкость". 2.4. Связанные состояния воды. 2.5. Локальные изменения энтропии при связывании воды с веществами. 2.6. Эффект весенней воды.
3. Память при механическом разрезании воды (55).
  - 3.1. Время жизни надписи на воде. 3.2. Динамика поведения вихря в разрезе воды при увеличении толщины её слоя. 3.3. Влияние конвекции на характеристическое время восстановления равновесия при увеличении толщины слоя воды.
4. Молекулярные структуры воды и их связь с её макроструктурами (58).
  - 4.1. О воде как о смеси разных типов молекулярных структур. 4.2. Структурный подход — от льда к жидкой воде. 4.3. Термодинамический подход к описанию воды на молекулярном уровне. 4.4. Поведение молекулярной структуры воды в терминах переходов от порядка к хаосу. 4.5. Сравнение структур в воде в виде ячеек.
5. Неустойчивость поведения воды, возникающая под действием внешней силы (66).
  - 5.1. Эффект неустойчивости Рэлея–Тейлора. 5.2. Возможны ли в воде резонансы? 5.3. Особый эффект неустойчивости под воздействием электромагнитного поля.

### 6. Заключение (69).

### 7. Приложение (70).

### Список литературы (72).

*Макроналадатель подобен полководцу: у него нет интереса к биографии индивидуальных молекул, ему вообще совершенно безразлична индивидуальность отдельных молекул вещества, поскольку он не имеет средств их идентифицировать; даже при самом большом старании он может определить только количество однородных молекул, у которых положения и скорости заключены в определённых пределах.*

Мариан Смолуховский (1872–1917),

"Границы справедливости второго начала термодинамики" [1]

### 1. Введение

#### 1.1. Актуальность темы

Во-первых, интерес физиков к воде как к одному из частных вариантов конденсированных сред не уменьшается, хотя вода исследуется на протяжении многих столетий. Если проанализировать содержание журнала *Успехи физических наук* с момента его создания (1918 г.), то можно обнаружить более полусотни обзоров и статей, посвящённых различным теориям конденсированных сред. Однако эти теории могут объяснить в полной мере лишь поведение одноатомных жидкостей. Вода  $H \rightarrow O \leftarrow H$  — трёхатомная молекулярная жидкость, и её поведение в полной мере не описывается какой-либо из существующих теорий.

Во-вторых, всё живое на нашей планете обязано своим появлением воде и живые организмы содержат в своём составе до 99 % воды. В живых организмах, обитающих на суше, содержание воды меньше, но вода по-прежнему составляет большую часть любого из них. Например, во взрослом человеке весом 70 кг в норме содержится до 75 % воды: внутриклеточная жидкость — 27,2 л (40 %), тканевая жидкость и лимфа — 20,4 л (30 %)

Г.Р. Иваницкий, А.А. Деев, Е.П. Хижняк. Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,  
Институтская ул. 3, 142290 Пущино, Московская обл.,  
Российская Федерация  
Тел. (0967) 73-24-81. Факс (0967) 79-05-53  
E-mail: ivanitsky@iteb.ru, deev@iteb.ru, eugene@iteb.ru

Статья поступила 25 апреля 2013 г.,  
после доработки 30 июля 2013 г.

и плазма крови — 3,4 л (5 %). Второе место по весу занимает жир различного состава, но его содержание намного меньше. Человек содержит в норме порядка 10,2 кг жировых компонентов (включая мембранны клеток), т.е. приблизительно 15 % от своего веса [2]. Только 10 % веса человека приходится на все другие соединения (белки и нуклеиновые кислоты), хотя последние и определяют специфику нашего существования. Связанная вода занимает от 25 % до 70 % белковых структур. Без связанного и свободного водного наполнения живой организм существовать не может [3].

В-третьих, с тех пор как Роберт Броун обнаружил (1828 г.), что взвешенные в воде частицы находятся в постоянном движении, это движение, названное в его честь броуновским, стало объектом изучения как одна из форм хаоса. Следует напомнить, что впервые подвижность частиц в жидкости была замечена Я. Ингенхаузом (J. Ingenhausz) ещё в 1785 г., т.е. через 150 лет после создания А. Левенгука основ оптической микроскопии. Сам Левенгук зарегистрировал в воде движение живых бактерий, сперматозоидов и простейших, которое очень походило на движение, замеченное позднее Ингенхаузом при наблюдении неживых объектов — размельчённых частиц древесного угля на поверхности спирта. Частицы размером порядка  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  м, например сажа или пыль, в жидкости демонстрируют стохастическое движение под действием как ударов молекул жидкости, так и взаимных столкновений ("бильярдная модель"). Броуновская подвижность была теоретически описана в 1905 г. А. Эйнштейном и М. Смолуховским. В 1908 г. эта теория была дополнена П. Ланжевеном. Однако в XX в. многократно поднимался вопрос [3–13]: насколько случайным является "случайное" движение броуновских частиц? Ответ был важен не только для физики конденсированных сред, но и для понимания диффузионно-контролируемых процессов в живых организмах.

Коэффициент диффузии, согласно Эйнштейну [14], пропорционален, с одной стороны, среднему квадрату смещения частицы, а с другой — зависит от числа молекул в 1 моле вещества (число Авогадро). Таким образом, измеряя смещение частиц, можно вычислить число Авогадро. Это удалось сделать Ж. Перрену на основе замеров величин смещения броуновских частиц [15]. Наиболее вероятное значение числа Авогадро, полученное Перреном, составило  $6,85 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Однако если определить число Авогадро по картине рассеивания рентгеновских лучей, то его значение будет меньше —  $6,022045 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Расхождение между этими величинами порядка 14 %. Однако Перрен оценивал ошибку своих замеров не более чем в 3 %.

Возникал вопрос: кроется ли в расхождении результатов особый физический смысл? Например, движение броуновских частиц может отражать "детерминированный" компонент воды, т.е. наличие в воде каких-либо пространственных структур. Ответ на этот вопрос до конца XX в. занимал умы учёных.

В-четвёртых, гипотеза о наличии в воде пространственных структур в какой-то мере представлялась оправданной, поскольку эта гипотеза опиралась на наличие особых, необычных, свойств воды. Молекула воды — полярная. В воде могли бы существовать пространственные структурные сетки с изменяющимися во времени связями [16, 17]. Каждая молекула может образовывать связи с соседями. Удельные теплоёмкость, теп-

лота плавления и кипения воды аномально высоки по сравнению с таковыми других гидратов VI группы ( $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) [18]. Вода имеет по крайней мере два сильно выраженных температурных экстремума. Ее удельная теплоёмкость  $C_p$  минимальна при температуре  $\approx 35^\circ\text{C}$ , а плотность максимальна при температуре  $\approx 4^\circ\text{C}$ . Вязкость воды с возрастанием давления уменьшается, а не увеличивается, как следовало бы ожидать по аналогии с поведением вязкости других жидкостей. Сжимаемость воды является малой и зависит от температуры. Минимум изотермической сжимаемости приходится на значение температуры около  $45^\circ\text{C}$ , а адиабатической — соответствует температуре приблизительно  $60^\circ\text{C}$  [18].

В-пятых, в течение по крайней мере нескольких десятилетий в научной литературе (и особенно широко в средствах массовой информации) обсуждается вопрос о способности жидкой воды сохранять информацию о различных внешних воздействиях, которым подвергался данный её образец. У многих это вызывало сомнение. Можно упомянуть статьи даже в журнале *Homeopathie* [19], в частности статью Жозе Тейшеры (José Teixeira) "Can water possibly have a memory? A sceptical view" ("Может ли вода иметь память? Скептический взгляд"). Кроме того, на недавно прошедшем IV съезде биофизиков России в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского (с 20 по 26 августа 2012 г.) вновь были представлены сообщения, связанные со свойствами воды в биологических системах. Таких докладов на съезде было около 30, что составило приблизительно 10 % от общего числа докладов. Основное содержание пяти докладов основывалось на гипотезе о существовании в воде *долгоживущей сетки*, которая могла бы являться некоторой *информационной матрицей и служить элементом долговременной памяти*. Подобные доклады были представлены и на Международной конференции "Структура воды: физические и биологические аспекты" (Санкт-Петербург, 11–16 сентября 2013 г.). Так возник вопрос, который поставлен в название настоящего обзора. Цель обзора — ответить на этот вопрос.

## 1.2. Уроки прошлого

Напомним один скандал, который разразился в научном сообществе 25 лет назад (в 1988 г.). Иммунолог Ж. Бенвенист (J. Benveniste) с соавторами опубликовали в *Nature* статью [20], основой которой являлся анализ связывания антигена с антителом. Этот метод сегодня представляет собой самый чувствительный метод определения наличия антител в растворе. Согласно законам химии, скорость реакции соединения антигенов с антителами в водной среде должна снижаться с уменьшением концентрации либо тех, либо других и реакция должна прекратиться при достижении нулевой концентрации одного из реагентов.

Однако Бенвенист с сотрудниками зарегистрировали, что по мере того как концентрация одного из реагентов в растворе воды уменьшалась в результате разведения раствора, скорость реакции не снижалась, а переходила в колебательный режим и не становилась равной нулю при любом разведении раствора с антителами. Другими словами, реакция продолжалась и тогда, когда антитела исчезали. Казалось, что вода не только "помнит" о том, какое вещество в ней было разведено ранее, но и

продолжает оказывать воздействие на базофилы человека.

Статья Бенвениста с соавторами сопровождалась заметкой редактора журнала *Nature*, в которой отмечалось, что если эти результаты будут подтверждены в других лабораториях, то тогда придётся пересмотреть некоторые законы физики и химии. Кроме того, редактор предложил воспроизвести эксперимент Бенвениста под контролем группы экспертов. В присутствии экспертов Бенвенист и его сотрудники (*Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale*, Париж) повторили эксперименты. При соблюдении "двойного слепого" контроля эффекты, обнаруженные ранее группой Бенвениста, исчезли. Заключение комиссии было опубликовано в следующем номере *Nature* под названием «Экспериментальное заблуждение "высокого разведения"» [21]. В этом заключении отмечалось: *"Нет никаких оснований для предположения, что antiIgE в высоком разведении сохраняют свою биологическую активность. Гипотеза о том, что вода обладает памятью о прошлых растворах, является столь же ненужной, как и надуманной"*. Тем не менее дискуссия на эту тему продолжалась. Статья П. Коле, также опубликованная в *Nature*, называлась "Споры об эффекте Бенвениста бушуют во французской прессе" [22].

Споры не утихли по сей день [23]. Возникает множество новых гипотез, которые невозможно доказать, но сложно и полностью опровергнуть [24–29]. Априори трудно допустить, что "чистые" водные растворы, содержащие в прошлом активные соединения, после их удаления могут за пределами переходного процесса сохранять память о них. Тем более что другие экспериментальные данные указывают на ошибочность гипотезы о наличии долговременной структурно-динамической памяти воды. Однако возникает вопрос: почему серьёзные исследователи, которых трудно заподозрить в мошенничестве, породили эту дискуссию и почему она до сих пор не завершена?

Как отмечалось в разделе 1.1, на IV съезде биофизиков России в августе 2012 г. и конференции в Санкт-Петербурге в сентябре 2013 г. также обсуждались эти вопросы и выступали сторонники указанной выше гипотезы. По-видимому, каждое новое поколение исследователей будет возвращаться к этой гипотезе. Хотя вся новая аргументация — это в значительной степени забытая и ранее уже отвергнутая старая.

В защиту гипотезы о существовании структурно-динамических информационных матриц в воде выдвигается следующий основной аргумент: без наличия у воды памяти невозможно объяснить наблюдаемые биоэффекты сильных разведений в воде биологически активных соединений, т.е. гомеопатию в различных её проявлениях. Кроме того, приходится слышать и другие аргументы, связанные с физикой конденсированных сред: описание поведения воды на макроуровне известно, но детали поведения на молекулярном уровне в полной мере не известны, поэтому возможно, что на молекулярном уровне в организме проявляются новые особые свойства воды. Лечебные эффекты больших разведений регистрируются в клинике, и их достоверность обосновывается статистически.

В данном обзоре мы постараемся последовательно опровергнуть все аргументы защитников гипотезы о существовании памяти воды и показать, что в настоящее

время молекулярные механизмы поведения воды изучены достаточно основательно. Также хорошо исследовано их влияние на макропроцессы, что позволяет дать отрицательный ответ на поставленный в названии обзора вопрос.

## 2. Определения, описание параметров воды. Гидратация

### 2.1. Информация и память

На основании изложенного во введении можно утверждать, что защитники наличия памяти воды подразумевают под этим термином два разных определения. Первое определение: память воды — это её способность долго сохранять информацию о ранее растворённых в ней веществах при максимальных разбавлениях. Это определение было предложено, чтобы объяснить предполагаемые лечебные свойства гомеопатических средств, которые готовятся разведением до такой степени, что даже одной молекулы исходного вещества не остаётся в разбавленной воде. Согласно второму определению, под памятью воды понимается наличие стойких корреляций в структуре воды, которые изменяются при внешнем воздействии (акустическом, механическом или электромагнитном) и долго сохраняются в изменённом виде после прекращения воздействия.

Прежде чем перейти к экспериментальным доказательствам, опровергающим обе гипотезы существования в жидкой воде долгоживущей молекулярной информационной матрицы, являющейся основой так называемой памяти воды, сделаем несколько замечаний относительно смысла используемой терминологии.

Во-первых, когда подходы статистической термодинамики были приняты всем научным сообществом, вероятностное описание процессов постепенно начали заменять информационным. Такая замена позволила уточнить трактовку второго закона термодинамики в приложении к механизму явлений, происходящих в цикле Карно, и с новых позиций оценить превращения энергии из одного вида в другой по мере её обесценивания [30]. По предложению Шредингера было введено в дополнение к понятию термодинамической энтропии понятие отрицательной энтропии. Последнюю величину Бриллюэн для краткости назвал негэнтропией или информацией [31]. Смысл введения нового термина для описания поведения закрытых систем был прост — он состоял в том, чтобы через термин информация описать торможение постоянного возрастания энтропии внутри выделенной системы, в которой происходит обесценивание энергии при переходе её в тепло в процессе стремления системы к равновесию.

Проиллюстрируем эту идею простым примером. Если средняя температура воды равна  $\bar{T}$ , а температура какой-то области равна  $T_1$ , то разность температур  $\bar{T} - T_1$  может совершать работу. При этом неважно, больше  $\bar{T}$ , чем  $T_1$ , или меньше. В обоих случаях можно построить тепловую машину. Различаться при этом будут только направления потоков, выполняющих работу. Если не использовать для совершения работы энергию, заключённую в потоке, то температура постепенно сама собою выравниивается вследствие наличия температуропроводности воды с точностью до температурных флуктуаций. Возрастание энтропии в этой сис-

теме будет означать убывание негэнтропии, т.е. информации. Следует заметить, что энтропия состоит из двух вкладов — адиабатического и неадиабатического. При внешнем воздействии детальное равновесие нарушается. Граница нарушения равновесия некоторое время может существовать. Однако такая граница возникает за счёт внутренних флуктуаций в воде и в отсутствие внешнего воздействия. В этом случае указанная граница не может иметь отношения к вносимой извне информации.

Во-вторых, в термин *информация* почти каждый исследователь вкладывал свой смысл. Д.С. Чернавский в статье [32] отмечает 19 определений понятия *информация*. Например, *информация есть запомненный выбор одного варианта из нескольких возможных и равноправных*. Однако вода при внешнем воздействии не выбирает варианты. Варианты воздействия выбирает тот, кто воздействует на воду извне. Воздействующий на воду агент не обязан подчиняться ни законам термодинамики, ни постулатам теории информации, а вода будет реагировать на само воздействие, исходящее от внешнего агента, посредством изменения своего внутреннего состояния.

Далее, согласно Шеннону [33], можно определить количество информации  $I$  через априорные вероятности  $p_i$ . Шеннон предположил, что приращение информации равно утраченной неопределенности, и задал требования к её измерению через информационную двоичную энтропию  $H$ , которая должна удовлетворять определённым условиям. Шеннон показал, что информационная энтропия имеет вид

$$H = -K \sum_{i=1}^n p_i \log_2 p_i, \quad (1)$$

где  $K$  — константа, необходимая только для выбора единиц измерения (биты, байты или другие единицы информации). Мера энтропии по Шеннону выражает величину неуверенности при реализации случайной переменной. При этом  $\sum_{i=1}^n p_i = 1$ . Таким образом, энтропия является разностью между всей информацией, содержащейся в сообщении, и той её частью, которая априори точно известна или хорошо предсказуема. Выражение (1) справедливо, если априорные вероятности выбора  $i$ -го варианта  $p_i$  не равны между собой ( $p_1 \neq p_2 \neq \dots \neq p_n$ ). Если они равны,  $p_1 = p_2 = \dots = p_i = \dots = p_n$ , то формула (1) переходит в обычное выражение для новой (ранее не известной) информации  $I$ , содержащейся в сообщении:

$$I = H = K \log_2 n. \quad (2)$$

Причина такого перехода очевидна. При  $i = n$  имеем  $p = 1/n$ , т.е.  $-\log_2 (1/n) = \log_2 n$ .

Однако использование выражений (1), (2) для описания процессов в воде проблематично. Причина этого рассмотрена в разделе 2.2.

В-третьих, М.Д. Бальмаков пытался приспособить понятие информационной ёмкости для описания конденсированных сред. Его статья в УФН так и называлась: "Информационная ёмкость конденсированных сред" [34]. Идея статьи [34] состояла в том, что исходя из первых принципов квантовой механики *информацию* можно определить как количество минимумов адиабатического электронного терма при копировании многоатомной системы.

Однако для воды такое описание непродуктивно, поскольку вода — *неравновесная система и со временем её состояние изменяется*. Если на воду, находящуюся в детальном (локальном) равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия, например температуру, давление, концентрацию внесённых других молекул или внешние электромагнитные силы, то в воде (как и в любой системе) усиливаются процессы, направленные на компенсацию внешнего воздействия. Это известный принцип Анри Ле Шателье, который был сформулирован ещё в 1884 г. и впоследствии обоснован с позиции термодинамики [35, 36].

В-четвёртых, ситуация с термином *память* в приложении к воде не проще, чем с понятием *информация*. *Память* — это многозначное понятие, но в любом случае она связана с временным харрактеристиками системы, отвечающими за способность системы *длительно хранить информацию* о событиях воздействия на неё. В основе работы любого запоминающего устройства лежит физический эффект, обеспечивающий приведение системы к двум или более устойчивым состояниям при внешнем воздействии. Следовательно, памятью можно назвать сохранение реакции на внешнее воздействие на протяжении некоторого временного интервала. При этом *энтропию и температуру* можно определить через термин *информация*. Тогда *энтропией* можно называть меру измеряемой в битах информации, но сохраняющейся в слишком малых и многочисленных и поэтому не отслеживаемых молекулярных структурах воды. *Температурой* в этом случае будет мера увеличения тепловой энергии системы при дроблении одного бита энтропии. Таким образом, на основе законов термодинамики мы приходим к выводу: *при повышении температуры воды возрастает её энтропия, что приводит к уменьшению информации, которую можно извлечь из воды, даже если предположить, что эта информация существовала*.

В-пятых, определение терминов и языка описания тех или иных явлений — это результат договорённости. Гораздо важнее в определении *памяти* требование *длительного хранения вносимой информации*. Понятие *длительное хранение* требует уточнений. Какой интервал времени считать длительным: секунда, минута, год? Примем условно, что во временных масштабах, используемых в человеческой практике, система, обладающая *памятью*, должна хранить записанную в ней *информацию* хотя бы в течение *нескольких суток*. Для многих живых организмов с малой продолжительностью жизни (например, насекомых или бактерий) временной интервал в секундном диапазоне уже является достаточно большим. В связи с этим *длительность времени запоминания* следует также считать результатом договорённости. При прекращении внешнего воздействия интервал времени запоминания определяется характеристическим временем установления *термодинамического детального равновесия* в физической системе (например, во льду, воде или паре). Однако установление равновесия по каждому из параметров в многопараметрической системе протекает по-разному, поскольку одновременно существует иерархия разных шкал времени, например:

— фемто- или пикосекундные шкалы времени разрыва водородных связей, которые определяются соотношением квантовой и тепловой энергий  $h/k_B T \sim 1,6 \times 10^{-13}$  с, где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $h$  — постоянная Планка,  $T$  — температура;



**Рис. 1.** Демонстрация принципа дополнительности на примере двух изображений одного и того же ландшафта. Снимки (а) и (б) сделаны одновременно: (а) в видимом свете, (б) в ИК-области с длиной волны 3–5 мкм; (в) разностный снимок между снимками (а) и (б). Вода хорошо поглощает волны в ИК-диапазоне, поэтому отчётливо выделяются облака и другие насыщенные водой элементы ландшафта.

— минутные шкалы достижения равновесия растворённых в воде газов, которые определяются диффузионными переносами в воде (коэффициент диффузии  $D \sim 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ );

— часовые шкалы остывания воды, которые определяются диффузионным переносом тепла, т.е. теплоёмкостью и температурной проводимостью воды  $\chi_w \sim 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ;

— многочасовые шкалы конвективного перемешивания воды вследствие её объёмного расширения и испарения в открытых бассейнах (коэффициент объёмного расширения воды  $\beta \sim 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ ) и т.д.

Поскольку вода во всех своих состояниях не является равновесной системой в полном смысле этого понятия, для неё характерны задачи с ненулевыми начальными условиями. В воде всегда запасена тепловая энергия, приводящая к движению её молекул. Иерархия временных масштабов создаёт иерархию пространственных масштабов  $s_i$ .

Очевидно, что если регистрировать индивидуальные молекулярные события в воде, то необходимо в качестве измерительных приборов использовать квантовые переходы. На проблему границы между классической и квантовой механикой ещё в 1958 г. обратил внимание Нильс Бор, который в книге "Атомная физика и человеческое познание" (глава "Квантовая механика и биология") [37] писал: "Из свойственного классической физике детерминизма следует, что всякое возмущение системы, состоящей из огромного числа частей, непременно приводит к хаотическому беспорядку. В квантовой же физике это описание отражает результат взаимодействия между устойчивыми атомными системами, поэтому оно основывается на исходе конкуренции между различными индивидуальными процессами. Эти процессы простым образом определяют состояние новых систем через посредство содержащихся в них атомных частиц, подобно тому, как они определяли бы первоначальное состояние системы. Подобное же описание, с надлежащими уточнениями, соответствует и химической кинетике".

Непрерывное появление молекулярного беспорядка в воде стёрло бы структурную память воды, даже если бы она существовала. Кроме того, сам процесс измерения повышает энтропию и уничтожает информацию. Н. Бор постоянно подчёркивал наличие при исследованиях принципа дополнительности. Проиллюстрируем этот принцип простым примером исследования некоторого ландшафта в двух диапазонах длин электромагнитных волн (рис. 1а, б).

Идея принципа дополнительности Н. Бора проста. Каждое вещество (каждый процесс) имеет иерархию обличий. Эти обличия, т.е. внешние проявления, определяются номенклатурой элементов, их пространственным расположением, силой связей между ними, скоростями их изменения во времени и пространстве при обычных и экстремальных условиях, приводящих к нарушению структуры, и, наконец, временем самовосстановления структуры. Для регистрации поведения воды весьма важным оказалось создание высокочувствительного инфракрасного (ИК) матричного тепловидения, которое позволило визуализировать регистрацию изменения во времени макроструктуры воды, но и этот метод имеет много ограничений, в частности не позволяет видеть молекулярные события, создающие эти макроструктуры. Для этого нужны другие методы (см. раздел 4.1).

Сумма бесконечно большого количества столкновений молекул воды трансформируется в макроструктуры воды в другом, более крупном, пространственно-временном масштабе. Поэтому для понимания процессов, происходящих в воде, требуется одновременный учёт нескольких иерархических уровней (по крайней мере, двух). Исходным пунктом связей пространственно-временных уровней является разложение силы, действующей на частицу (ион, молекулу или кластер из молекул) на любом иерархическом уровне на две составляющие: систематическую (трение  $-\alpha v_t$  или вязкость, что будет рассмотрено в разделе 2.3) и случайную  $F_t$ , обусловленную не прекращающимся ни на миг тепловым движением частиц воды. На основе классической механики Ньютона можно записать

$$m\ddot{v}_t = -\alpha v_t + F_t. \quad (3)$$

Поскольку сила  $F_t$  обусловлена многочисленными столкновениями более лёгких частиц (ионов или молекул) с более тяжёлыми кластерами из конгломерата молекул (механизм их возникновения рассмотрен в разделе 4.1), правдоподобным является предположение, что  $F_t$  изменяется в быстром временном масштабе. Разделив обе части уравнения (3) на массу  $m$ , запишем его в виде

$$\dot{v}_t = -\gamma v_t + \xi_t, \quad (4)$$

где  $\xi_t = F_t/m$ . Полагая, что  $\xi_t$  имеет короткую, но не нулевую память, выражение (4) можно интерпретировать как систему обыкновенных дифференциальных уравнений для траекторий и, следовательно, задачу

можно решать потраекторно. Этот упрощённый подход в терминах классической механики вряд ли таит в себе особые опасности, если допущение о линейности поведения воды на молекулярном уровне справедливо. Решение уравнения (4) имеет вид

$$v_t = v_0 \exp(-\gamma t) + \int_0^t \xi_s \exp(\gamma(s-t)) ds. \quad (5)$$

Здесь предполагается, что временной интервал  $[s, t]$  может быть разбит последовательностью точек, т.е.  $s = t_0 < t_1 < \dots < t_n = t$ . При этом дискретное время становится непрерывным, если величина шага стремится к нулю при  $n \rightarrow \infty$ .

Если распределение скоростей  $v_t$  соответствует распределению по закону Гаусса, а  $v_0$  — начальная скорость, определяемая средней температурой воды до начала воздействия, то это начальное условие будет зависеть только от температуры бассейна. В таком случае процесс полностью характеризуется средним значением  $\bar{X}\{v_t\}$  какого-либо из параметров  $X$  воды, связанного со временем, и корреляционной функцией  $X\{v_t, v_{t+\tau}\}$ , которые характеризуют структурные изменения воды.

Поскольку  $\xi_t$  изменяется в быстром временному масштабе, функция стационарного процесса по пространству  $Y\{\xi_s, \xi_{s'}\} = \varphi(s - s')$  должна иметь резкий пик в окрестности нуля и быстро стремиться к нулю при уменьшении  $|s - s'|$  по шкале времени. Для распределения Гаусса можно принять, что при квазиравновесии скорость  $v_0 = \bar{v}$ , где  $\bar{v}$  — средняя скорость смещения, а среднее характеристическое время смещения молекул  $\bar{\tau} = 1/\bar{v}$  (см. выражение (3)). Для каждой из температур бассейна средние времена смещения частиц на величину  $\bar{l}$  будут разными:  $\bar{l} = \bar{v}\bar{\tau}$ .

По порядку величины  $\bar{\tau}$  совпадает со временем установления локального равновесия в выделенном микрообъёме жидкости  $V \sim \bar{l}^3$ , где  $\bar{l}$  — средняя величина линейного смещения молекул [38]. Если размер бассейна  $L$  много больше  $\bar{l}$ ,  $L \gg \bar{l}$ , то переход от локального равновесия к полному равновесию будет содержать в себе большое количество случайных столкновений на молекулярном уровне. Для того чтобы количество столкновений не сильно изменялось во времени, необходимо терmostатирование бассейна. Например, характеристическое время  $\tau_T$  выравнивания температуры в бассейне размером  $L$  выражается как

$$\tau_T \sim \frac{L^2}{\chi}. \quad (6)$$

Поскольку температуропроводность воды  $\chi$  пропорциональна  $\bar{l}^2$ , в результате получим

$$\tau_T \sim \left(\frac{L}{\bar{l}}\right)^2. \quad (7)$$

Другими словами, *интервал времени прихода к термодинамическому равновесию* возрастает в  $(L/\bar{l})^2$  раз. Отсюда понятно, что *интервалы времени зависят от размеров системы*. То, что мы наблюдаем в океане [39–45], мы не можем наблюдать в чашке Петри, напротив, то, что мы обнаруживаем в тонких слоях на малых временах в небольшой чашке [46–58], мы не замечаем в океане.

*В-шестых, интервал времени сохранения информации* после прекращения внешнего воздействия на воду,

включая удаление растворённых веществ (например, с помощью дистилляции или многократного разведения), всегда *ограничен* (как и в любой физической системе). Обычно в технике *память* реализуется с помощью *порогового спускового механизма* типа триггера, одному состоянию которого можно приписать значение 1, другому — 0. Однако в жидкой воде память могла бы создаваться другим путём — на основе длительной релаксации после прекращения возбуждения. Хотя регистрируемый параметр, например локальная температура, в переходном процессе со временем уменьшается, вводя порог регистрации изменения локальной температуры, получим два состояния. Надпороговое состояние можно принять за 1, а подпороговое — за 0. В физике для такого интервала времени принято использовать термин *характеристическое время релаксации* [39].

Строго говоря, интервал времени, необходимый для установления *полного термодинамического равновесия*, бесконечно велик, но в процессе релаксации всегда наступает ситуация, при которой параметры  $X_{ij}$ , описывающие состояние системы (например, плотности  $\rho$ , температуры  $T$  и др.), лишь незначительно отличаются от своих равновесных средних значений  $\bar{X}_{ij}$ . Эта разность не может быть зарегистрирована, поскольку регистрация малых изменений требует больших энергий, вносимых в систему. В результате мы измеряем не сам интервал времени, а реакцию системы на процесс измерения. Отметим, что скорости изменения во времени соответствуют выражениям [59]

$$\dot{X}_{ij} = \frac{dX_{ij}}{dt}, \quad \dot{X}_{ij} = -\frac{1}{\tau_{ij}}(X_{ij} - \bar{X}_{ij}).$$

Отсюда для каждого  $j$ -го параметра имеем

$$X_i(t) - \bar{X}_i = (X_i - \bar{X}_i)_{t=0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (8)$$

где интервал времени  $\tau_i$  — *время релаксации*, или *характеристическое время достижения равновесия* по  $i$ -му параметру. Величину  $1/\tau_i = v_i$  можно называть *частотой релаксации*. Очевидно, что физическая система, достигнув равновесного состояния по одним параметрам, может временно оставаться неравновесной по другим, т.е. не достичь состояния полного равновесия. С точки зрения статистического термодинамического описания, во всех первоначально неравновесных процессах по мере их прихода к равновесию *энтропия возрастает, а запомненная информация теряется* [31]. Примеры механизмов восстановления информации в интервале времени релаксации мы рассмотрим в разделе 2.2.

В-седьмых, жидкая вода, как показано в разделе 4, принципиально не может служить долговременным хранилищем информации. Причина — неустранимые и неконтролируемые непрерывные изменения воды в процессе её движения. В воде даже в состоянии льда нет абсолютного устойчивого равновесия (см. раздел 4.2). Во льду возникают дислокации, внутренние напряжения и перемещения, а с поверхности воды всегда идёт испарение. Вода в жидким состоянии — это неравновесная система. Поэтому в воде может существовать лишь *детальное (локальное) равновесие*. Его суть заключается в *квазиравенстве непрерывных* прямого и обратного переходов между дискретными состояниями воды. При переходах

всегда возникают отклонения от полного равенства прямого и обратного переходов. Ниже будет показано, что невыполнение условия полного равенства также способствует разрушению в воде любых молекулярных матриц, а следовательно, и долговременной памяти.

Поясним подробнее понятие *детального равновесия*, которое используется при описании конденсированных систем как в классической физике, так и в квантовой механике. В общем случае принцип детального равновесия можно сформулировать как равенство вероятностей перехода, отнесённых к конечному *квазистацическому состоянию*. Для конечного состояния равновесия требуется выполнение условия

$$\frac{dp_n}{dt} = \sum_{n \neq m} (\varpi_{mn} p_m - \varpi_{nm} p_n) = 0, \quad (9)$$

где  $t$  — время,  $p_m \sim \rho_{mm}$  и  $p_n \sim \rho_{nn}$  — вероятности того, что система находится в состояниях  $m$  и  $n$ , соответствующих диагональным элементам матрицы плотности  $\rho_{ij}$ ,  $\varpi_{nm}$  — вероятность прямого перехода системы из состояния  $n$  в состояние  $m$ ,  $\varpi_{mn}$  — вероятность обратного перехода. Детальное равновесие требует равенства нулю только некоторых членов суммы (9), т.е.

$$\varpi_{mn} p_m = \varpi_{nm} p_n, \quad \text{или} \quad \frac{\varpi_{mn}}{p_n} = \frac{\varpi_{nm}}{p_m}. \quad (10)$$

Для замкнутых изолированных систем принцип детального равновесия сводится к равенству  $\varpi_{mn} = \varpi_{nm}$ , так как  $\rho_m = \rho_n$ , следовательно,  $p_m = p_n$ . Казалось бы, таким условиям отвечает, например, находящийся при постоянных температуре и давлении наполненный водой бассейн, накрытый крышкой, которая исключает испарение воды. Если же система является открытой и взаимодействует с другой, большей, системой, то, согласно принципу детального равновесия,

$$\frac{\varpi_{mn}}{\varpi_{nm}} = \exp \frac{E_n - E_m}{k_B T}, \quad (11)$$

где  $E_n$  и  $E_m$  — соответственно энергии состояний  $n$  и  $m$ . Для пара, как газа, подчиняющегося статистике Больцмана, принцип детального равновесия принимает вид уравнения Фоккера–Планка, которое связывает скорость изменения вероятности во времени  $t$  с координатами энергетических максимумов по пространству  $x$ . Для одномерного случая уравнение Фоккера–Планка принимает простой вид [38]:

$$\frac{\partial \varpi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial \varpi}{\partial x} \right), \quad (12)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии.

Воздействие на систему, находящуюся в состоянии, близком к равновесию, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведённого воздействия ослабляется. Этот принцип Ле Шателье применим к переходным процессам при стремлении к равновесию любой системы (например, эффект Ленца, явление Пельтье и т.п.), в том числе и воды. Для конденсированных сред увеличение давления смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объёма. Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов реакции смещают равновесие в сторону прямой реакции и т.д.

Введение термина *информация* вряд ли может добавить что-либо новое в изучение конденсированных сред. Два столетия исследователи конденсированных сред, в том числе и воды, обходились без этого понятия. Тем не менее, поскольку речь идёт о *памяти*, без информационного подхода к описанию процессов в воде обойтись нельзя, так как термины *память* и *информация* связаны.

## 2.2. Предмет дискуссии

### в терминах теории информации

Условно можно выделить три модели систем, запоминающих информацию: статическая детерминированная модель, динамическая детерминированная и динамическая детерминированно-стохастическая модель. Поясним их различие на простых примерах.

На рисунке 2 показано изменение качества изображения во времени. Такая метаморфоза соответствует, например, любому печатному изображению. Со временем рисунок выцветает, бумага желтеет, изображение исчезает, наконец, бумага рассыпается. Если количество информации обозначить как  $I_0$ , то, согласно выражению (2), при двоичном коде записи и  $t = 0$  получим

$$I_0 = k \log_2 N, \quad (13)$$

где  $N$  — число точек (пикселей) в пространстве изображения,  $k$  — количество регистрируемых градаций интенсивности в каждой точке изображения. Со временем количество информации  $I$  будет уменьшаться (рис. 3а) по закону

$$I = I_0 \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right). \quad (14)$$

Если амплитуда сигнала имеет  $k$  градаций, а оценка их производится при основании логарифма не 2, а  $b$ , то

$$I_0 = k \log_b N. \quad (15)$$

При этом значение  $k$  в точках отсчёта можно определить с точностью, которую допускает соотношение сигнал/шум. Как следует из теории информации, при равновероятном появлении в любой точке амплитуды сигнала

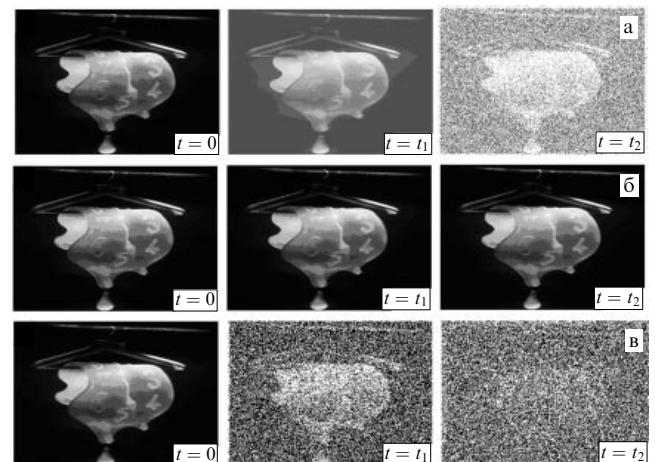


Рис. 2. Метаморфоза изображения: (а) при статической детерминированной памяти, (б) при динамической детерминированной памяти, (в) при динамической детерминированно-стохастической памяти.

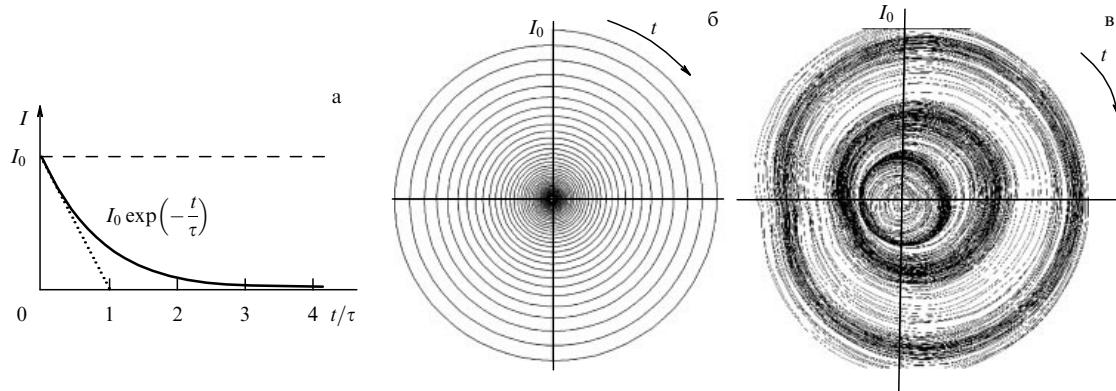


Рис. 3. Изменение количества информации в системах со статической детерминированной памятью: (а) в декартовых координатах, (б) в полярных координатах без учёта шума, (в) в полярных координатах с учётом шума (один из вариантов).

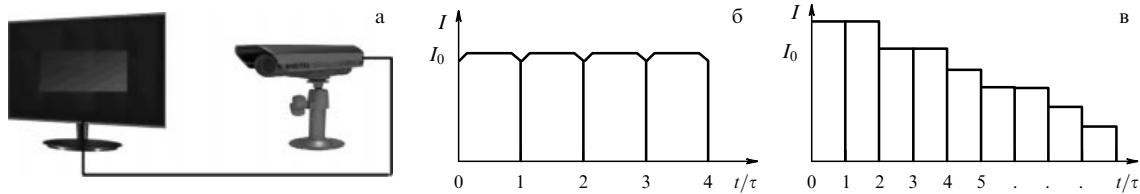


Рис. 4. Система с обратной связью. (а) Телевизионная передающая трубка с периодом смены кадров  $\tau$  принимает изображение с монитора и вновь воспроизводит его на мониторе. (б) График количества информации во времени в такой системе в декартовых координатах без учёта шума практически не зависит от времени. (в) График количества информации во времени с учётом шума в такой системе в декартовых координатах зависит от времени.

изображения весь диапазон изменения амплитуд можно разбить на  $k$  градаций:

$$k = \sqrt{1 + \alpha \frac{P_s}{P_n}}, \quad (16)$$

где  $P_s$  — мощность сигнала,  $P_n$  — мощность шума,  $\alpha$  — коэффициент запаса, зависящий от статистических свойств сигнала и помехи. Наличие в подкоренном выражении единицы определяется существованием некоторого уровня при нулевой энергии сигнала (например, уровня чёрного). Фазовый портрет системы, обладающей такой статической детерминированной памятью, имеет форму стягивающейся в точку спиралей (рис. 3б).

На рисунке 2б показано изменение качества изображения во времени при динамической детерминированной памяти без шума. Такое изменение могло бы соответствовать, например, системе с обратной связью, которая периодически обеспечивает восстановление информации при незначительном уровне шума. Создать техническую модель такого динамического детерминированного запоминающего устройства несложно. На рисунке 4а показан один из вариантов подобного устройства, состоящего из цифровой телевизионной передающей трубки и цифрового монитора, соединённых обратной связью.

Казалось бы, если выполняется условие  $P_s \gg P_n$ , то в такой системе не будет потери информации:  $I_0 = \text{const}$  (рис. 4б), и система будет обладать долгоживущей динамической памятью. Время сохранения информации определяется временем жизнеспособности элементов самой системы и надёжностью подачи энергии, обеспечивающей работу элементов, создающих обратную связь,

— в данном случае цифрового монитора и телевизионной воспринимающей трубки.

Сторонники долгоживущей структурно-динамической памяти воды предполагают, что в воде существует нечто подобное такому устройству с обратной связью, поскольку вода является неравновесной открытой системой, имеющей динамическую непрерывно восстанавливющуюся молекулярную структуру, основанную на водородных связях и силах Ван-дер-Ваальса. Эта структура динамически могла бы сохранять своё информационное наполнение длительное время. Так ли это?

Если  $P_s \geq P_n$ , то в такой системе, в соответствии с выражениями (14)–(16), будет быстро происходить потеря информации:  $\lim I \rightarrow 0$  при  $\tau \rightarrow 1$  и  $t \rightarrow \infty$ . Допустим, что мы имеем идеальную одномерную систему с обратной связью и широкой полосой пропускания (показанную на изображённую на рис. 4а) и в этой системе наряду с сигналами присутствует "белый шум"<sup>1</sup> (т.е. тепловой шум с однородным спектром и гауссовым распределением амплитуд), а информация в каждой точке возобновляется одновременно в моменты  $n\tau$ , т.е. при целочисленных значениях  $t/\tau$ . Можно предполагать следующее:

- 1) если  $A/2$  (где  $A$  — амплитуда сигнала) в данной точке больше амплитуды шума, то сигнал присутствует;
- 2) если  $A/2$  в данной точке меньше амплитуды шума, то сигнал отсутствует.

Однако такой вывод неверен, поскольку он не учитывает дисперсии шума. При белом шуме вероятность

<sup>1</sup> Такой шум возникнет, если между монитором и передающей трубкой находятся рассеивающие свет частицы.

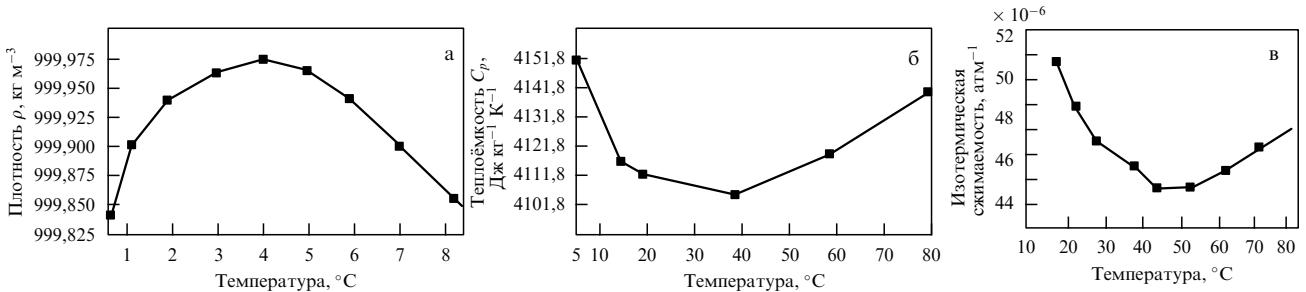


Рис. 5. Зависимости параметров жидкой воды, имеющих при постоянном атмосферном давлении экстремумы при изменении температуры.

функции ошибки одномерной случайной величины  $x$  выражается в виде

$$p_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_x^\infty \exp\left(-\frac{\lambda^2}{2}\right) d\lambda, \quad (17)$$

где  $\lambda = x - \mu$ ,  $\mu$  — математическое ожидание шума как случайной величины. При таком распределении вероятностей утверждение о том, что превышение  $A/2$  над амплитудой шума обязательно свидетельствует о наличии сигнала, может быть ошибочным. При гауссовом распределении вероятность ошибки  $p_2 = 1 - p_1$  или  $A/2\sigma$ , отсюда получим

$$\frac{A}{2\sigma} = \sqrt{\frac{P_s}{4P_n}}, \quad (18)$$

где  $\sigma$  — среднеквадратичное значение шума, при этом мощность сигнала  $P_s \sim A^2$ , а мощность шума  $P_n \sim \sigma^2$ . При уменьшении мощности сигнала  $P_s$  отношение  $P_s/P_n$  очень быстро убывает. Даже небольшое уменьшение отношения  $P_s/P_n$  делает задачу сохранения информации в любой точке системы неразрешимой. Потеря информации будет происходить, хотя в гистограмме потери информации и будут иметься плоские участки, как видно из рис. 4в.

Рисунок 2в иллюстрирует появление зашумлённости изображения при примеси белого шума в системе с обратной связью. Фазовый портрет системы с уменьшающимся из-за шума количеством информации (рис. 4в), так же как и фазовый портрет системы с шумом, представленной на рис. 3в, становится странным аттрактором.

Возникает вопрос: можно ли с помощью обратной связи периодически очищать изображение от шума? Ответ: это сделать практически невозможно. Поясним причину такого ответа. Чтобы восстановить изображение, необходимо знать вклад шума и характер его распределения во времени. Кроме того, необходимо декодирующее устройство, которое на каждом цикле работы обратной связи очищало бы изображение от шума. Иначе говоря, декодирующее устройство должно "запоминать" предыдущее изображение и сравнивать его с возникающим, т.е. обладать памятью. Если обозначить как  $\beta_i$  состояние памяти в данный  $i$ -й момент времени, а через  $X_i$  — следующее изображение, то функция  $y_i = f(\beta_i, X_i)$  будет кодовым обозначением изображения  $X_{i+1}$ . При этом память на каждом следующем этапе очистки сигнала от шума должна принимать новое состояние, также зависящее от  $X_{i+1}$  и  $\beta_i$ :

$$\beta_{i+1} = g(\beta_i, X_{i+1}). \quad (19)$$

4\*

Таким образом, мы приходим к рекуррентной операции, которая могла бы сохранять исходную информацию неизменной. Однако, для того чтобы декодирующее устройство могло сохранять информацию на большом временному интервале, оно должно обладать бесконечно большой памятью. Этот результат К. Шенна (седьмая теорема Шенна)<sup>2</sup> сведен с положением в термодинамике, где только полностью обратимый процесс не изменяет энтропию, тогда как при необратимом процессе энтропия возрастает [31, 33].

При этом есть еще одна проблема: требуется определенный интервал в шкале градаций между соседними уровнями кодовых комбинаций. Это требование необходимо для обеспечения разделения дисперсии шума в соседних уровнях. Интуитивно это понятно, поскольку чтение любого текста, написанного без разделения слов, затруднено, восприятие информации, заключенной в тексте, может сильно искажаться.

Обозначим этот интервал как  $\theta\sigma$ , где  $\theta$  — постоянная,  $\sigma$  — среднеквадратичная величина шума. Полный диапазон оценки величины амплитуды составит  $\pm\theta\sigma(k-1)$ . При этом появляется экстремум мощности полезного сигнала как функции от  $\theta\sigma(k-1)$ . Если функция симметрична относительно нуля, то минимальное значение этого экстремума лежит в интервале [60]

$$\left( -\frac{\theta\sigma}{2}(k-1), \frac{\theta\sigma}{2}(k-1) \right). \quad (20)$$

Средняя мощность сигнала в предположении равной вероятности всех уровней имеет вид

$$\bar{P}_s = \theta^2 \sigma^2 \frac{k^2 - 1}{12} = \theta^2 P_n \frac{k^2 - 1}{12}. \quad (21)$$

Выражения (18)–(20) можно трактовать в терминах экстремумов параметров воды. Например, с одной стороны, *увеличение плотности воды при температуре около 4 °C* (рис. 5а) соответствует минимальному значению необходимого сигнала. С другой стороны, расщепление молекул воды, например, на ионы  $H^+$ ,  $(OH)^-$  или  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$  и т.д. и сравнительно длительное присутствие таких ионов в воде могут соответствовать изменению основания логарифма  $b$  в выражении (15) для нагретой воды, имеющей *минимальную теплоёмкость и низкую изотермическую сжимаемость при температуре 40 °C* (рис. 5б, в).

Энтропия  $S_0$ , по Больцману, имеет вид  $S_0 = k_B \log_b N$ . Это выражение совпадает с выражением (13) для инфор-

<sup>2</sup> Седьмая теорема Шенна гласит: *любое техническое устройство (кодирующее или декодирующее) уменьшает, а в лучшем случае сохраняет имеющуюся информацию*.

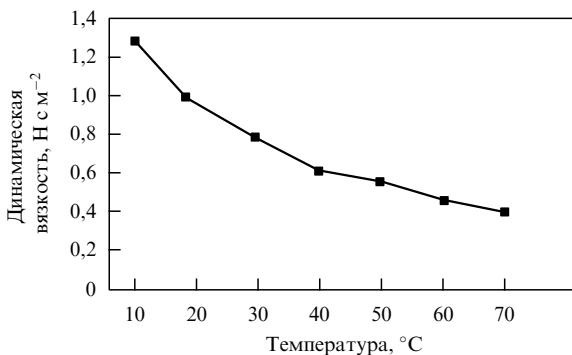


Рис. 6. Зависимость динамической вязкости воды от температуры при постоянном атмосферном давлении.

мации,  $N$  — число микросостояний. Различие энтропии и информации состоит только в том, что они имеют разные знаки и являются антиподами. Энтропия — это потерянная информация (в данном случае функция шума), а информация — это функция сигнала.

В холодной воде с максимальной плотностью все скорости переходных процессов уменьшаются, времена релаксации увеличиваются, следовательно, внесённая каким-либо способом информация будет сохраняться дольше, а энтропия увеличиваться медленнее. В тёплой воде, напротив, времена релаксации уменьшаются, информация "живёт" меньше, а энтропия возрастает быстрее. В любых системах шум и искажения сигнала накапливаются. Чем больше размеры системы, тем больше шум.

Любые реакции в воде всегда будут идти быстрее при повышении её температуры. Фотодиссоциация воды под действием ультрафиолетового (УФ) излучения приводит к распаду её молекул на ионы  $\text{H}^+$  и  $(\text{OH})^-$ . Другой хорошо изученной реакцией является радиолиз воды под действием ионизирующего облучения с образованием  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и свободных ионов  $\text{H}^+$ ,  $(\text{OH})^-$ ,  $\text{HO}_2^-$ . При этом на каждые  $1,6 \times 10^{-17}$  Дж энергии распадается в среднем четыре молекулы воды [61].

В воде, как и в любой жидкости, вязкость замедляет процессы релаксации, но вязкость также зависит от температуры (рис. 6).

### 2.3. Возможные неточности трактовки термина "вязкость"

Для медленных релаксаций в жидкостях вероятности микросостояний процессов в общем случае не равны. В молекулярных жидкостях кинетические коэффициенты выражаются через вероятности столкновений не только отдельных молекул, но и их ансамблей, т.е. имеющих одинаковую температуру водных кластеров, в которых молекулы связаны водородными силами и взаимодействиями Ван-дер-Ваальса.

Наличие вязкости жидкости объясняет упомянутый ранее принцип Ле Шателье. Это кажется банальным, но за банальностью скрывается суть, непонимание которой может приводить к ошибочным выводам. Какой физический смысл заключается в понятии динамическая вязкость?

В процессе движения жидкости происходит перенос количества движения, так же как в процессе теплопроводности происходит перенос тепловой энергии, а в процессе диффузии — перенос массы. Явления, развиваю-

щиеся с влиянием вязкости, рассеивают энергию, и процесс становится необратимым. Ньютон в книге *Математические начала натуральной философии* (конец XVII в.) ввёл понятие "недостаток скользкости": "Сопротивление, происходящее от недостатка скользкости жидкости, при прочих одинаковых условиях предполагается пропорциональным скорости, с которой частицы жидкости разъединяются друг от друга" (книга вторая *Начал*, раздел IX "О круговом движении жидкости", цитируется по [62]).

Казалось бы, "недостаток скользкости" — это синоним современного понятия "вязкость", но это не так. Ньютоновское понимание вязкости отличается от современного её понимания. Ньютон предполагал, что вязкость пропорциональна скорости, в то время как вязкость пропорциональна квадрату скорости, т.е. энергии. На эту ошибку в конце XIX в. указал Стокс [63]. Если бы всё было так, как предполагал Ньютон, то система была бы обратимой во времени, т.е. при смене направления скоростей молекул в жидкости на противоположное она вновь собралась бы в первоначальную структуру. Другими словами, вода обладала бы памятью и сохраняла информацию, которую можно было бы извлекать обращением движения во времени. Однако это противоречит второму закону термодинамики, поскольку в любом процессе энтропия возрастает, а следовательно, информация теряется.

Можно, казалось бы, сконструировать искусственную систему, которая приводила бы к обращению времени в движении воды и сохраняла бы информацию. Например, рассмотрим устройство в виде двух коаксиальных вращающихся цилиндров с разными радиусами  $r$  и  $R$ ,  $R > r$ , помещённых в жидкость. Сначала будем вращать внутренний цилиндр при неподвижном внешнем в течение времени  $\Delta t$ . Затем внутренний цилиндр остановим и будем вращать в противоположную сторону внешний цилиндр в течение того же времени  $\Delta t$ . Вернётся ли молекулярная структура воды после обратного вращения в своё первоначальное состояние? Ответ — нет.

Если интервалы времени вращения  $\Delta t$  много больше характеристических времён воды  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , то система будет успевать приходить в детальное стационарное состояние. По Ньютону, время оборота слоя жидкости на расстоянии  $L$  от оси вращения цилиндра радиусом  $l$

$$\tau_1 = \tau_0 \frac{l}{L},$$

в действительности, как показал Стокс, оно выражается в виде

$$\tau_1 = \frac{\tau_0 l^2}{L^2}, \quad (22)$$

где  $\tau_0$  — время оборота цилиндра.

Из рассуждений Ньютона следует, что в стационарном случае момент касательных сил  $M$ , действующих на единицу длины цилиндрической поверхности слоя жидкости, находящегося на расстоянии  $L$  от оси вращения, будет

$$M = 2\pi L^2 \eta \frac{dV}{dL}, \quad (23)$$

где  $\eta$  — коэффициент динамической вязкости жидкости,  $V$  — скорость движения.

Однако если ввести угловую скорость

$$\omega = \frac{V}{L}, \quad (24)$$

то тогда для  $M$  получим другое выражение:

$$M = 2\pi L^2 \eta \frac{d\omega}{dL} L. \quad (25)$$

При установившемся движении жидкость, заключённая между двумя цилиндрическими поверхностями, обладает моментом количества движения, который должен оставаться неизменным, а в выражении (25) он зависит от  $L$ . Чтобы ликвидировать это противоречие, необходимо предположить, что частота вращения жидкости  $\omega$  должна иметь вид

$$\omega = \frac{C_1}{L} + C_2, \quad (26)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — постоянные. Таким образом, уравнение Ньютона справедливо только для твёрдых тел, а для воды оно не работает.

Эти парадоксы впервые были рассмотрены Стоксом и Сен-Венаном (см. анализ этих работ в статье И.Л. Фабелинского, опубликованной в УФН [64]).

Если жидкость занимает большой объём и находится в установившемся состоянии вращения, а внутренний цилиндр вращается с угловой скоростью  $\omega_0$ , то

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{l^2}{L^2}. \quad (27)$$

Следовательно, момент силы трения, действующий на единицу длины поверхностного слоя жидкости,

$$M = 4\pi\eta l^2 \omega_0. \quad (28)$$

Если рассмотреть такую ситуацию, в которой два коаксиальных цилиндра имеют близкие радиусы,  $R - r \rightarrow \varepsilon$ , то вычисления дают следующий результат [64]:

$$\omega = \frac{r^2}{L^2} \frac{R^2 - L^2}{R^2 - r^2} \omega_0. \quad (29)$$

Для момента силы трения вместо (25) получим

$$M = 4\pi\eta \frac{r^2 R^2}{R^2 - r^2} \omega_0. \quad (30)$$

При  $R - r \rightarrow \varepsilon$  выражение (30) принимает вид

$$M = 2\pi\eta \frac{r^3}{\varepsilon} \omega_0 \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} \infty. \quad (31)$$

Вода при тонком её слое не является хорошим смазочным материалом. Тонкий слой воды из ламинарного движения переходит в турбулентное, поэтому момент силы трения возрастает. Величина момента силы трения для воды будет зависеть от того, гидрофобной или гидрофильной является поверхность цилиндров, т.е. от прилипания воды к поверхностям цилиндров. При этом может возникнуть гидратация поверхностей.

## 2.4. Связанные состояния воды

Отметим важность связанной воды для всех систем, находящихся в водной среде. Почти все биологические процессы на молекулярном уровне зависят от гидратации (проникновения ионов в клетку, конформации и ферментативной активности белков и нуклеиновых кислот). Связывание воды с органическими и неорганическими соединениями в основном происходит вследствие разрыва молекулярных связей между протоном и группой  $(\text{OH})^-$ , что приводит к образованию ионов. При включении молекул воды часто образуются *кристаллогидраты* иногда весьма красивых цветов и оттенков (например, ярко-синий гидрат  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  — медный купорос).

Часто кристаллогидраты и гидроксилы образуются на основе реакции со значительным выделением тепла. В частности, при образовании бетона из цемента при соединении с водой выделяется до 120 кал на 1 г цемента. Чтобы сделать такую реакцию обратимой, необходимо приложить большую энергию, например, посредством механического дробления бетона или многократного сильного нагрева и охлаждения. Чтобы кристаллогидрат медного купороса вновь превратить в обезвоженную соль, его необходимо нагреть до температуры 531 К. Реакция пройдёт по цепи переходов с весьма заметным изменением цветов:  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (ярко-синий цвет)  $\rightarrow \rightarrow \text{CuSO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$  (голубой)  $\rightarrow \text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  (белый)  $\rightarrow \rightarrow \text{CuSO}_4$  (обезвоженная соль бело-сероватого цвета).

Композитные материалы с включением гидроксила  $\text{OH}$  и связанной воды также весьма устойчивы, например, гидроксил апатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  служит одним из важных компонентов костей человека. Структуру кости составляют коллагеновые волокна, окружённые гидроксил-апатитом, который упакован в пластины. Поэтому кости имеют большое сопротивление сжатию. Сами кости по весу состоят из 25 % воды, 30 % органического вещества и 45 % минералов. С возрастом человека количество воды уменьшается. Кости благодаря своему составу и морфологии являются долгоживущим подвижным элементом живых организмов [65].

Гидратацией также называют соединение молекул и ионов воды с коллоидными частицами. Активные неравновесные коллоидные суспензии демонстрируют физические свойства, не присущие "чистой" воде, они понижают вязкость, повышают самодиффузию, а также проявляют другие необычные свойства. Недавно в УФН была опубликована интересная статья И.С. Арансона "Активные коллоиды" [66].

Если исходные вещества обладают гетерогенной поверхностью с чередующимися гидрофильными и гидрофобными зонами, то вода присоединяется к гидрофильным поверхностям (постепенно растворяя их), а гидрофобные области стремятся замкнуться внутрь или присоединиться к границам бассейна, если его стени образованы гидрофобным веществом. При этом могут появляться структуры с разнообразной конфигурацией [67]. Тонкие слои воды теряют текучесть, могут существовать долго и служить элементами памяти.

Вокруг натянутого в виде струны полимера с чередующимися гидрофильными и гидрофобными участками возникает подвижность молекул воды и её ионов. Молекулы воды притягиваются к гидрофильным участкам полимера и отталкиваются от гидрофобных. Вследствие вязкости и непрерывности возникает колебатель-

ное движение слоёв воды. Такое движение может происходить долго, до тех пор пока ко всем гидрофильным участкам полимера не присоединяются молекулы или ионы воды. На границах фаз нерастворимых в воде жидкостей можно наблюдать множество интересных подвижных образований [55, 60, 68]. Однако это не структурно-динамическая память воды, а память системы "молекулы или ионы воды + гидрофильные и гидрофобные поверхности включений в ней".

Образно говоря, вода на молекулярном уровне — это не более чем "тепловая молекулярная рулетка" с почти равновероятным предоставлением ситуаций для гидратации, а сам выбор осуществляется внесённым агентом — гидратируемым веществом. Скорость выбора "поля" в этой квазирулетке определяется скоростью перебора молекулярных состояний воды, которые в свою очередь зависят от температуры, давления и состава поверхностей веществ.

## 2.5. Локальные изменения энтропии при связывании воды с веществами

На первый взгляд может показаться, что образование устойчивых соединений с водой и её ионами нарушает законы термодинамики, поскольку увеличивает характеристическое время релаксации системы "молекулы или ионы воды + поверхности включённых веществ", что приводит к возрастанию информации, заключённой в системе. Однако это не так [31].

Если микрочастица некоторого вещества может присоединять молекулы и ионы воды, то она накапливает информацию о взаимодействии с водной средой посредством изменения своих физических параметров, например объёма. На первом этапе при присоединении молекул или ионов воды происходит уменьшение (или увеличение) структурной энергии вещества через повышение (понижение) энтропии только водной среды (но не системы в целом). При восстановлении первоначального объёма вещества потребуется внести в систему дополнительную либо механическую, либо тепловую энергию. Только часть этой энергии, аккумулированной в напряжённой структуре вещества при его гидратации, возвращается обратно. Другая часть переходит в тепло и рассеивается в воде, нагревая её.

Частица является упорядоченной частью системы "вода + частицы". Поскольку масса частицы возросла, то, казалось бы, должна возрасти упорядоченность системы в целом, т.е. понизиться энтропия. Однако и молекулы воды, и частицы вещества до этого находились в единой системе. Возникает парадокс: откуда взялась энергия на понижение энтропии системы, если извне она не поступала? Ответ прост. В этом случае происходит перераспределение энергии, которая уже содержалась в системе и была затрачена при создании изменённой частицы при гидратации ("структурная энергия"). Если учитывать структурную энергию при составлении энергетического баланса системы "вода + частица", то энтропия системы всегда увеличивается, а информация уменьшается.

Проиллюстрируем это положение рассмотрением, например, образования бетона из цемента при гидратации цемента. Пусть каждая молекула воды, распадаясь на фрагменты, присоединяется к частице цемента, изменяя её массу на  $\Delta m$ . При этом в водную среду выделяется энергия  $\Delta q$ , что увеличивает энтропию воды на

величину

$$\Delta S_w = \frac{\Delta q_w}{T_w}, \quad (32)$$

где  $\Delta q_w$  — количество внесённого в воду тепла,  $T_w$  — температура воды. От нагретого до температуры  $T_c$  гидроксила цемента (бетона) тепло будет передаваться воде с температурой  $T_w$ . Причём  $T_c > T_w$ , поскольку гидроксид цемента теряет тепло, а окружающая вода его приобретает,  $|\Delta q_c| = |\Delta q_w|$ . Так как  $|\Delta q_w| > 0$ , отсюда получим

$$\Delta S_w + \Delta S_c = |\Delta q_c| \left( \frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_c} \right) > 1. \quad (33)$$

Из выражения (33) видно, что общая энтропия в системе "вода + гидратируемая частица" возросла и, следовательно, информация уменьшилась. При нагреве воды её испарение будет увеличиваться, поэтому общая энтропия всей системы "вода + частицы-гидраты + пар" будет возрастать:

$$S = S_c + S_w + S_v, \quad (34)$$

где  $S_v$  — энтропия пара. Проведённые элементарные выкладки показывают, что все процессы гидратации подчиняются законам термодинамики.

*При этом следует отметить, что вещества, связанные молекулы или ионы воды, могут прикрепляться к стенкам сосуда с водой и отрываться от них лишь под действием значительных тепловых флуктуаций воды. Эти события являются возможными, но редкими. Также без притока дополнительной энергии редким событием является разрушение таких веществ, т.е. обратимость процесса.*

Однако вероятность обратимости существует. Но она определяется не столько изменением объёма воды при разведении, сколько флуктуациями (механическими, температурными или под воздействием электромагнитных полей) на стенах сосуда. В целом, загрязнение воды веществами, которые образуют соединения с водой, является одним из существенных источников ошибок при трактовке и защите наличия структурно-динамической памяти "чистой" воды. Приведём пример из нашей практики.

## 2.6. Эффект весенней воды

В воде, на которой готовят посредством разведения медицинские препараты, всегда есть примеси, хотя бы потому, что вода растворяет газы. Во время любого разведения в раствор могут попадать частицы других веществ, состав которых практически непредсказуем. Частицы загрязнений, очевидно, должны оказывать большее влияние на структуру воды, чем исходное вещество, от которого осталась одна или две молекулы на весь объём воды.

Наш интерес к свойствам воды был вызван фактом, с которым мы столкнулись в начале 1980-х годов при приготовлении искусственного газотранспортного кро-везаменителя на основе эмульсии перфторуглеродов — *перфторана* [61]. Вода, которая использовалась для его приготовления, забиралась из одной и той же артезианской скважины г. Пущино, подвергалась очистке от механических примесей и дважды перегонялась в дистилляторе. Факт состоял в том, что каждую весну в период



**Рис. 7.** Весенняя вода при приготовлении препарата *перфторан* вызывала повышение температуры кролика.

таяния снега препарат (который готовился по одинаковой технологии) при его тестировании на кролике оказывался пирогенным, т.е. вызывал повышение температуры кролика (рис. 7).

Уже тогда можно было встретить утверждение, что талая вода имеет какую-то *особую* биологически значимую *структуру*, которая отвечает за *особые* свойства весенней воды. Мы вынуждены были проверить это утверждение. Первой гипотезой, подлежащей проверке, было предположение, что пирогенность связана с сезонной зависимостью самого биологического тест-объекта, т.е. кролика.

Сезонные изменения активности живых организмов, уровня их основного обмена, скорости роста и размножения известны давно. Они происходят в течение года вследствие сезонных изменений среды. Активность всех живых организмов весной возрастает. Относительно этого начиная с XIX в. проводились обширные исследования, которые изложены в обзорах и монографиях (см., например, библиографию в сборнике трудов [69]). Хотя весной кролики и обладают повышенной активностью, но гипотеза о том, что повышение активности процессов метаболизма может приводить к пирогенности при введении перфторана, не подтвердилась. При внутривенном введении полученных в другие времена года препаратов перфторана, хранившихся в замороженном состоянии, повышения температуры не возникало.

Вторая гипотеза, подлежащая проверке, была основана на предположении, что весенняя вода чем-то отличается от воды в другие времена года. Качество очистки воды тогда проверяли по изменению удельной электропроводности или pH. Однако, как будет показано ниже, такой контроль качества воды для биологических целей оказывается недостаточно чувствительным.

Первое, что требовало проверки, — это наличие в воде изотопов, содержание которых могло возрастать в период таяния снега. Известно, что микроорганизмы адаптируются к тяжёлой воде, но для многоклеточных организмов добавка тяжёлой воды к обычной воде становится негативным фактором [70]. Однако примеси тяжёлой воды в грунтовых водах оказались небольшими и не выходили за пределы нормы. Исследования показали, что изотопный состав воды практически не зависел от времени года. Основную массу природной воды (свыше 99,9 %) составляла вода изотопного типа  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Добавочные кислородные изотопы не выходили за пределы нормы:  $\approx 0,01\% \ ^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\approx 0,001\% \ ^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ . В смеси  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$  и  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  изотопы присутствовали в такой же пропорции, как и в воздухе. Другие примеси изотопов также не выходили за пределы нормы.

Затем пришлось проверить воду на содержание летучих веществ, которые при низких температурах зимой

могли накапливаться в снегу в жидком или твёрдом состоянии. Здесь выяснилось, что дистилляция — простой, но не самый эффективный способ получения апирогенной воды для внутривенных инъекций. Дистилляция убивает и удаляет бактерии, вирусы и цисты, также удаляет тяжёлые металлы, радионуклиды, органические и неорганические соединения и тяжёлую взвесь. При дистилляции удаляются и минеральные вещества, которые входят в категорию неорганических загрязнителей и могут образовывать гидроксильные и кристаллогидраты. Однако в современной экологической обстановке в талой воде повышается содержание растворимых летучих примесей, которые, смешиваясь с паром воды, не удаляются при дистилляции.

Летучие загрязнители — это органические и неорганические вещества с точкой кипения ниже, чем у воды (хлор, аммиак, бензол, трихлорэтилен, метаны и др.). Если в воде присутствуют летучие органические загрязнители, то, когда она нагревается в баке для кипячения, эти вещества испаряются и поднимаются вместе с паром воды. В более поздних конструкциях дистилляторов для выпуска летучих газов стали устанавливать специальный вентиляционный клапан — узкий канал в верхней части конденсирующего змеевика, который открывается на небольшое время в начале закипания воды. Тогда такие клапаны в дистилляторах отсутствовали.

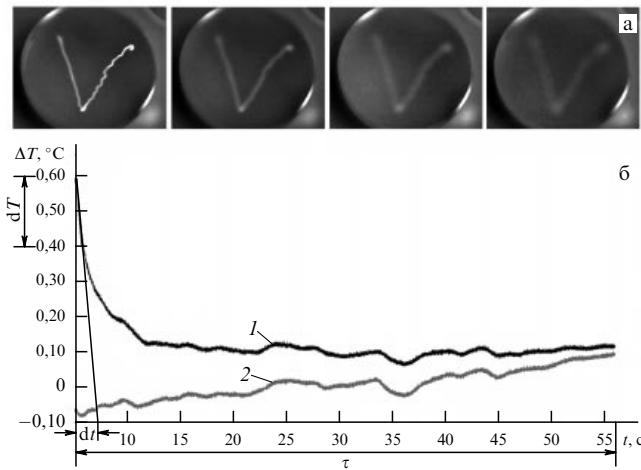
После установки клапана и фильтров на основе ионитов пирогенные свойства талой воды исчезли. Выяснилось, что вода, как и живые организмы, имеет сезонные циклы, но они объясняются сезонными изменениями концентрации загрязняющих её веществ, которые накапливаются за зиму и попадают в артезианскую воду при таянии снега. Таким образом, какие-то *особые свойства талой воды*, кроме повышенного содержания примесей, нами обнаружены не были.

### 3. Память при механическом разрезании воды

#### 3.1. Время жизни надписи на воде

На запотевшем стекле можно сделать надпись. После того как стекло высохнет, надпись становится невидимой. Но если надпись была сделана пальцем, то, когда стекло вновь запотеет, надпись проступит. На пальце всегда имеется жир, а жир — гидрофобное соединение, отталкивающее воду. Вместе с тем, вопреки саркастической поговорке "вилами на воде писано", на воде можно писать. Как долго будет существовать эта надпись? Это зависит от толщины слоя воды и химического состава поверхности, на которой она сконденсировалась.

При очень тонких слоях воды происходит её физическая адсорбция на поверхности подложки, например на стекле. При этом вода распределяется по всей её поверхности на разделе фаз "твёрдая поверхность + жидкая вода" и удерживается силами электростатического сцепления и силами Ван-дер-Ваальса [71]. Физическая адсорбция на гидрофобных поверхностях — слабая и поэтому обратимая, а её теплота отрыва невелика (несколько единиц  $\text{kДж моль}^{-1}$ ). На гидрофильных поверхностях физическая адсорбция может быть существенной и трудно обратимой. Теплота отрыва молекул воды на гидрофильных поверхностях составляет несколько десятков  $\text{kДж моль}^{-1}$ .



**Рис. 8.** (а) Кадры фильма затягивания разрыва воды в круглой чашке Петри диаметром 10 см с глубиной слоя воды  $h_1 = 0,5$  мм при комнатной температуре  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. Фильм снят ИК-матричной камерой в диапазоне длин волн 3–5 мкм. Время полного исчезновения надписи  $\approx 56$  с. (б) Изменение температуры разреза и фона во времени: приращение температуры  $\Delta T = T - T_0$  внутри разреза (кривая 1) и вблизи него (кривая 2).

Характеристическое время "жизни" надписи в тонком слое воды может равняться *нескольким десяткам секунд*. При увеличении толщины слоя могут образовываться вихри. Эти процессы основаны на гидродинамическом переносе массы воды. Само же заполнение разреза воды при толстом слое, обусловленное направленным переносом массы под действием давления, происходит быстро — *за несколько долей секунды*. Поскольку нас интересует "молекулярная структурно-динамическая память воды", мы рассмотрим полное время релаксации, включая медленный и быстрый процессы. На рисунке 8а показаны кадры фильма изменения во времени яркости теплового изображения надписи на воде в чашке Петри из стекла, а на рис. 8б приведён график этого изменения во времени. Из рисунка 8б видно, что кривая 1 не является в полном смысле экспонентой, тем не менее на начальном участке её можно аппроксимировать экспонентой. Для изменения температуры  $T$  во времени можно записать

$$\Delta T = T_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (35)$$

где  $T_0$  — температура воды (в нашем случае  $\approx 25^\circ\text{C}$ ) до момента разрезания,  $t$  — текущее время,  $\tau$  — характеристическое время исчезновения надписи. Из графика 1 (рис. 8б) получим

$$\frac{dt}{dT} = \frac{7}{0,2} = 35. \quad (36)$$

До разреза  $T_0 = 25,6^\circ\text{C}$ . Время "жизни" надписи на воде  $\tau = 56$  с.

Однако результаты такого расчёта не отвечают на вопрос: как связано время "жизни" надписи с параметрами разреза? Ответить на этот вопрос можно, если использовать для расчёта коэффициент температуропроводности воды  $\chi$  [ $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$ ]. В этом случае получим следующую простую зависимость для характеристического

времени "жизни"  $\tau_0$ :

$$\tau_0 = \frac{lL}{\chi}, \quad (37)$$

где  $l$  — ширина разреза (равная толщине "ножа"),  $L$  — длина разреза. При температуре  $T = 25^\circ\text{C}$  теплопроводность воды  $\chi = 143 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{с}^{-1}$ . Ширина и длина "ножа" в эксперименте составляли соответственно  $l = 2,7 \times 10^{-5} \text{ м}$ ,  $L = 10 \text{ см} = 10^{-1} \text{ м}$ . Подставляя приведённые значения параметров в выражение (37), получим  $\tau_0 = 18,6$  с. Время "жизни" надписи на воде  $\tau = 3\tau_0$ , т.е. 55,8 с, что совпадает с экспериментально полученным временем.

Все эти результаты соответствуют *тонкому слою*, т.е. глубине воды в чашке Петри  $\approx 0,5$  мм.

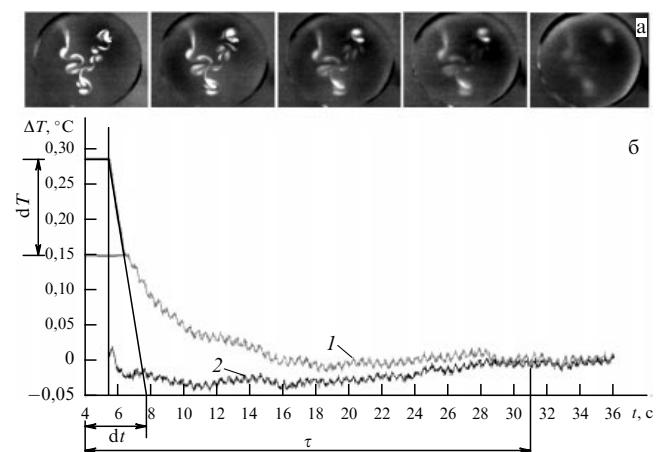
### 3.2. Динамика поведения вихря в разрезе воды при увеличении толщины её слоя

На рисунке 9а показана экспериментально полученная динамика поведения надписи на воде в чашке Петри при большей толщине слоя воды:  $h \approx 2$  мм.

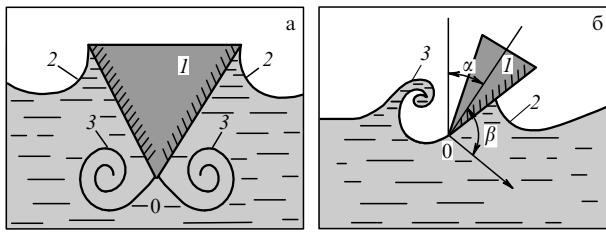
Феноменологическая оценка времени "жизни" надписи в этом случае не отличается от таковой в предыдущем случае. Её можно провести, используя график на рис. 9б при следующих параметрах:  $dt/dT = 2,5/0,13 = 19,23$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_0 = 25,6^\circ\text{C}$ . Время "жизни" надписи на воде составит  $3\tau \approx 31$  с.

Вопрос: почему в этом случае разрез воды имеет вихреобразный характер? Причина этого явления кроется во взаимодействии воды и "ножа", которым произошёл разрез воды при написании буквы V. Рисунок 10 иллюстрирует этот процесс. Вода прилипает к ножу, который имеет гидрофильную поверхность, а затем при его движении стекает, возвращаясь в чашку с водой. При этом возможны два варианта вхождения ножа в воду, показанные на рис. 10.

Подобное явление рассмотрели Кутт, а затем Никольский [73–75] при обтекании бесконечного клина и Бетяев [72]. При перпендикулярном вхождении ножа 1 в



**Рис. 9.** (а) Кадры фильма (см. фильм 1) динамики поведения разреза воды в круглой чашке Петри диаметром 10 см при глубине слоя воды  $h_1 \approx 2$  мм, температуре в комнате  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. Фильм снят ИК-матричной камерой в диапазоне длин волн 3–5 мкм. Время полного исчезновения надписи  $\approx 31$  с. (б) Изменение температуры на разрезе и вокруг него во времени: приращение температуры  $\Delta T = T - T_0$  внутри разреза (кривая 1) и вблизи него (кривая 2).



**Рис. 10.** Разрезание воды клиновидным ножом: (а) перпендикулярное вхождение, (б) вхождение под углом [72].

слои воды 2, примыкающие к его граням, в результате стекания воды возникают две спиральные вихревые симметричные структуры 3 (рис. 10а). Эти вихри затем диссилируют. Когда нож входит под углом, появляется асимметрия. Параметры асимметрии (угол  $\alpha$  между вертикалью и биссектрисой клина и угол  $\beta$  между биссектрисой и направлением скорости входа) могут быть достаточно велики. При этом схема стекания воды с ножа изменяется. В данном случае с вершины ножа в точке 0 сходит свободный слой воды (рис. 10б), сворачивающийся в спираль 3 вследствие ударного взаимодействия с остриём клина в момент его касания воды, что приводит к закрутке волны и образованию вихря. Диссилиция такого вихря продолжается в процессе релаксации, что видно из рис. 9а.

Скорость рассеяния температуры по объёму воды возрастает вследствие дополнительного перемешивания с помощью возникшего вихря, поэтому характеристическое время релаксации уменьшается.

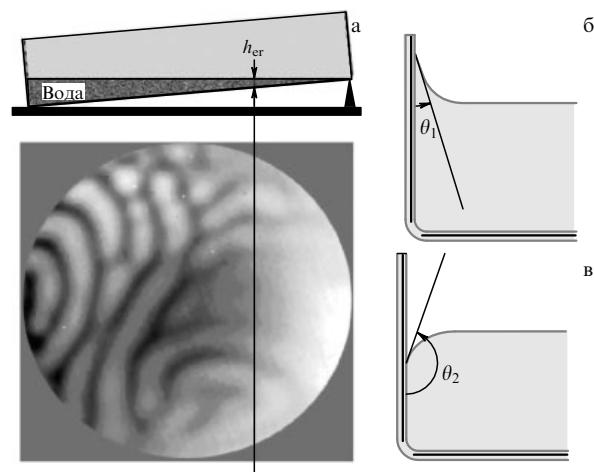
### 3.3. Влияние конвекции

#### на характеристическое время восстановления равновесия при увеличении толщины слоя воды

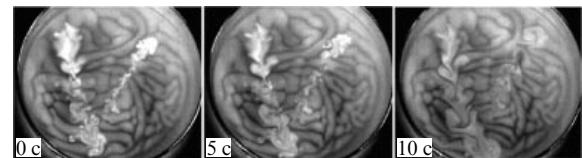
Начиная с работ Бенара [76], Рэлея [77, 78] и Марангони [79], вопросам конвекции в жидкостях уделялось большое внимание. Конвекция воды является яркой иллюстрацией неустойчивости нелинейных процессов в воде и примером перехода при критических параметрах от хаотического движения молекул к их упорядоченному кооперативному движению [53, 60].

Любопытно отметить, что в ряде случаев наблюдается парадоксальный, на первый взгляд, процесс (иногда именуемый антиконвекцией) — создаётся иллюзия нарушения закона Архимеда. Этот парадокс и его объяснение приведены в работе Веландера [80]. Суть данного явления состоит в том, что в воздухе на границе раздела фаз жидкость – воздух при определённых условиях вследствие испарения жидкости может возникнуть вертикальный градиент давления, такой, что составляющая силы давления будет направлена от пара, образующегося в воздухе, к жидкости. Это давление создаст дополнительный гидродинамический поток, направленный внутрь жидкости. Поток будет препятствовать перемещению расширяющейся жидкости в верхние слои, и конвекция исчезнет [81–83]. Поверхностный нагрев бассейна также ликвидирует конвекцию, в чём легко убедиться, пустив тонкий слой паров спирта по поверхности воды. Реакция растворения спирта в воде идёт с выделением тепла. Образовавшийся горячий пар из смеси молекул спирта и воды мгновенно останавливает конвекцию воды.

Конвекция воды легко наблюдается [53, 60]. Необходимым (но не достаточным) условием возникновения кон-



**Рис. 11.** Структуры, образующиеся в наклонённом сосуде диаметром 17 см. (а) Изменение толщины  $h$  слоя воды,  $h_{cr}$  — критическая толщина слоя, при достижении которой прекращается формирование конвективных структур. В левом верхнем углу рисунка глубина слоя воды 10 мм,  $0,2 \text{ мм} \leq h_{cr} \leq 2 \text{ мм}$  (в зависимости от гидрофобности или гидрофильности подложки дна). Смачивание водой гидрофильных (б) и гидрофобных (в) поверхностей сосуда,  $\theta_2 > \theta_1$ . Вода смачивает чистую поверхность стекла, но плохо смачивает большинство пластмасс. Поверхность стекла является гидрофильной, а поверхность пластмассы — гидрофобной.



**Рис. 12.** Кадры фильма (см. фильм 2), отображающего поведение разрыва воды в круглой чашке Петри диаметром 10 см при глубине слоя воды  $h > 2$  мм, комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) и атмосферном давлении. Фильм снят ИК-матричной камерой в диапазоне длин волн 3–5 мкм.

векции является наличие определённой толщины слоя воды, что можно подтвердить с помощью простого эксперимента (рис. 11а) [60]. При этом критическая толщина слоя будет зависеть от смачиваемости поверхностей резервуара, в котором находится вода (рис. 11б, в).

Если на поверхности слоя воды при её глубине, большей, чем 2 мм, сделать разрез, то он затягивается примерно за 15 с (рис. 12). Механизм столь короткой молекулярной структурно-динамической памяти очевиден — это перемешивание воды вследствие конвекции.

Итак, "структурно-динамическая память воды" при механическом воздействии на неё существует, но при тонких слоях и сохраняется несколько десятков секунд. При этом, как отмечалось, *интервалы времени релаксации зависят от размеров системы* (см. соотношение (7)). След от моторной лодки, разрезающей воду во время штиля, будет жить дольше — несколько минут (рис. 13а). Следы от водяных клопов (водомерок *Gerris remigis* или *Gerris paludum*), бегающих по поверхности лужи, исчезают через несколько секунд (рис. 13б).

Для водных живых организмов, живущих на поверхности воды, столь быстрое затухание возмущений воды является благом. Например, водомерки могут передавать информацию, деформируя поверхность воды ногами

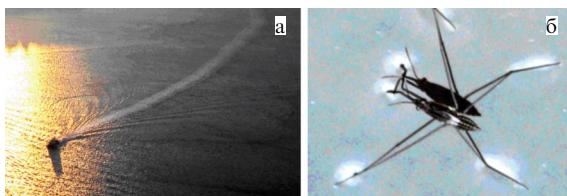


Рис. 13. Следы (а) от моторной лодки на поверхности моря, (б) от водяного клопа (водомерки) на поверхности воды.

ми. Фигурально выражаясь, водомерки "разговаривают" ногами, а "слышат" всем телом [84].

Скорость распространения возмущений (звука) определяется упругостью и плотностью среды. В газах скорость звука меньше, чем в воде, а в воде меньше, чем в твёрдых телах. Вода в 800 раз плотнее воздуха. В чистой воде скорость звука составляет около  $1500 \text{ м с}^{-1}$ . Прикладное значение имеет также скорость звука в солёной воде океана. Скорость звука увеличивается в более солёной и холодной воде [85].

## 4. Молекулярные структуры воды и их связь с её макроструктурами

### 4.1. О воде как о смеси разных типов молекулярных структур

В конце 1960-х годов Б.В. Дерягин с сотрудниками обнаружили, что возможны два состояния воды: обычное и плотное. Другими словами, любая вода — это смесь по крайней мере двух вариантов молекулярных структур воды. Второй вариант воды Дерягин считал полимерной водой и назвал её вода II. Эти результаты были доложены [86] на сессии Отделения общей физики и астрономии Академии наук в 1968 и 1969 гг.. Свойства воды II отличались от свойств обычной воды. Вода II была более вязкой, с плотностью  $1,4 \text{ г см}^{-3}$  и показателем преломления 1,48, нелетучей при комнатной температуре, с линейным ходом расширения в температурном интервале от  $-40$  до  $-60^\circ\text{C}$ . При температуре  $-40^\circ\text{C}$  вода II переходила в стекловидное состояние [87]. Тогда же было высказано предположение, что эта "аномальная" вода состоит из гексамерных молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>6</sub>.

Однако к экспериментам и утверждениям Б.В. Дерягина отношение было скептическое. В частности, в УФН была опубликована статья В.Л. Гинзбурга "Какие проблемы физики и астрофизики представляются сейчас особенно важными и интересными?" [88]. В разделе 3 этой статьи Гинзбург писал: «...речь идёт о полимерных молекулах типа ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>6</sub>. Эти результаты были, казалось бы, полностью подтверждены [89–92], была также получена аномальная вода в капиллярах, не содержащих кремния [93]. Но, с другой стороны, в последнее время появились работы [94–98], в которых "аномальная вода" на основании ряда экспериментальных данных рассматривается как смесь обычной воды и ряда примесей (гидроэзот,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Na}, \text{Cl}$  и др.).

Таким образом, вопрос нужно считать открытым, хотя, на мой взгляд, работы [94–98] оставляют не так уж много надежды на существование чистой полимерной (сверхплотной) воды. Но, независимо от окончательного ответа, уже проведённые исследования ясно свидетельствуют о том, сколь трудно решить даже такой вопрос,

как возможность появления новой формы одного из самых распространённых веществ; теоретические расчёты [99, 100] здесь также ненадёжны. Этот пример поучителен во многих отношениях, в частности, как напоминание о необходимости любое открытие считать окончательно установленным лишь после многократной и всесторонней проверки».

Б.В. Дерягин направил письмо в редакцию УФН. Письмо было опубликовано [101]. Он настаивал на своём открытии и существовании сверхплотной полимерной воды. Завязалась полемика [102]. К этому времени появился ряд работ в зарубежных журналах, в которых также высказывалось сомнение относительно существования сверхплотной полимерной воды [103, 104]. В частности, статья [104] заканчивалась так: "Рассматривая наши собственные результаты в свете исследований других авторов, мы считаем (feel strongly), что аномальная вода не является полимерной водой".

Аргумент Б.В. Дерягина состоял в том, что обычная вода существует с водой II, молекулярный вес которой составляет  $M = 150 \pm 30$ , и это существование является устойчивым. Отмечалось, что при высоких температурах вода II деполимеризуется, превращаясь в обычную воду. Позднее молекулярное описание воды было проведено в терминах изменения водородных связей в месте их присоединения к кислороду (Н-связей у К-края), что позволило сделать теоретические оценки возможных механизмов появления аномальной воды. Довольно подробно эволюция взглядов на молекулярную структуру воды представлена в обзоре [105].

Основными источниками информации о молекулярной структуре воды служили данные нейтронной и рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской). Затем благодаря появлению мощных синхротронных рентгеновских источников представилась возможность анализировать детали рефлексов дифракционного спектра. Были обнаружены в ближней зоне пики, которые характеризовали поведение водородных связей вблизи атома кислорода (EXAFS-спектроскопия (EXAFS — Extended X-ray Absorption Structure)) [106]. Однако дальний порядок в воде не был обнаружен. Другими словами, в воде отсутствовала матрица связей, которая распространялась бы на весь объём воды.

В результате удалось приблизиться к пониманию механизма, создающего плотную воду, и тем самым согласиться с наличием в воде смеси из молекулярных неоднородностей разных типов, с большей и меньшей плотностью, примерно одинакового размера (1–2 нм). Неоднородности с низкой плотностью были более устойчивыми, следовательно, имели низкие энергию и энтропию, высокоплотные неоднородности обладали более высокими энергией и энтропией.

В одной из недавних статей на эту тему, [107], отмечено, что с помощью рентгеновской дифракции с разрешением  $\approx 12 \text{ \AA}$  выявлен в парах воды пик корреляционной функции, который свидетельствовал о наличии в воде небольшой примеси тетраэдрических образований из её молекул. Эти эксперименты были повторены при трёх разных температурах воды ( $7, 25$  и  $66^\circ\text{C}$ ) при нормальном давлении. Экспериментальные результаты и результаты компьютерного моделирования молекулярной динамики поддержали предположение о том, что структура жидкой воды даже при высоких темпе-

турах может быть описана в терминах набора состояний воды и фазового перехода одной формы в другую. Однако этим работам предшествовало около сотни различных исследований молекулярной структуры воды начиная с 1930-х годов (см. библиографию к работе [107]).

При температуре  $\approx 25^\circ\text{C}$  отношение высокоплотных кластеров к низкоплотным составляло примерно 2,5:1,0 [108–110]. Как отмечалось, с точки зрения термодинамики, чем больше энтропия, тем меньше информационная компонента системы.

Поскольку показатель преломления структур плотной воды отличается от показателя преломления молекулярной структуры обычной воды, состоящей из несвязанных отдельных молекул (для льда этот показатель  $n_i = 1,309$ , а для воды  $n_w = 1,33$ ), перестройки в смеси "плотная вода + обычная молекулярная вода" должны сопровождаться локальными флуктуациями показателя преломления и связанных с ним параметров. По данным Б.В. Дерягина, свойства воды II отличаются от свойств как обычной воды, так и льда. Вода II — более вязкая субстанция с показателем преломления 1,48. Другими словами, разброс значений показателя преломления находится в интервале 1,309–1,48. При облучении паров воды Nd:YAG-лазером с импульсным светом небольшой мощности ( $< 30 \text{ мВт см}^{-2}$ ) на частоте его второй гармоники в спонтанном комбинационном рассеянии были зарегистрированы колебания с пространственной частотой до  $50 \text{ см}^{-1}$  [111].

Кратко рассмотрим молекулярный механизм образования плотной воды. Межмолекулярная водородная связь — слабая. Величина средней энергии водородных H–O-связей между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  составляет всего  $0,1067 \pm 0,0011 \text{ эВ} (\approx 5 \text{ ккал моль}^{-1})$ , что немногим больше характерной энергии теплового движения молекул воды при температуре 300 К. Изучение дифракции рентгеновских лучей и нейtronов в воде дало информацию о структуре воды, но следует заметить, что при этом в воду вносится дополнительная энергия, которая разрывает водородные связи. Вода в результате исследуется в другом состоянии. Водородные связи могут легко разрываться из-за тепловых флуктуаций. Поэтому в среднем водородная связь должна жить недолго, всего  $3,2 \times 10^{-12} \text{ с}$ .

Если связь нарушается, то её разрыв должен приводить к распаду полимерной молекулярной структуры воды. В этом процессе протон почти оголяется и за счёт действия сил электростатического притяжения создаются условия для сближения атомов O–O или O–H. Хотя в значительной мере это взаимодействие компенсируется взаимным отталкиванием электронов и ядер молекул. В результате действия электростатических сил и наличия донорно-акцепторных взаимодействий энергия связей в воде достигает величины  $5–10 \text{ ккал моль}^{-1}$ . При этом у протона непрерывно меняются партнёры.

Однако все периоды релаксационных процессов в воде не выходят за пределы секундного диапазона. Если и возникали в воде слабозатухающие колебания с периодом около 30 с, то они свидетельствовали не о запоминании воздействия на воду, а об исходном составе смеси одномолекулярной и кластеризованной воды, который зависел от температуры.

Итак, вода — это динамическая система, состоящая как из отдельных молекул, так и из их кластеров, т.е.  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , находящихся в состоянии динамического равно-

**Таблица.** Вязкость воды в сравнении с вязкостью других жидкостей при температуре  $25^\circ\text{C}$

Жидкость	Вязкость, мПа с
Вода	0,894
Бензол	0,604
Метиловый спирт	0,544
Ацетон	0,306
Жидкий азот (при 77 К)	0,158
Этиловый спирт	1,074
Нитробензол	1,863
Серная кислота	24,2
Этиленгликоль	16,1
Оливковое масло	81
Касторовое масло	985
Глицерин (при 20 °C)	1490

весия. На основе этих исследований можно было бы утверждать, что вода имеет в своём составе по крайней мере два типа структур, но при комнатных температурах они не могут создать единую полимерную сеть, которая распространялась бы на весь объём воды. Если бы в воде были динамически устойчивые связи, распространяющиеся на весь её объём, то вода не могла бы течь, поскольку её вязкость была бы очень высокой. Однако вязкость жидкой воды по сравнению с вязкостью других жидкостей невысока, а сама вода — очень текучая жидкость. Для примера в таблице приведена вязкость воды в сравнении с вязкостями некоторых других известных жидкостей.

Вычисленные разными методами молекулярной динамики времена жизни водородной связи могут различаться, но при комнатной температуре и нормальном давлении — не более чем на 6,8 пс. Что касается всего набора водородных связей в объёме воды, то основной вывод, который можно сделать на основе молекулярной динамики воды [112], состоит в следующем: долгоживущие водородные связи в воде распределены в пространстве практически случайно. Они обновляются настолько быстро, что попытки выявить их влияние на долгоживущую память воды, опираясь на какие-либо закономерности их взаимного пространственного расположения, изначально обречены на неудачу. Водородные связи при таких коротких временах жизни практически не могут оказывать существенного влияния на динамику поведения жидкой воды и увеличение времени релаксации при воздействии на неё.

К таким же выводам можно прийти на основе термодинамических исследований макроструктуры воды (см. раздел 4.3). При исследовании кинетики воды можно выделить три подхода: с точки зрения структурного, термодинамического и динамического переходов воды от хаоса к порядку и обратно. Рассмотрим их последовательно.

#### 4.2. Структурный подход — от льда к жидкой воде

Упаковка молекул воды при её замерзании при атмосферном давлении хорошо известна ещё с 1930-х годов, со временем опубликования классической работы Дж. Бернала и Р. Фаулера "Структура воды и ионных растворов" [113]. Берналом и Фаулером рентгеновским методом была определена трёхмерная кристаллическая структура льда с симметрией шестиугольников (гексагональная сингония с углом  $120^\circ$ ). Плотность льда при этом оказалась меньше плотности жидкой воды, что объясняло, почему лёд плавает на поверхности воды. При нуле

градусов Цельсия плотность обычного льда  $916,7 \text{ кг м}^{-3}$ , а плотность воды —  $999,8 \text{ кг м}^{-3}$ . Только вода и некоторые сплавы (например, типографский гарп) уплотняются при переходе в жидкое состояние.

Лёд, образовавшийся при атмосферном давлении и температуре, меньшей нуля по Цельсию, имеет запас тепла, и его атомы колеблются, не покидая (точнее, *почти не покидают*) своих мест в кристаллической решётке. Напомним, что водородная связь относится к числу связей с энергией  $5\text{--}10 \text{ ккал моль}^{-1}$  (энергия ковалентной связи  $\text{O} \leftrightarrow \text{H}$  на порядок больше —  $109 \text{ ккал моль}^{-1}$ ). Колебания атомов будут происходить даже вблизи абсолютного нуля. Каждый атом связан со своими соседями, так что его движение зависит от движения окружающих атомов. Для выражения этой зависимости, следуя П. Дебаю [114–116], можно рассматривать тепловое движение атома как результат интерференции большого количества звуковых волн, имеющих разнообразные частоты вследствие колебаний атомов в решётке.

Колебания распространяются в кристалле льда по всевозможным направлениям. Если говорить об однодimensionalных жидкостях, то гелий сохраняет тепло при абсолютном нуле лучше, чем лёд. Гелий при атмосферном давлении не замерзает, и только при высоких давлениях можно получить его в твёрдом состоянии. Лёд тоже реагирует на повышение давления. Для того чтобы кристалл расплавился, необходимо, чтобы амплитуда колебаний была сравнимой с расстоянием между атомами. При этом для того, чтобы имелось взаимодействие соседних молекул, температура Дебая должна быть достаточно велика [115, 116].

Напомним, что температура Дебая — температура, при которой в молекулах льда возбуждаются все моды колебаний, — введённая П. Дебаем в теории теплоёмкости, определяется формулой:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} v_D, \quad (38)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $v_D$  — максимальная частота колебаний атомов в кристаллической решётке льда,  $h/k_B = 6,626 \times 10^{-34} / 1,38 \times 10^{-23} = 4,8 \times 10^{-11} \text{ с К}$ .

Дальнейшее увеличение температуры не вызывает появления новых мод, но приводит к увеличению амплитуд уже существующих колебаний, т.е. средняя энергия колебаний с увеличением температуры возрастает. Температура Дебая характеризует свойства кристалла определённого вещества и является для него физической константой. С помощью температуры Дебая можно охарактеризовать свойства кристалла (теплоёмкость, электропроводность, теплопроводность, уширение линий рентгеновских спектров, упругие свойства и т.п.).

При температурах ниже температуры Дебая теплоёмкость кристаллической решётки определяется в основном акустическими колебаниями и является пропорциональной кубу температуры. При температурах намного выше температуры Дебая теплоёмкость постоянна и равна  $3Nrk_B$  (закон Дюлонга–Пти), где  $N$  — число элементарных ячеек в кристалле,  $r$  — расстояние между атомами в ячейках кристалла. Физический смысл температуры Дебая — это установление некоторой условной границы температуры, при температурах ниже этой границы начинают преобладать квантовые эффекты. Для льда, образовавшегося при атмосферном давлении,

температура Дебая  $\theta_D \approx 192 \text{ К}$  (или  $-81^\circ\text{C}$ ). В условиях нашей планеты такая низкая температура — большая редкость<sup>3</sup>. Практически в большинстве случаев она будет выше.

Для кристаллической структуры льда важна величина не только температуры, но и давления при образовании льда. Молекулярная решётка кристалла льда в толще ледников отличается от его решётки на поверхности реки [117]. Аморфным вариантам льда и переохлаждённой воде посвящён удачный обзор [118]. Недавно, в 2009 г., была открыта новая кристаллическая структура льда XV [119]. Вследствие специфики условий роста и изменчивости воздействия внешней среды молекулярная решётка кристалла льда имеет повреждения и дислокации. Для льда только в среднем сохраняется главное свойство — положение атомов в кристаллической решётке.

Обычный природный лёд чище, чем вода, из которой он сформировался. При кристаллизации воды в решётку льда в первую очередь встраиваются молекулы самой воды, а не примесей. Поэтому воду можно очищать не только дистилляцией, но и замораживанием. Однако энергетически по сравнению с дистилляцией это невыгодно.

Чтобы растопить 1 кг льда, нужно столько же тепла, сколько требуется, чтобы нагреть 1 л воды от 0 до  $80^\circ\text{C}$ . Замерзание воды не полностью очищает её от твёрдых механических примесей, пузырьков газа, молекул соли и бактерий. Удельная теплота плавления льда  $330 \text{ кДж кг}^{-1}$  (для сравнения, удельная теплота плавления железа  $270 \text{ кДж кг}^{-1}$ ). Полного опреснения солёной воды с помощью многократного замораживания и размораживания добиться трудно.

Жидкую воду можно получить двумя способами: плавя лёд или сжижая пар. При этом естественно задать вопрос: отличается ли молекулярная структура талой воды от молекулярной структуры дождевой воды? Интуитивно ясно, что может отличаться, например, по содержанию растворённых газов и по количеству "холодных" (плотных) и "тёплых" (рыхлых) молекулярных структур.

Воздух в основном состоит из молекул четырёх газов (азота, кислорода, аргона и углекислого газа) и паров воды. Если над водой находится смесь газов, то растворимость каждого из них подчиняется закону Генри–Дальтона, т.е. является пропорциональной парциальному давлению каждого из газов, находящихся в смеси. Поскольку в воздухе содержится 21 % кислорода и 78 % азота, равновесная концентрация их растворимости в дистиллированной воде при температуре  $20^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении составит  $44,3 \times 0,21 = 9,3 \text{ мг O}_2$  на 1 л и  $19,5 \times 0,78 = 15,21 \text{ мг N}_2$  на 1 л.

Следовательно, в воде при её *равновесии* с внешней средой при комнатной температуре и атмосферном давлении содержится порядка трёх объёмных процентов основных газов воздуха. Однако при переходе от пара к воде на начальном этапе будет захватываться больше молекул газов из воздуха, чем их находится в тающем льде. Когда мы тонкой струёй наливаем воду в сосуд, её

<sup>3</sup> Только в Восточной Антарктиде на станции "Восток" было зарегистрировано понижение температуры до  $-(88,3\text{--}89,2)^\circ\text{C}$ . Хотя, по расчётам, в "поясе недоступности" (координаты  $78^\circ$  южной широты и  $96^\circ$  восточной долготы) минимальная температура могла бы при этом опуститься ниже  $-90^\circ\text{C}$ .

насыщение газами возрастает за счёт большой по отношению к объёму поверхности воды в струе [60]. Характеристическое время  $\tau$  достижения равновесия при растворении газов в воде является достаточно длительным. Поскольку процесс растворения газов — процесс диффузионный, в соответствии с формулой Эйнштейна — Смолуховского [14, 120] для диффузионных процессов характеристическое время определяется как  $\tau \sim (V/S)^2$ , т.е. является обратно пропорциональным квадрату поверхности  $S$ , через которую происходит растворение газа, и прямо пропорциональным квадрату объёма  $V$ , который должен быть заполнен газом. Если сосуд с водой имеет форму цилиндра с площадью основания  $A$  и высотой  $H$ , то его объём  $V = AH$ , а открытая поверхность равна  $A$ , следовательно,

$$\tau \approx \frac{(AH/A)^2}{\alpha D} \approx \frac{H^2}{\alpha D}, \quad (39)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии газа в жидкости,  $\alpha$  — коэффициент запаса (если распределение распространения растворяемых молекул газа в воде имеет форму гауссовой кривой, то  $\alpha = 3-4$ ). Примем, что температура жидкой воды и, следовательно, её вязкость практически не изменяются, тогда скорость переноса массы газа за счёт диффузии будет тем больше, чем больше скорость кинетического движения молекул:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (40)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость воды,  $r$  — радиус молекулы. Движущей силой являются градиенты температуры  $T$  или давления  $p$ . Средний радиус молекулы кислорода при предположении аппроксимации эквивалентным шаром  $\bar{r}_{O_2} = 1,5 \times 10^{-10}$  м,  $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  Дж К<sup>-1</sup>; при температуре 20 °C ( $T = 293$  К) и атмосферном давлении  $\eta = 10^{-3}$  Па с. Подставив эти значения в (40), получим  $D_2 = 1,46 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>. В результате для чашки Петри высотой  $H = 0,01$  м из (39) найдём характеристическое время  $1,7 \times 10^5$  с (т.е. порядка 2 сут). Если система (вода + растворённый газ) под действием изменения температуры или давления отклонилась от равновесного состояния хотя бы на 10 %, то время возвращения к равновесию составит около 5 ч. Эти оценки справедливы для неподвижной, не перемешиваемой, воды. Однако в толстом слое воды (см. раздел 3.3) благодаря конвекции всегда есть перемешивание, поэтому эти времена, в зависимости от интенсивности конвекции, меньше почти на порядок.

При увеличении температуры выше нуля колебания атомов в кристалле льда возрастают и молекулы покидают свои места. Наступает этап плавления. Результат дифракции рентгеновских лучей показал (как отмечалось в разделе 4.1), что дальнего порядка в расположении молекул воды нет [121]. Дифракционная кривая для воды затухает гораздо быстрее, чем для большинства других жидкостей. Например, распределение расстояний между атомами кислорода при температуре около 20 °C даёт три разных по интенсивности максимума, на длинах 2,8, 4,5 и 6,7 Å. Первый максимум соответствует значению, примерно равному длине водородной связи. Второй, меньший по амплитуде максимум, почти соответствует длине ребра в гексагональной упаковке "замороженных" молекул льда. Третий, совсем слабый, макси-

мум соответствует расстоянию до более далёких соседних молекул воды. Другие максимумы отсутствуют. Однако третий максимум настолько слаб, что сделать достоверный вывод о наличии дальнего порядка в воде невозможно. Таким образом, мы приходим к тому же выводу, к которому мы пришли выше, рассматривая молекулярные взаимодействия воды, — *полимерной матрицы воды, охватывающей всю воду, не существует или, по крайней мере, её наличия не обнаружено*.

#### 4.3. Термодинамический подход

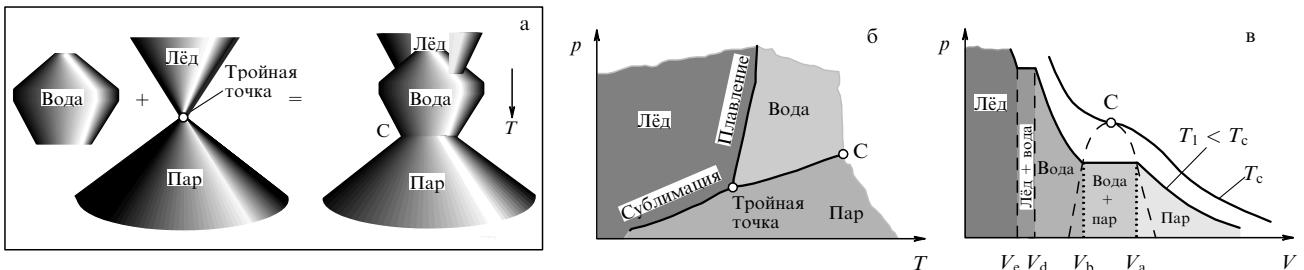
##### к описанию воды на молекулярном уровне

Эксперименты по квазиупругому рассеянию нейтронов или сверхбыстрой ИК-спектроскопии, а также изучение диффузии воды с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) или меченых атомов позволили измерить коэффициент самодиффузии в воде при различных давлениях и температурах. Чтобы судить о коэффициенте самодиффузии по квазиупругому рассеянию нейтронов, необходимо сделать предположение о характере движения молекул.

При этом ещё в первой половине XX в. научное сообщество разделилось на два лагеря [122]. Одни пытались к теории жидкости применить законы газового состояния, другие — физику твёрдого тела. Исторически первая группа основывалась на открытии Ван-дер-Ваальсом дальнодействующих сил притяжения [123–128], вторая группа основывалась на теории плавления твёрдого тела, в частности кристаллов. Для второго подхода решающим аргументом являлись работы Я.И. Френкеля [129–132].

Благодаря успехам теории Ван-дер-Ваальса удавалось объяснить некоторые свойства воды с помощью дальнодействующих сил, исходя из непрерывности перехода жидкости в пар. Однако Я.И. Френкель писал [130], что это привело к неоправданному смещению гипотез в описании природы жидкого состояния в сторону перехода от пара в жидкое состояние. Априори ясно, что на микроскопическом уровне подход, использующий в качестве нулевого приближения твёрдое тело с плотностью, лишь на 10–20 % отличающейся от плотности жидкого состояния, может быть гораздо успешнее попыток, принимающих в качестве нулевого приближения пар, плотность которого почти в тысячу раз меньше, чем у жидкости. На те же проблемы ранее указал Г. Уленбек в разделе "Проблема фазовых переходов" обзора [128, с. 288]: "Одно из наиболее замечательных свойств материи заключается в том, что все вещества могут находиться в трёх так называемых фазах: твёрдой, жидкой и газообразной... Далее, известно универсальное свойство, заключающееся в существовании критической точки перехода газ–жидкость: выше некоторой температуры невозможно добиться сжижения газа. Подобной критической точки нет в случае перехода твёрдое тело – жидкость; соответственно нет и критической температуры плавления. Таким образом, для всех веществ изотермы имеют примерно одинаковый вид, как схематически представлено на рис. 9". (Рисунку 9 из [128] соответствует рис. 14в настоящего обзора.)

Рассмотрим изотерму  $T_1$  на рис. 14в. Температура  $T_1$  меньше критической температуры  $T_c$ . Точка С (рис. 14б) принадлежит изотерме критической температуры (рис. 14в). Изменение объёма, как правило, приводит к изменению давления. Однако это происходит не всегда. В



**Рис. 14.** (а) Схематическое изображение фазовых состояний воды: лёд, жидкость и пар. Жидкая вода состоит из квазичастиц льда, квазичастиц пара и молекул воды. (б) Диаграмма фазовых состояний воды с тройной точкой в координатах температура  $T$  – давление  $p$ . Три состояния берут своё начало в *тройной точке*, указанной на рис. а и б, при этом равновесие по пару и жидкости простирается в бесконечность в направлении точки С. (в) Диаграмма фазовых состояний воды с изотермой критической температуры  $T_c$  в координатах объём  $V$  – давление  $p$ .

смеси жидкость + пар имеет место ситуация, при которой увеличение объёмов на некотором интервале не приводит к изменению давления. На графике это горизонтальный участок (плато) изотермы, который находится в области  $V_b < V < V_a$ . Этой области соответствует смесь воды и насыщенного квазипара. На участке  $V_b > V$  мы имеем жидкую fazу. Если мы повышаем давление, то попадаем на меньший по размерам горизонтальный участок кривой ( $V_e < V < V_d$ ), соответствующий смеси частичек квазильда и молекул воды, и, наконец, при  $V < V_e$  получаем твёрдое тело, т.е. лёд. Плато при  $V_b < V < V_a$ , соответствующее конденсации, при определённой температуре может исчезнуть, и кривые, соединяющие конечные точки горизонтальных участков, сойдутся к критической точке (см. штриховую кривую на рис. 14в). Изотерма  $T_1$  станет плавной кривой, по виду похожей на экспоненту. Таким образом, проблема заключается в том, чтобы, опираясь только на особенности межмолекулярных сил воды, включая силы Ван-дер-Ваальса, объяснить взаимодействие её молекул. Термодинамика ничего по этому поводу сказать не может. Она может лишь дать *условия равновесия faz*. Условие термодинамического равновесия исходит из равенства химических потенциалов, и для двух faz оно имеет вид [128]

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \quad (41)$$

где  $\mu_{1,2}$  — химические потенциалы. Соотношение (41) даёт связь между температурой и давлением для системы, находящейся в равновесии. Однако если в системе непрерывно происходят переходные процессы (т.е. вещества находится в неравновесном состоянии), то использование для описания системы математического аппарата термодинамики непродуктивно. Свойство неравновесности является не термодинамическим, а кинетическим свойством. Таким образом, мы можем утверждать, что наличие тройной точки, характерной для воды (рис. 14а, б), не описывается в терминах термодинамики.

Если не вдаваться в детали вопроса о том, почему теория воды отставала от теории газов и твёрдых тел, то можно сказать, что в теории воды не удается найти малый параметр и функцию распределения потенциала взаимодействия, которая имела бы достаточно универсальный вид. В газовой fase энергия взаимодействия между молекулами является слабой и имеются большие смещения отдельных молекул. Во льду энергия взаимодействия между частицами — сильная, а смещения — небольшие. В жидкой воде велики как энергия взаимодей-

ствия, так и смещение молекул. При этом характер взаимодействия между молекулами весьма хаотичен и он не поддаётся экспериментальной регистрации.

Я.И. Френкель был сторонником второго направления, т.е. перехода твёрдого вещества в жидкость [131]. Он полагал, что целый ряд общих важных свойств воды можно описать, исходя из свойств кристалла с дислокациями и изменения поведения таких кристаллов при повышении температуры. Рассматривая механизмы нарушения идеальности кристалла в объёме и на его поверхности, Френкель развел теорию возникновения вакансий, или дырок. Фигурально выражаясь, его идея состояла в том, что "в кристалле при плавлении происходит растворение пустоты", проявляющееся в возрастании числа дырок, замещающих атомы, покинувшие свои места. Френкель показал, что кинетика поведения кристаллов изменяется при повышении температуры, увеличивая количество дислокаций (вакансий), что влияет на упругие и пластичные свойства кристалла и диффузию дырок. Эта теория получила называние "прыжок–ожидание". Время "оседлой" (между прыжками) жизни молекулы составляло 3,2 пс.

При температурах, близких к температуре кристаллизации, жидкость имеет много общего с твёрдым телом, прежде всего — почти одинаковые теплоёмкость и объём, а следовательно, близкие силы сцепления между частицами. Известно, что твёрдые тела имеют некоторую, хотя и весьма малую, текучесть, а жидкости обладают малой упругостью на сдвиг и большой текучестью. Такой подход к жидкостям представлялся существенным уже потому, что ещё в 1933 г. была обнаружена тонкая структура крыла линии Рэлея в маловязких жидкостях, обусловленная модуляцией упругих сдвиговых волн света, рассеянного вследствие флуктуации анизотропии жидкости [133]. Соотношение тепловой и потенциальной энергий определяет критические переходы от твёрдого кристалла к жидкости. Таким образом, гипотеза, высказанная Я.И. Френкелем [132] ещё в 1933 г., стала экспериментальным фактом. Численные компьютерные эксперименты на основе имитационного моделирования молекулярной динамики подтвердили предположения Френкеля, благодаря чему его гипотеза стала предпочтительной [134–136] по сравнению с другими гипотезами для жидкого состояния.

Как показали дальнейшие исследования, именно временами релаксации определяется тонкая структура линии Рэлея при светорассеянии в воде, в которой смещение компонент Мандельштама–Бриллюэна происходит со скоростью звука при частоте порядка 1010 Гц. К сожале-

нию, высокие частоты не могут быть генерированы в воде прямыми ультразвуковыми методами. Однако благодаря созданию лазеров с затворами на основе ячейки Керра удалось наблюдать это явление даже в воде. Причина появления тонких линий связана с модуляцией световых волн тепловыми флуктуациями среды.

#### 4.4. Поведение молекулярной структуры воды в терминах переходов от порядка к хаосу

Подход к описанию воды на основе перехода от льда к жидкости в результате плавления дал новое продвижение в объяснении молекулярных механизмов перестроек в воде, но окончательно не похоронил надежду на существование в воде *долгоживущего молекулярного каркаса*.

Чтобы доказать невозможность существования в воде долгоживущего молекулярного каркаса, снова вернёмся к идеям молекулярной динамики и термодинамики, но рассмотрим их в аспекте быстро развившейся в конце XX в. теории *синергетики* с переходами от хаоса к порядку (в приложении к воде — *от турбулентного движения к ламинарному*) [137–140].

Теорию турбулентности можно строить, используя разные языки описания [138]. Три направления этой теории (статистическое, структурное и динамическое) развивались параллельно и практически независимо. Результаты, полученные в каждом из них, относились к различным практическим задачам и отвечали на вопросы, возникающие в качественно различных экспериментальных ситуациях. Такое разнообразие подходов и языков описания просуществовало до конца XX в., т.е. до тех пор, пока не появилось стремление к построению единой кинетической теории поведения воды на основе переходов от хаоса к порядку.

Ещё в XVIII в. Шези嘗試ался вывести уравнение, описывающее равномерное движение воды в узком канале с учётом сопротивления трения о стенки канала, предполагая, что это сопротивление пропорционально квадрату средней по сечению канала скорости (закон Шези). В XIX в. Пуазейль установил, что по мере увеличения сечения канала (что приводило к уменьшению скорости течения воды) сопротивление движению воды соответствовало не второй, а первой степени скорости воды. Дальнейшие эксперименты показали, что правы оба исследователя. Для области турбулентного движения (для больших скоростей) справедлив закон Шези, а для области ламинарного движения (для малых скоростей) справедлив закон Пуазейля.

О. Рейнольдс в опытах с окрашенными струями в потоке ввёл безразмерное число  $Re = VL/v$  (где  $L$  — характерный размер течения,  $V$  — скорость,  $v$  — кинематическая вязкость) и впервые связал закон Пуазейля со слоистым, ламинарным, течением жидкости, а закон Шези — с нерегулярным, случайным, турбулентным движением. Переход от ламинарного течения жидкости к изменяющемуся во времени турбулентному движению происходил тогда, когда некоторая безразмерная комбинация скорости жидкости, её вязкости и размеров трубы достигала определённых значений. В результате было установлено, что ламинарное движение устойчиво только при  $Re < 2000$ , а при больших  $Re$  возникает турбулентность. Так, для воды, текущей по трубе диаметром 1 см при комнатной температуре, ламинарный режим, как правило, перестаёт существовать уже при средней скорости течения  $\leq 30 \text{ см} \text{ с}^{-1}$ .

Первый этап объединения различных теорий был связан с экспериментальными успехами, убеждающими в том, что турбулентность представляет собой пространственно-временной хаос взаимодействующих молекулярных структур. Этот факт качественно подтвердили эксперименты с визуализацией гидродинамических течений. Количественное обоснование указанного факта получили при обработке измерений и сравнительно просто добились совпадения экспериментальных данных с результатами численного компьютерного эксперимента для двумерной турбулентности, описываемой уравнениями Навье – Стокса с *периодическими граничными условиями* [141].

В результате стало ясно, что существует два типа переходов неустойчивости воды. Первый — это молекулярная структурная неустойчивость, связанная с переходами при увеличении температуры от льда к жидкости. Второй — это кинетическая неустойчивость, связанная со слоевым повышением давления на движущуюся жидкость, по цепи переходов: ламинарное движение → квазиламинарное движение → турбулентность. Очевидно, что при таких допущениях квазиламинарное движение представляет собой переходный режим, т.е. композицию из смещения двух типов переходов — структурных и кинетических.

Эту композицию можно рассматривать как набор неизохронных маятников, которые могут как колебаться со случайными частотами, так и синхронизоваться при определённых условиях. Другими словами, вода содержит набор мод колебаний. При изменении скорости движения система распадается на многочисленные моды, приводящие к вихрям. Малые структурные флуктуации в жидкости не в состоянии разрушить странный аттрактор. В странном аттракторе, формируемом кинетикой сдвигов жидкости, экспоненциальное расслоение траекторий внутри оказывается сильнее случайной внешней силы при малых флуктуациях [141]. Поскольку ансамбль из большого числа мод с разнообразным характером взаимодействия между ними может демонстрировать как когерентное динамическое, так и стохастическое динамическое поведение, т.е. в переходном варианте жидкость является *детерминированно-стохастической системой*. В средах с дисперсией, каковой является вода, такие волны представляют собой результат синхронизации частот бесконечного числа пространственных гармоник.

В рассматриваемой системе существует два механизма возникновения неустойчивости. Первый связан с развитием неустойчивости при распаде индивидуальных молекулярных структур при возрастании критичности, второй — в соответствии с идеей Френкеля, с появлением дислокаций в упорядоченной решётке структур [142, 143]. Первый механизм, по-видимому, обусловлен возникновением нетривиального временного поведения в различных течениях, которое связано либо с изменением собственной динамики индивидуальных структур, либо с появлением в ансамбле структур коллективных возбуждений. При этом сложное поведение и даже хаотическая динамика могут возникнуть в пространственно-упорядоченных течениях в отсутствие изменения их молекулярной структуры.

Переходы от простой динамики к сложной при сохранении пространственной структуры ничем не отличаются от известных бифуркаций в системах с сосредоточенными параметрами, и для них должны быть спра-

ведливы результаты теории конечномерных динамических систем [38]. Это, в частности, относится к динамике азимутальных мод на вихрях Тейлора при движении жидкости между вращающимися цилиндрами [133] или при возникновении вихрей Обухова [144]. Если слой является тонким, а бассейн — небольшим, то характер неустойчивости может быть связан с неустранимостью трения о поверхности стенок бассейна. Это трение играет решающую роль в развитии закритических вихревых течений, появлении когерентных структур или турбулентности [140].

Таким образом, для воды странный аттрактор является визуальным отображением турбулентности, которая допускает конечномерное представление неустойчивости при решении уравнений Навье–Стокса в частных производных. Для двумерных течений или движений жидкости в ограниченном бассейне его границы играют роль резонатора, который отбирает моды. Эксперимент с ячейкой Хеле–Шоу (Hele–Shaw cell), в котором вода впрыскивается сверху или снизу в тонкий зазор между двумя прозрачными гидрофобными (или гидрофильными) пластиинами, делает этот процесс наглядным — можно наблюдать изменяющееся во времени изображение. Для таких потоков воды граничные условия определяются давлением и поверхностным напряжением воды. Эти эксперименты, как и наш эксперимент с термоконвекцией воды [60], подтверждают аттракторную модель турбулентности и демонстрируют зависимость появляющихся ячеек от формы границ бассейна. Станный аттрактор, согласно теории гидродинамической турбулентности, в неравновесной диссипативной среде характеризуется сплошным спектром во времени и дискретным — в пространстве. Этот аттрактор связывает временную кинетическую неустойчивость с пространственной структурной неустойчивостью жидкости [144, 145].

Итак, в приложении к воде переход порядок – хаос — не абстрактная гипотеза, а характеристика реальных неупорядоченных процессов, которая может быть выражена количественно. Применительно к турбулентности переход порядок – хаос означает появление локализованных метастабильных состояний в молекулярных структурах [137, 138].

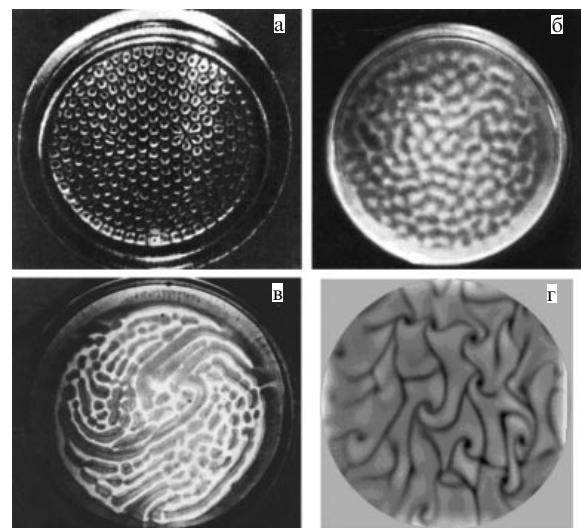
Однако эти данные не смогли убедить сторонников существования долгоживущей молекулярной информационной матрицы воды. Их возражения сводились к следующему утверждению: *переход от ламинарного течения к турбулентному эквивалентен встряхиванию сосуда с водой. При этом структура информационной матрицы воды может разрушиться. Но если не встряхивать сосуд, то она сохраняется долго.*

Покажем, что и при ламинарных течениях молекулярные структуры в чистой, без посторонних примесей, воде долго существовать не могут.

#### 4.5. Сравнение структур в воде в виде ячеек

Рассмотрим структуры в виде ячеек, которые часто встречаются в природе.

На рисунке 15 приведены четыре типа ячеек в жидкостях, наблюдавшихся нами в разных экспериментах. Все эти структуры образуются в результате конвекции, хотя её механизмы для разных сред различны. Для жира кашалота и воды — это термоконвекция. Термоконвекция в подогреваемом снизу тонком слое жидкости



**Рис. 15.** Разные типы ячеистых структур: (а) ячейки в эксперименте с подогревом снизу жира кашалота [76]; (б) ячеистая структура, созданная биоконвекцией инфузориями тетрахименами, обладающими кислородно-гравитационным таксисом [146]; (в) ячеистая структура в химической колебательной реакции Белоусова – Жаботинского [147]; (г) наблюдаемая с помощью матричного тепловизора в ИК-области длин волн 3 – 5 мкм ячеистая структура тёплой воды, возникающая вследствие конвекции при испарении с поверхности в чашке Петри [60].

описывается уравнениями гидродинамики и теплопроводности в приближении Буссинеска [148]. При термоконвекции важна вертикальная сила. В воде термоконвекция может возникать как при подогреве снизу, так и вследствие испарения при охлаждении сверху. При этом в малом бассейне слой жидкости становится неустойчивым, поскольку менее плотная strata внутри жидкости начинает подниматься вверх, тогда как более тяжёлая верхняя strata опускается вниз, образуя ячейки [60]. Аналогичным образом в случае вращающейся жидкости при действии на её отдельные микрообъёмы центробежной силы может возникать горизонтальная конвекция. Так образуются структуры, например, в течении Тейлора – Куэтта. Эти течения могут быть ламинарными, возникающими в вязкой жидкости между двумя параллельными стенками (необязательно плоскими), одна из которых движется относительно другой. Течение стабилизируется в результате действия на жидкость сил динамической вязкости и сдвигового напряжения, параллельного стенкам. Течение жидкости становится неустойчивым (турбулентным), поскольку по мере удаления от оси вращения происходит ослабление циркуляции внешних слоёв жидкости [133]. К таким же явлениям относится возникновение прямоугольных решёток ряби Фарадея в слое жидкости на вибрирующей подложке [149].

Физический механизм возникновения неустойчивости в сдвиговом течении тонкого слоя жидкости (т.е. потока с поперечным градиентом скорости) связан со всей увеличивающимся периодическим прогибом поверхности раздела, порождаемым флюктуациями давления. Легко показать (сегодня это задают как упражнение студентам), что в слое с малой толщиной в идеализированном случае возмущения возрастают экспоненциально при всех значениях волнового числа. Качественное объясне-

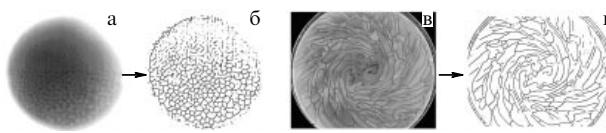


Рис. 16. Выделение контуров. (а, в) Исходные изображения ячеек. (б, г) Преобразованные контурные изображения.

ние этого явления было дано ещё А. Эйнштейном (см. также раздел 5.1).

Приведём ещё один эксперимент из нашей практики. В экспериментах по наблюдению динамики изменения ячеек в воде нами использовались матричные тепловизоры, работающие в диапазоне длин волн 3–5 мкм с температурной чувствительностью не хуже 0,02 °C при скорости регистрации 150 кадров в 1 с, а в диапазоне длин волн 8–12 мкм — с чувствительностью 0,04 °C и пространственным разрешением 320 × 240 элементов на кадр, что с учётом оптики позволяет регистрировать события с пространственным разрешением до 30 мкм. С целью слежения за динамикой изменения параметров ячеек была разработана компьютерная программа. Реализованные в программе алгоритмы цифровой обработки видеоизображений включали в себя последовательную фильтрацию видеоизображений на основе фурье-преобразования, дифференцирование, бинаризацию и скелетизацию с последующей векторизацией полученных наборов точек для получения связанных контуров. На рисунке 16 показаны результаты работы этой программы.

На основе суммирования длин полученных контуров в каждом кадре можно вычислить изменение во времени безразмерного интегрального показателя  $\Phi(t)$ , характеризующего форму совокупности всех ячеек в бассейне:

$$\Phi(t) = \frac{\sum_i^N p_i(t)}{L}, \quad (42)$$

где  $p_i(t)$  — длина  $i$ -го контура,  $t$  — время,  $L$  — характерный размер (диаметр чашки Петри),  $N$  — число замкнутых контуров.

Вычислив для каждой из точек контура направление касательного вектора, можно построить интегральную гистограмму распределения направлений контуров для каждого момента времени (рис. 17), что позволяет оценить их среднее преимущественное направление и может служить ориентационным параметром вращения воды как целого, которое она испытывает из-за кривизны и ограниченных размеров бассейна.

При последовательном анализе кадров можно определить изменение скорости вращения всей воды в чашке Петри. Рисунок 17 иллюстрирует движение всего объёма тёплой воды в чашке. Это движение возникает само-произвольно под действием двух температурных градиентов — вертикального и горизонтального. Вертикальный градиент является следствием испарения воды в чашке, горизонтальный — кривизны стенок бассейна и флуктуаций передачи тепла стенкам. Кроме того, в центре чашки наблюдается вихревая воронка. При уменьшении диаметра воронки должна увеличиваться её длина. В соответствии со второй теоремой Гельмгольца [150] произведение векторов угловых скоростей на площадь

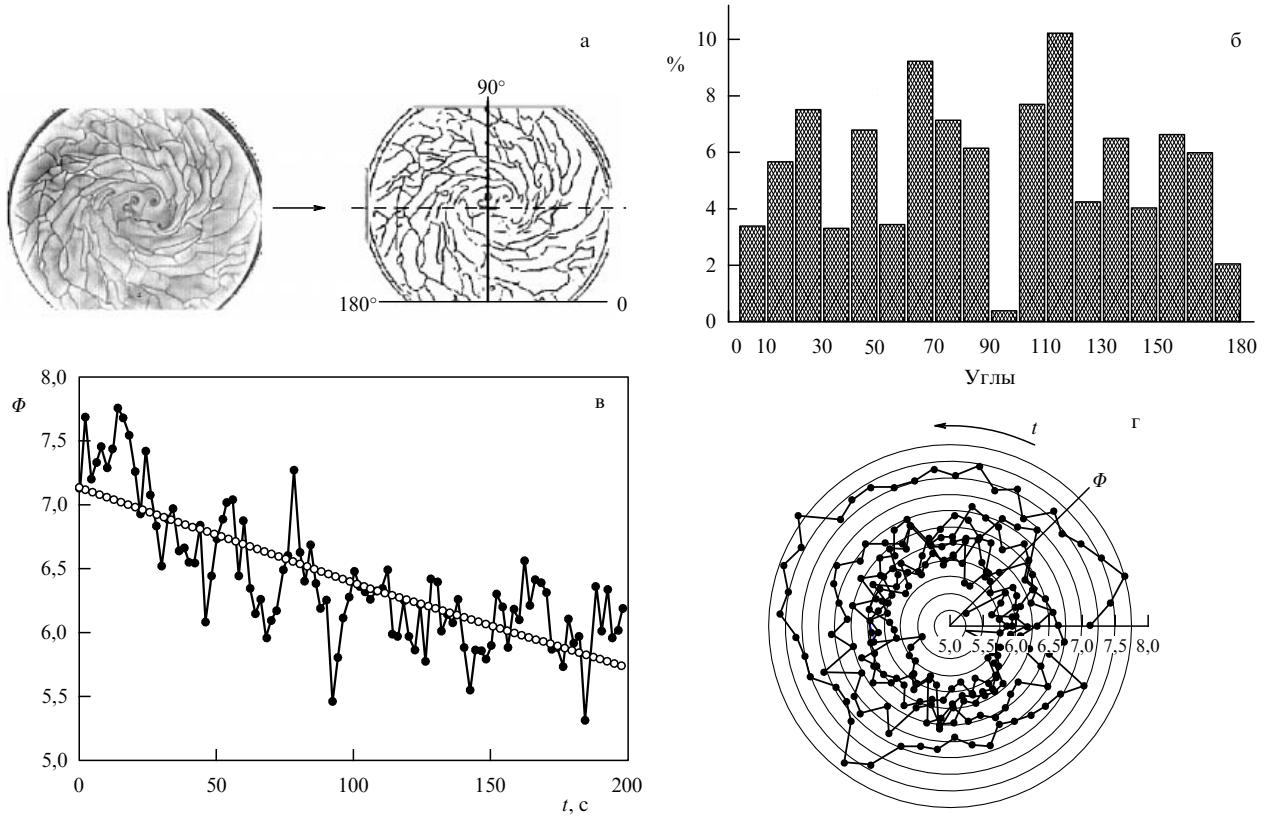


Рис. 17. Варианты представления результатов обработки фильмов. (а) Выделение контуров. (б) Гистограмма распределения углового расположения контуров. (в) Изменение показателя формы ячеек  $\Phi(t)$  во времени по мере остывания воды. (г) График того же изменения показателя формы ячеек  $\Phi(t)$  во времени в полярных координатах.

цилиндра должно оставаться неизменным, т.е.

$$\Omega_1 A_1 = \Omega_2 A_2 , \quad (43)$$

где  $\Omega_{1,2}$  — угловые скорости,  $A_{1,2}$  — площади поверхности цилиндрической воронки. Важно отметить, что при малой вязкости все силы на поверхности цилиндрического объёма воронки перпендикулярны её поверхности. Силы давления могут изменить цилиндрическую форму воронки, но без тангенциальных сил величина количества движения жидкости внутри цилиндра измениться не может. Энергия движения  $E$  пропорциональна квадрату угловой скорости вращения  $\omega$ , которая в свою очередь пропорциональна завихрённости  $\Omega$ :

$$E = \frac{1}{4} m R^2 \omega^2 , \quad (44)$$

где  $m$  — масса воды в вихре,  $R$  — радиус вихря. При постоянстве массы вихря получим

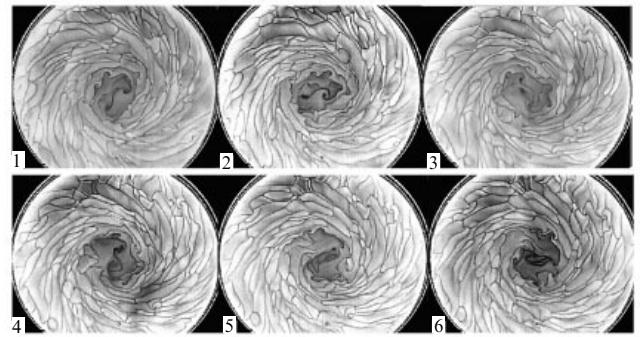
$$(mR_1^2)\Omega_1 = (mR_2^2)\Omega_2 . \quad (45)$$

Выражения (44), (45) — следствие одного и того же факта: момент количества движения каждого элементарного цилиндра внутри цилиндра всего вихря в воронке измениться не может (это следствие третьего уравнения Гельмгольца). Причём с изменением радиуса вихря будет изменяться плотность завихрений, а объём цилиндрического вихря сохранится, следовательно, справедливо следующее отношение:

$$\frac{R_1^2 H_1}{R_2^2 H_2} = 1 , \quad (46)$$

где  $H$  — высота вихря. Отсюда следует: при стремлении глубины бассейна  $H$  к нулю вихрь возникнуть не может, так как радиус вихря при этом стремится к бесконечности, и если площадь бассейна ограничена, то вихрь выходит за его пределы и исчезает. Направление закрутки вихря при полной симметрии начальных условий, по-видимому, равновероятно. Вихрь может закрутиться с вероятностью  $1/2$  как вправо, так и влево. Однако выполнение условия полной симметрии практически не реализуемо, поскольку зависит от многих факторов, даже от места расположения наблюдателя и регистрирующей камеры, поскольку они излучают тепло (рис. 18). Мы хотим обратить особое внимание читателя на последний факт, поскольку он объясняет расхождение на 14 % результатов экспериментов Perrena с результатами теории Эйнштейна — Смолуховского (см. раздел 1.1.)

Интенсивность процесса конвекционного *самопреремешивания* воды зависит от температуры, давления и граничных условий, т.е. от стенок бассейна. Перемешивание возрастает в гидродинамических течениях при увеличении надкритичности (числа Рейнольдса, числа Рэлея и т.п.). Надкритичность формируется в результате развития иерархии неустойчивостей. При этом изменяются как масштабы структур, так и их пространственная и временная симметрии. Несмотря на огромное многообразие макроструктур и путей переходов от простых структур к более сложным, имеющимся к настоящему времени экспериментальные и теоретические (преимущественно численные) расчёты на основе молекулярной



**Рис. 18.** Типичная фильмограмма (см. фильм 3) конвективных ячеек в последовательных кадрах (1–6), наблюдавшихся в ИК-диапазоне 3–5 мкм в переходном процессе при остывании воды в круглой чашке Петри диаметром 17 см. Температура уменьшалась от 40 °C (кадр 1) до 32 °C (кадр 6). Температура в комнате 21 °C, давление — атмосферное, влажность 44 %. Кадры отстоят друг от друга по времени на 2 с. Весь объём воды в чашке вращается с частотой  $\sim 0,1$  Гц.

динамики) результаты позволяют представить некоторую общую картину.

Из этого эксперимента и общей теории следует вывод: *вода почти всегда находится в состоянии самопреремешивания*. Значит, надежда на наличие в ней какого-то информационного структурного каркаса лишена оснований. Такой каркас был бы уничтожен в результате самопреремешивания, которое возникает вследствие конвекции, порождаемой флуктуациями температуры. Вода, отреагировав на воздействие, после его прекращения должна вновь вернуться в своё исходное динамическое состояние с постоянным самопреремешиванием, зависящим от температуры среды, атмосферного давления и силы тяжести.

Предпоследний аргумент сторонников существования долгоживущей молекулярной информационной матрицы воды состоит в том, что *структура информационной матрицы воды может поддерживаться благодаря электростатическим взаимодействиям, которые сильнее гравитационных*.

Покажем несостоятельность и этого аргумента.

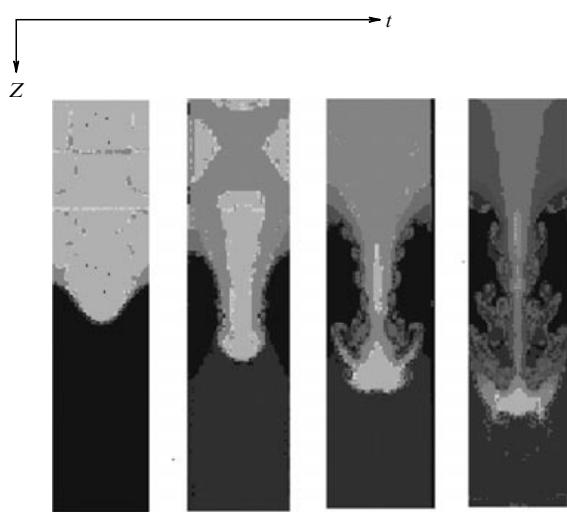
## 5. Неустойчивость поведения воды, возникающая под действием внешней силы

### 5.1. Эффект неустойчивости Рэлея – Тейлора

Рассмотрим два способа возмущения воды. Первый — это неустойчивость Рэлея – Тейлора, которая возникает между двумя контактирующими жидкостями с различной плотностью [151, 152].

Когда более плотную жидкость наливают на поверхность менее плотной, под действием силы тяжести более плотная жидкость проникает в менее плотную. Примером такой неустойчивости может служить, например, неустойчивость, возникающая, когда жидкий перфтордекалин или глицерин наливают на поверхность воды. Любая гидрофобная жидкость, более тяжёлая, чем вода, проникшая в воду, будет создавать трансформирующуюся медузоподобный поток с набором "крючковатых пальцев" (рис. 19).

Объяснить такое явление несложно. Неустойчивость Рэлея – Тейлора возникает из-за неустойчивости границы



**Рис. 19.** Покадровая фильмограмма развития во времени нестабильности Рэлея–Тейлора при движении в пробирке гидрофобной несмешиваемой с водой жидкости. Светлые области в верхней части рисунка — движущаяся гидрофобная жидкость с плотностью, большей плотности воды. Тёмные области в нижней части рисунка — вода.

раздела двух жидкостей с разными плотностями. Это происходит, когда движение одной из жидкостей ускоряется относительно другой. Основным параметром, определяющим скорость развития этой нестабильности, является критерий подобия, характеризуемый безразмерным числом Атвуда  $\mathcal{A}$ :

$$\mathcal{A} = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 + \rho_2}, \quad (47)$$

где  $\rho_1$  — плотность более тяжёлой жидкости,  $\rho_2$  — плотность более лёгкой.

Контакт плоскопараллельных слоёв несмешивающихся жидкостей, более плотной в верхней части слоя и менее плотной в его нижней части, перемещается под действием гравитации Земли. Равновесие на границе в точках контакта поверхностей неустойчиво, поскольку экспонента Ляпунова имеет положительный показатель степени. Таким образом, случайно возникшее возмущение будет возрастать, что приведёт к трансформации границы контакта.

Однако не всякий контакт поверхностей разных жидкостей приводит к выраженной неустойчивости. Если показатель экспоненты Ляпунова отрицателен, то слоевое смещение сохранит плоскую границу контакта. Например, при атмосферных явлениях на Земле можно наблюдать облака с чёткими границами. Однако если такие облака рассматривать при большом увеличении, то на границах контакта водяного пара и воздуха можно заметить небольшие завихрения [153].

В начале движения при  $z = 0$  скорости  $u_1$  и  $u_2$  скольжения поверхности более плотной жидкости по поверхности менее плотной равны нулю,  $u_1(x, z) = u_2(x, z) = 0$ . Движущей силой слоёв является гравитационное поле ускорения свободного падения с постоянным  $\mathbf{g}$ . Это поле, направленное по оси  $z$ , со временем увеличивает скорость относительного перемещения границ контакта,  $\bar{u}_1 = gt$  и  $\bar{u}_2 = -gt$ . Состояние равновесия существует до тех пор, пока на границе контакта, описываемого средним полем скоростей, не появится любое возмущение  $\varepsilon$ . При этом

5\*

$\mathbf{g} = -\varepsilon \hat{\mathbf{z}}$ , а экспонента Ляпунова будет иметь вид  $\exp(\omega t)$  при  $\omega = \sqrt{\mathcal{A}\varepsilon\alpha} > 0$ , где  $\alpha$  — пространственное волновое число. Поскольку показатель экспоненты положителен, то неустойчивость будет развиваться по оси  $x$ , что приведёт к искривлению границы контакта в виде протуберанцев, которые закручиваются по ходу движения тяжёлой жидкости.

Приближённое решение задачи неустойчивости Рэлея–Тейлора возможно в рамках линейной теории устойчивости Буссинеска [154, 155]. Таких неустойчивостей, приводящих к различным видам структур, существует очень много, например неустойчивости Рихтмайера–Мешкова [156] и Кельвина–Гельмгольца [157], грибовидные облака (mushroom cloud) [158], нестабильность плато Рэлея (Plateau-Rayleigh instability) [159], вихревая дорожка Кармана (Karman vortex street) [160] и т.п.

Однако в этих процессах нестабильность появляется при наличии контакта двух жидкостей или газов с разной плотностью. Возникает вопрос: можно ли получить похожую неустойчивость только на одной воде, не используя другую жидкость? Ответ: можно. Рассмотрим такой вариант возмущения чистой воды с помощью её локального облучения электромагнитными волнами. Опишем один эксперимент из нашей практики [161].

## 5.2. Возможны ли в воде резонансы?

Как отмечалось, при внешнем воздействии силы на любую систему она стремится сохранить состояние равновесия. Для воды это стремление определяется её вязкостью. Однако вязкость воды низка.

Под действием силы  $f_i$  может происходить отклонение системы  $X_i$  от равновесия:  $\Delta X_i = \tau_i f_i$ . Как поведётся вода, если воздействующая сила будет изменяться во времени, например, периодически с частотой  $\omega$ , т.е.  $f_i(t) = f_i \cos(\omega t)$ . Тогда отклонение

$$\Delta X_i = \frac{\tau_i f_i}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_i^2}} \cos(\omega t + \varphi), \quad (48)$$

где  $\varphi$  — фазовый сдвиг,  $\tan \varphi = \omega \tau_i$ . При этом функция  $\Delta X_i(\omega, \varphi)$  должна быть немонотонной и иметь экстремум. Поглощаемая системой энергия  $Q(\omega)$  от воздействующей силы:

$$Q(\omega) \sim \frac{\omega \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2}. \quad (49)$$

Функция  $Q(\omega)$  при  $\omega \tau_i = 1$  имеет максимум — это кинематический, или *релаксационный, резонанс*. Можно ли получить заметный релаксационный резонанс на молекулярных структурах воды? Ответ: это сделать практически невозможно.

Причина состоит в том, что вода является распределённой, трудно сжимаемой системой, в которой присутствует смесь отдельных молекул, ионов и молекулярных структур воды. Их сочетания флуктуируют с характерными временами порядка  $10^{-11} - 10^{-12}$  с, т.е. с частотой в диапазоне из нескольких терагерц. Если частицы воды в среднем имеют энергию  $E = k_B \bar{T}$ , то, в соответствии с теорией де Броиля, их частота

$$v = \frac{E}{h} = \frac{k_B \bar{T}}{h}, \quad (50)$$

где  $\bar{T}$  — средняя температура воды,  $h$  — постоянная Планка. При  $\bar{T} = 300$  К частота  $v \sim 6,6 \times 10^{10}$  Гц.

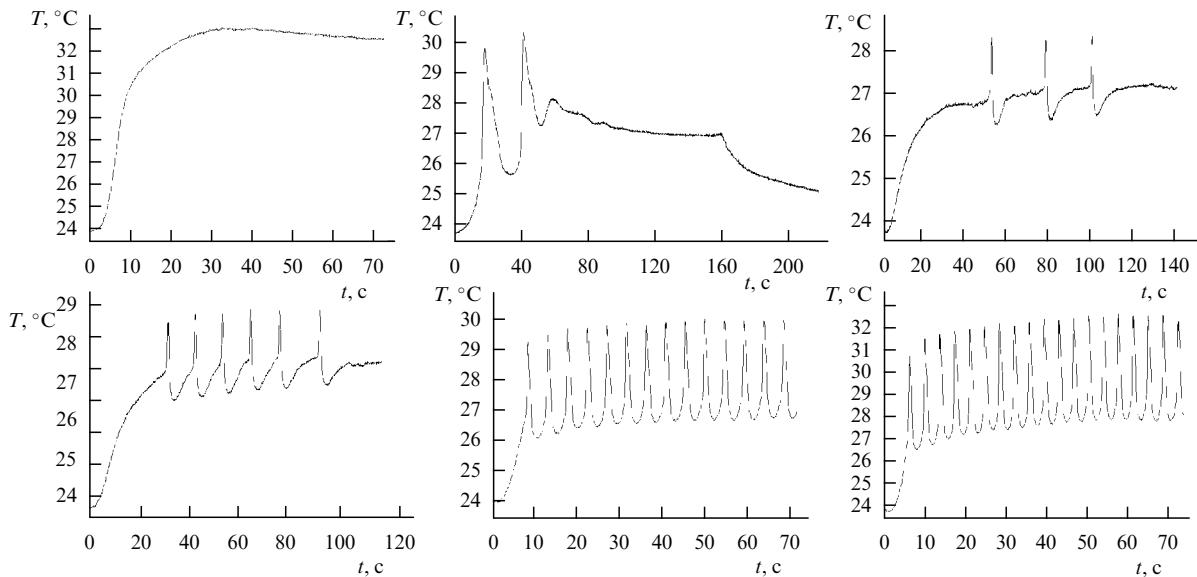


Рис. 20. Выбросы тепла на поверхности воды при разных величинах толщины слоя воды и подаваемой от генератора мощности.

Если в качестве возбуждающих воды частиц взять, например, электроны с энергиями в диапазоне  $10^0 - 10^4$  эВ, то длина их волн де Броиля будет лежать в пределах от  $\sim 1$  нм до  $10^{-2}$  нм, т.е. частота будет находиться в диапазоне рентгеновского излучения  $10^9 - 10^{11}$  Гц. Однако такие энергии будут разрывать водородные связи, а локальные резонансы, если они и будут проявляться, потонут в шуме подвижности ионов воды. Другими словами, добротность воды низка. Хотя динамическое изменение структур в воде можно наблюдать, это изменение связано не с молекулярными резонансами во времени, а со сдвиговой неустойчивостью водных поверхностей в пространстве. Приведём пример такой неустойчивости.

### 5.3. Особый эффект неустойчивости под воздействием электромагнитного поля

Постоянная непрерывная, но локальная подкачка энергии в слой воды, например, в гигагерцевом диапазоне, создаваемая немодулированным электромагнитным полем, при определённых параметрах системы вызывает появление большого разнообразия метаморфоз поднимающегося тёплого потока. Форма потока трансформируется, напоминая перевёрнутую структуру неустойчивости Рэлея – Тейлора (см. рис. 19), хотя механизм её появления — другой, а именно возникновение одиночной ячейки термоконвекции. При этом из-за расширения объёма воды появляется сила Архимеда и ячейка всплывает. Этот процесс соответствует описанию конвекции Рэлея – Бенара при активном нагревании слоя воды в нижней части сосуда. Возникновение конвекции под действием возбуждения электромагнитными волнами связано с переносом тепла и массы воды в результате эстафетного механизма передачи энергии микровибраций молекул и ионов воды. При этом на поверхности воды, в зависимости от толщины её слоя и подаваемой от генератора мощности, возникает выброс тепла в виде расширяющихся ячеек, которые, достигая поверхности воды, во времени могут появляться как парные, тройные и т.д., включая периодические колебания выброса тепла (рис. 20).

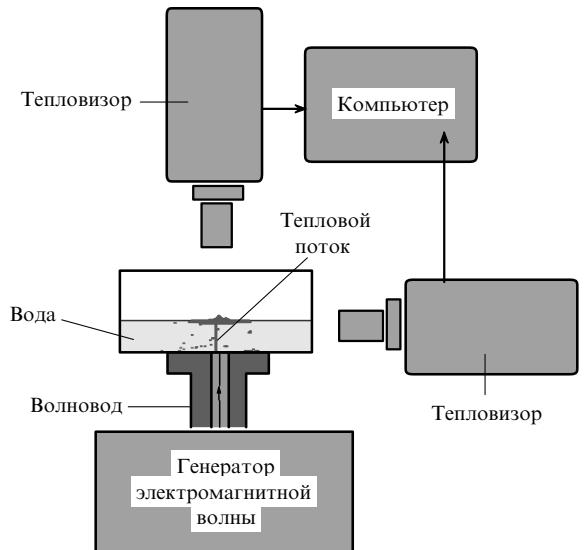
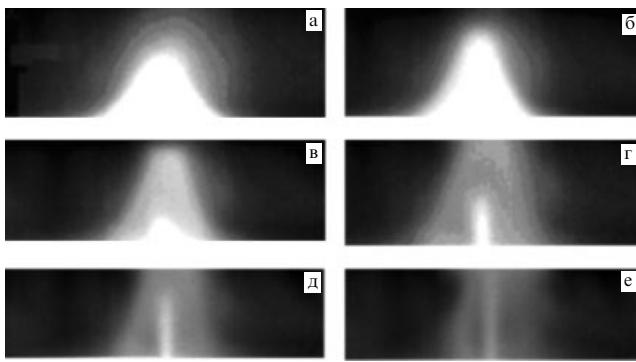


Рис. 21. Схема эксперимента. Снизу к чашке Петри диаметром 35 мм, заполненной водой на глубину 2–3 мм, через волновод подаётся электромагнитное поле. Кинетика нагрева воды регистрируется с помощью матричных тепловизоров в диапазоне длин волн 3–5 мкм.

Кратко опишем эксперимент. Производится локальный нагрев воды снизу в центре чашке Петри от генератора электромагнитных волн с частотой 52,25 ГГц; максимальная мощность генератора невелика, всего 42 мВт. Площадь облучающего воду волновода составляет  $2,6 \times 5,2 = 13,52$  мм<sup>2</sup>. Расстояние от воды  $\approx 1$  мм. Схема эксперимента показана на рис. 21.

На рисунке 22 приведена фильмограмма динамики процесса нагрева воды с помощью электромагнитного излучения в течение первых 12 с.

В воде возникают два потока. Локально нагретый поток воды плотностью  $\rho_1$  движется вверх, вытесняя по ходу своего движения холодную воду и создавая тем самым холодный поток плотностью  $\rho_2$ , который обтекает восходящий нагретый поток и движется вниз. В начальный момент в состоянии равновесия имеем урав-



**Рис. 22.** Динамика поведения теплового рельефа (вид сбоку) в течение первых 12 с, зарегистрированного ИК-тепловизором в диапазоне длин волн 3–5 мкм с температурной чувствительностью не хуже 0,007 °С при скорости регистрации 150 кадров в секунду. Кадры разделены интервалом 3 с. Толщина слоя воды ≈ 2,5 мм.

нение

$$\frac{\partial u_1}{\partial z} - \frac{\partial u_2}{\partial z} = 0, \quad (51)$$

где  $u_1$  и  $u_2$  — скорости восходящего и нисходящего потоков соответственно,  $z$  — координата вертикальной оси. Вследствие возникновения нестабильностей на границе двух движущихся навстречу друг другу потоков давление внутри восходящего столба уменьшается. Это приводит к его сжатию с образованием на гладкой границе едва заметных "крючковатых пальцев" (рис. 23). Кроме того, на границе поверхностей двух соприкасающихся встречных потоков из-за разницы температур может изменяться поверхностное натяжение. Этот эффект известен как термокапиллярная конвекция, или эффект Марангони. При этом на границе слоёв возможны три разных ситуации, которые определяются соотношением проекций на оси  $x$  и  $z$  давления  $p_1$  внутри тёплого восходящего потока и давления  $p_2$  внутри холодного опускающегося потока. Проекции векторов давлений на оси  $x$  и  $z$  могут иметь следующие соотношения:

- a)  $p_{1x} > p_{2x}$ ,  $p_{1z} > p_{2z}$ ;
  - б)  $p_{1x} < p_{2x}$ ,  $p_{1z} > p_{2z}$ ;
  - в)  $p_{1x} > p_{2x}$ ,  $p_{1z} < p_{2z}$ .
- (52)

Графики на рис. 23а, б и в соответствуют соотношениям давлений (52). Только в случае варианта, представленного на рис. 23б, суммарное давление  $p_{atm} + p_\sigma$  на

поверхности воды может быть преодолено, что вызовет выброс горячего потока. Здесь  $p_{atm}$  и  $p_\sigma$  — атмосферное давление и давление поверхностного натяжения соответственно. При этом на поверхности воды возникают быстро распространяющиеся механические (рис. 24а) и тепловые (рис. 24б) волны.

В этой ситуации могут возникать выбросы тепла как парных и тройных, так и периодических длительных колебаний, показанных на рис. 20. Механизм возникновения колебаний в воде интересен, особенно ввиду воздействия электромагнитных волн на живые системы, и он заслуживает более подробного описания. Однако в контексте данного обзора важен не сам процесс локальных тепловых колебаний молекул и ионов воды [162], а память воды, т.е. время релаксации воды после выключения генератора.

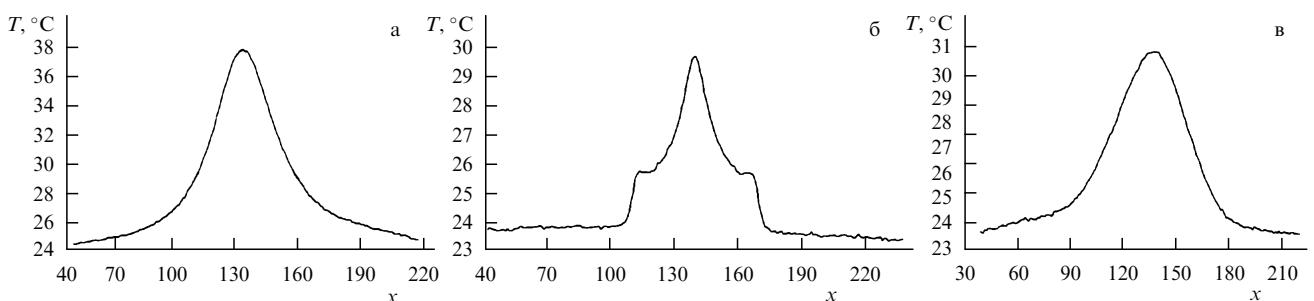
Релаксационное время прихода воды к термодинамическому равновесию зависит от многих факторов, прежде всего от времени восстановления разорванных связей в молекулах воды. Эти разрывы приводят к возникновению многочисленных ионов воды. Одними из главных факторов являются размеры бассейна  $L$  и температуропроводность воды  $\chi$ . Как отмечалось в разделе 2.1, характеристическое время выравнивания температуры  $\tau_2$  прямо пропорционально  $L^2$  и обратно пропорционально  $\chi$ :  $\tau_2 \sim L^2/\chi$ . При длительном воздействии на воду электромагнитным полем время релаксации составляет около 1 сут. По истечении этого времени в воде не останется никаких регистрируемых "воспоминаний" о её облучении электромагнитными волнами. Это утверждение есть экспериментальный факт, поскольку все приведённые в разделе 4.5 структуры конвекции и их динамика в воде, которая не подвергалась облучению, не отличаются от таковых в облучённой воде.

Последний аргумент сторонников существования памяти у воды — это статистическое доказательство лечения больных растворами в высоком разведении, что якобы подтверждает гипотезу о том, что вода сохраняет биологическую активность и "помнит" о прошлых растворах.

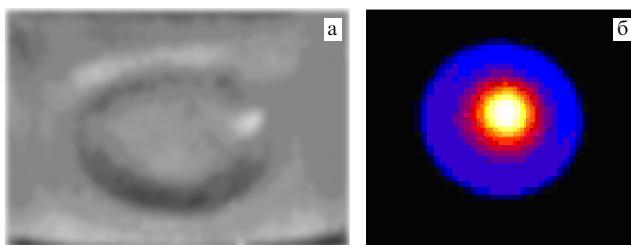
Объяснение этого явления (эффекта плацебо) выходит за рамки физики воды, и поэтому мы вынесли его в приложение.

## 6. Заключение

Важность связанной и свободной воды во всех молекулярных структурах живого организма трудно переоценить. Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), рибонуклеиновая кислота (РНК), все виды белков, мембранны



**Рис. 23.** Примеры трёх графиков нагрева восходящего потока. По оси абсцисс отложена толщина потока в пикселях (1 пиксель = 0,15 мм), по оси ординат — его температура.



**Рис. 24.** (а) Изображение распространяющихся на поверхности воды механических волн, зарегистрированное фотокамерой в видимом диапазоне длин волн при боковом освещении. (б) Изображение распространяющихся на поверхности воды тепловых волн (см. фильм 4), полученное с помощью ИК-тепловизора в диапазоне длин волн 3–5 мкм с температурной чувствительностью  $\approx 0,007^\circ\text{C}$  при скорости регистрации 150 кадров в секунду. Диаметр расширявшееся пятна 2 см.

клеток, все органы и транспортные сети организма (кровь, лимфа, клеточная жидкость и др.) не могут функционировать без воды. В обеспечении жизнеспособности нашего организма вода занимает второе место после кислорода.

Вода является важным партнёром при образовании сравнительно долгоживущих структур как в технологических процессах, так и внутри живого организма. Кристаллогидраты, гидроксилы, коллоиды, гели, слизи, фосфолипидные мембранны, кости организмов и т.п. — все эти конструктивные элементы живого организма формируются в водной среде с участием молекул и ионов воды. Тем не менее гипотеза о существовании памяти у самой чистой воды опровергается результатами экспериментов, которые изложены в настоящем обзоре.

Во-первых, вода всегда находится в состоянии теплового самоперемешивания, следовательно, надежда на наличие в ней какого-либо информационного каркаса лишена оснований.

Во-вторых, гипотеза о существовании в воде долгоживущих структур, которые могли бы являться некоторыми информационными матрицами и служить элементами памяти, опровергается описанными в разделах 3 и 4.5 экспериментами, которые демонстрируют процесс перемешивания.

В-третьих, поведение воды на молекулярном уровне также не даёт оснований для предположения о существовании у неё долгоживущей памяти. Водородные связи, объединяющие молекулы воды, — слабые, а время жизни этих связей составляет несколько пикосекунд, что показано в разделе 4.

Наконец, гипотеза о том, что обработанная с помощью электромагнитных (или каких-либо других) воздействий чистая вода помнит о самом факте воздействия, изменения свои свойства, опровергнута экспериментом, описанным в разделе 5.3. Спустя не более чем одни сутки после прекращения воздействия вода демонстрирует обычное поведение, которое не отличается от поведения воды, не подвергавшейся воздействию.

Таким образом, можно сделать обобщающий вывод: *вода не обладает долговременной памятью о прошлых механических, магнитных и электромагнитных воздействиях или растворяемых в ней веществах. Время релаксации воды после любых воздействий — не более одних суток. После многократного разведения, приводящего к*

*полному удалению из воды ранее содержащихся в ней любых веществ, вода не помнит как о прошлом наличии в ней этих веществ, так и о прошлых внешних физических воздействиях на неё. Нет никаких оснований утверждать, что в воде существует распространяющаяся на весь её объём молекулярная информационная матрица, которая могла бы служить долговременной памятью о воздействиях на воду. Гипотеза о том, что вода обладает памятью, является "столь же ненужной, как и надуманной гипотезой, которая противоречит физико-химическим экспериментам"<sup>4</sup>.*

## 7. Приложение

Эффект плацебо (от лат. *placebo*, буквально — "понравилось") присутствует в физиологии и медицине, поэтому его наличие может приводить к ошибочным утверждениям. Под этим эффектом понимают явление временного улучшения здоровья человека, когда он *верит* в эффективность даже *нейтрального воздействия*. Степень доверия зависит от внушаемости человека и внешних обстоятельств: процедуры введения препарата; рекламных сообщений, в которых пациенту предлагают *препарат-пустышку*, но "доверительно" убеждают в его особой эффективности и т.п. Врачи-психотерапевты знают, что эффекта плацебо можно добиться, словесно воздействуя на пациента ("будет лучше в течение нескольких дней", "это лечение, безусловно, приведёт к восстановлению здоровья", "боль исчезнет" и т.п.) [163]. Эффект плацебо указывает на то, что человека и его мозг обмануть совсем несложно. Использование плацебо в качестве лечения в клинической доказательной медицине этически является проблематичным, поскольку оно основывается на обмане и противоречит клятве Гиппократа [164]. *Ложь во имя спасения* в западной медицине подвергается критике. Во многих религиях к внушениям и вызываемым ими эффектам отношение снисходительное и даже положительное.

Гипноз и внушение для биофизики остаются областью исследований, в которой мы пока не обладаем полнотой знаний. Тем не менее известно, что любое вмешательство в поведение сложной системы приводит к её перестройке. В процессе релаксации организм ищет новое устойчивое состояние, отвечающее условиям внешней среды и внутренней среды организма [165]. На эту тему в УФН было опубликовано несколько обзоров [165–168].

В чём состоит сложность отделения эффекта плацебо от эффективности самого действующего агента? Казалось бы, проверка препаратов на животных уже исключает эффект плацебо, так как животные не подвержены внушению. Лабораторная мышь, крыса или собака не могут знать, что предлагаемый препарат может избавить их от недуга. Врождённый инстинкт самосохранения подсказывает им избегать постороннего вмешательства и защищать от него свой организм. Однако и среди ветеринаров встречаются сторонники нетрадиционной медицинской практики и гомеопатии в применении к

<sup>4</sup> Сегодня часть медицинских препаратов не проходит широких предварительных клинических испытаний и именуется биологически активными добавками (БАД). При этом часть БАД относится к диетологии, а многие из них являются просто "пустышками", и их "эффективность" — это эффект плацебо. К таким "пустышкам" относится и подвергнутая каким-либо воздействиям чистая вода.

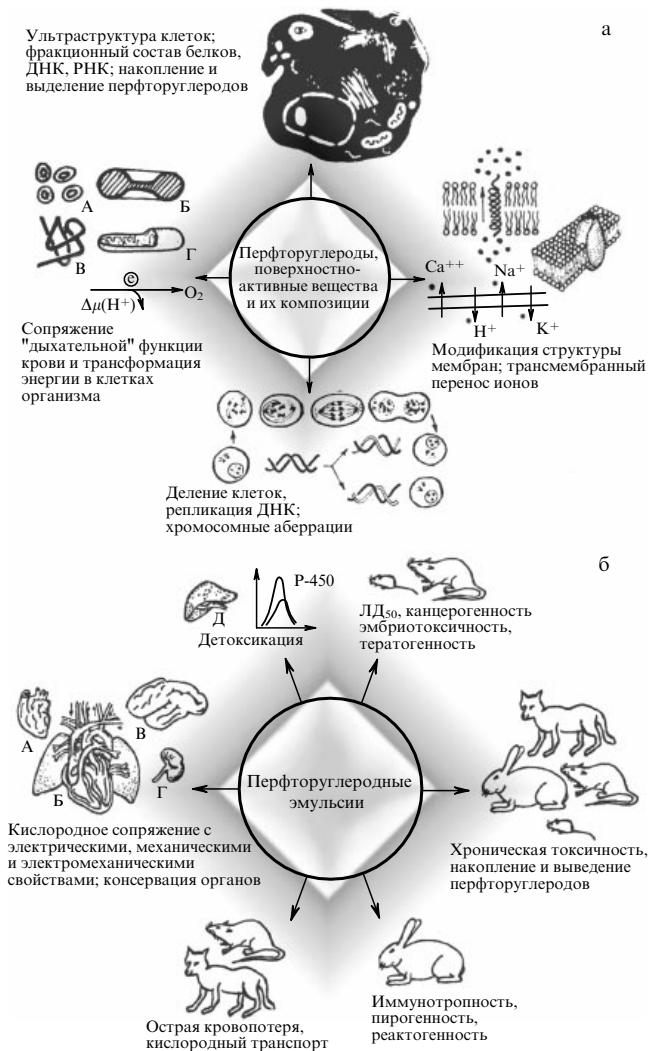
животным. Дрессировщики животных, работники зоопарков и скотоводы знают, что характер отношения человека к животному оказывает на них заметное воздействие [169 – 171]. Например, ласковое поглаживание животных уменьшает частоту сердечных сокращений у собак [172] и лошадей [173], увеличивает отдачу молока у коров и приплод у свиноматок [174]. Таким образом, характер воздействия человека на животное может играть важную роль в ответных реакциях животных и на вмешательство в их организм. Когда собаку впервые приводят в ветеринарную клинику, она дрожит в страхе. Аналогично ведут себя дети и многие взрослые при посещении больницы. Однако, получив некоторое "облегчение" от заболевания, поощряемое ласковым обращением со стороны ветеринара животное приобретает положительный условный рефлекс [175]. Грубое поведение экспериментатора или ветеринара, наоборот, может вызвать ответную негативную реакцию и агрессию со стороны животного. Лечение может оказаться неэффективным.

**Эффект ноцебо** — обратный эффект (от лат. *ноцебо* — не понравлюсь) — ухудшает процедуру лечения и проявляется как у людей, так и у животных. Например, трудно внушаемые люди в контрольной группе [176], получившие инертное вещество, сообщают об ухудшении самочувствия, а у животных это регистрируется по объективным показателям сердечных сокращений.

**Самолечение организма.** Возникшие системы регуляции всех живых организмов, начиная от бактерий, клеток отдельных органов и кончая организмом в целом, были эволюционно ориентированы на выживание в условиях изменения внешней и внутренней среды [177 – 179]. Например, для теплокровных организмов лихорадка, боль, учащение пульса или повышение давления — это ответы организма на отклонение от нормы (инфекции, травмы или стресс). Известно, что повышение кровяного давления и лихорадка представляют собой проявления самолечения организма. Этими ответами организм стремится остановить размножение бактерий или вирусов внутри себя, снять стрессовое состояние. Конечно, повышение температуры тела более чем до 42 °C наносит вред самому организму. Структуры в подкорке мозга на основе эволюционного отбора стали тем сравнивающим устройством, которое осуществляет оценку затраты/выгоды для выживания организма. При этом может быть и *ложная информация*, порождающая *эффект плацебо*. Ложные сведения о псевдолекарствах приводят мозг в состояние временного заблуждения и могут вызвать нерациональные решения, но с временными улучшениями самочувствия организма.

**Временный эффект улучшения самочувствия** связан с тем, что в результате внушения в мозгу пациента возбуждаются полосатое тело базальных ядер, подкорковая миндалина и ряд других разделов мозга. Это возбуждение стимулирует выработку стресс-белков, понижающих чувствительность некоторых рецепторов клеток [179, 180]. К таким соединениям относятся, в частности, эндорфины — группа пептидных соединений, которые синтезируются в нейронах мозга и обладают способностью уменьшать боль, аналогично опиатам. Эффект плацебо в ряде случаев может принести вред, но на фоне временного улучшения самочувствия [181, 182].

**Длительность эффекта плацебо** может достигать даже нескольких месяцев. Например, в течение восьми недель зарегистрировано сохранение эффекта при нев-



**Рис. 25.** Обобщённая схема двух стадий доклинического тестирования активности перфторуглеродов, поверхностно-активных веществ и их композиций (а) и готовых эмульсий (б) на биологические мишени на разных уровнях структурной организации живого организма. (а) Молекулярно-клеточный уровень (тестирование *in vitro*): А — цельная кровь и её компоненты, Б — эритроциты, В — гемоглобин, Г — митохондрии. (б) Органо-организменный уровень (эксперименты с функционирующими органами *in vitro*): А — сердце, Б — система сердце – лёгкие, В — мозг (*in vivo*) и культура нервных клеток (*in vitro*), Г — почка, Д — печень;  $\text{LD}_{50}$  (летальная доза 50) — средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытуемой группы [186].

розе панического расстройства [183], до шести месяцев — при стенокардии [184] и даже до двух с половиной лет — при ревматоидном артрите [185].

**Доказательство реальной эффективности действия лекарственных композиций** требует большого объёма испытаний с определением мишени внутри организма и изменения поведения всего организма при данном физико-химическом воздействии. На рисунке 25 в качестве примера приведена схема двух стадий испытаний при создании нами искусственного перфторуглеродного кровезаменителя (перфторана) — переносчика кислорода [186]. Этот препарат представляет собою мелкодисперсную эмульсию из композиции двух жидких перфторуглеродов, стабилизированных поверхностью-активным веществом (ПАВ). Частички эмульсии взвешены в

водном физиологическом растворе. До передачи препарата в клинику необходимо было изучить эффективность и побочные реакции каждого из его компонентов и полной их композиции на все системы как на молекулярном, так и на клеточном уровнях (рис. 25а), а также на уровнях органов животных и их организма в целом (рис. 25б). Только после определения мишени на молекулярно-клеточном уровне можно было переходить к следующим иерархически более высоким уровням организма, а затем к стадии испытаний на добровольцах в условиях клиники. Тем не менее оценить вклад *эффекта плацебо* даже в доказательной фармакологии оказывается довольно сложной задачей.

Для этого создаются три группы испытуемых: одна — изучаемая на предмет эффекта, две других — контрольные. Первая группа испытуемых получает лечение с помощью препарата, подлежащего оценке. Вторая группа пациентов получает в аналогичной упаковке с той же методикой введения нейтральный продукт (например, глюкозу), который не связан с данным воздействием на организм реального препарата. При этом испытуемым во второй группе сообщается о якобы высокой эффективности предлагаемого им препарата. Третья группа не получает никакого лечения.

В контролируемых клинических испытаниях эффекту плацебо, т.е. реакции на внушение, в среднем подвержены более 20–25 % пациентов. Выраженность плацебо зависит от вида заболевания, поэтому эффект плацебо сильно различается при разных болезнях и может достигать, например, при неврастениях 70 % [187].

*Правомерно ли существование гомеопатии?* Гомеопатические препараты в настоящее время используются в медицинской практике, несмотря на сомнения в их эффективности. По этой причине и было высказано защитниками гомеопатии предположение о том, что вода может сохранять "память" о веществах, которые были растворены в ней перед разведениями. Однако эта идея, как показано в настоящем обзоре, не совместима с нашими знаниями о физических свойствах и поведении чистой воды.

Если бы такой эффект помимо эффекта плацебо был доказан (что маловероятно), то исследователи должны были бы сосредоточиться на изучении других аспектов поведения растворённых ранее веществ в воде, таких как присутствие в ней остаточных количеств этих веществ на поверхностях раздела фаз, например на поверхности микропузьрьков газов или растворённых молекул, вытесненных в зону поверхностного натяжения или прикрепившихся к стенкам сосуда.

Также не следует ожидать медицинского чуда от применения так называемой омагнченной воды или воды, обработанной электромагнитными полями. Эффективность такой воды как лекарственной субстанции является вымыслом — она не подтверждается экспериментальными фактами. Распространение мифа об эффективности такого "лекарства" — это обман далёких от науки людей.

## Список литературы

1. Smoluchowski M, in *Vorträge über kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität* (Mathematische Vorlesungen an der Universität Göttingen, Bd. 6) (Leipzig: B.G. Teubner, 1914) p. 87 [Смолуховский М УФН 93 724 (1967)]
2. Lightfoot E N *Transport Phenomena and Living Systems; Biomedical Aspects of Momentum and Mass Transport* (New York: Wiley, 1974)
- [Лайтфут Э *Явления переноса в живых системах: Биомедицинские аспекты переноса количества движения и массы* (М.: Мир, 1977)]
3. Иваницкий Г Р УФН 180 337 (2010) [Ivanitskii G R Phys. Usp. 53 327 (2010)]
4. Shlesinger M F, Zaslavsky G M, Klafter J *Nature* 363 31 (1993)
5. Shinbrot T et al. *Nature* 363 411 (1993)
6. Smoluchowski M *Phys. Z.* 17 557 (1916)
7. Debye D *Trans. Electrochem. Soc.* 82 265 (1942)
8. Koch A L *Biochim. Biophys. Acta* 39 311 (1960)
9. Noyes R M *Prog. React. Kinet.* 1 129 (1961)
10. Adam G, Delbruk M, in *Structural Chemistry and Molecular Biology* (Eds A Rich, N Davidson) (San Francisco, Calif.: W.H. Freeman, 1968) p. 198
11. Berg H C, Purcell E M *Biophys. J.* 20 193 (1977)
12. Guorhi Z *Sci. Sinica* 22 846 (1979)
13. Richter P H, Eigen M *Biophys. Chem.* 2 255 (1974)
14. Einstein A *Ann. Physik* 322 549 (1905) [Эйнштейн А, в сб. Эйнштейн А, Смолуховский М *Броуновское движение* (Под ред. Б.И. Давыдова) (М.-Л.: ОНТИ, 1936)]
15. Perrin J *Atoms* (New York: D. Van Nostrand Co., 1916) [Перрен Ж *Атомы* (Современные проблемы естествознания, Кн. 20, Под общ. ред. А.Д. Архангельского и др.) (М.: Гос. изд-во, 1924)]
16. Matthews B W *J. Mol. Biol.* 33 491 (1968)
17. Geiger A, Stillinger F H, Rahman A *J. Chem. Phys.* 70 4185 (1979)
18. Eisenberg D, Kauzmann W *The Structure and Properties of Water* (New York: Oxford Univ. Press, 1969)
19. Teixeira J *Homeopathy* 96 158 (2007)
20. Davenas E et al. *Nature* 333 816 (1988)
21. Maddox J, Randi J, Stewart W W *Nature* 334 287 (1988)
22. Coles P *Nature* 334 372 (1988)
23. Pollack G H *The Fourth Phase of Water: Beyond Solid, Liquid, and Vapor* (Seattle, WA: Ebner and Sons, 2013)
24. Hirst S J et al. *Nature* 366 525 (1993)
25. Josephson B D "Molecule memories" *New Scientist* (2106) 66 (1997)
26. Benveniste J et al. *FASEB J.* 13 (1) 33 (2000)
27. Jonas Wayne B et al. *FASEB J.* 20 (1) 23 (2006)
28. Ovelgonne J H et al. *Experientia* 48 504 (1992)
29. Belon P et al. *Inflammation Res.* 48 (Suppl. 1) 17–18 (1999)
30. Gliozi M *Storia della fisica* (Torino, 1965) [Льюци М *История физики* (М.: Мир, 1970)]
31. Brillouin L *Scientific Uncertainty and Information* (New York: Academic Press, 1964); *Science and Information Theory* (New York: Academic Press, 1956) [Бриллюэн Л *Наука и теория информации* (М.: Физматгиз, 1960)]
32. Чернавский Д С УФН 170 157 (2000) [Chernavskii D S Phys. Usp. 43 151 (2000)]
33. Шеннон К *Работы по теории информации и кибернетике* (М.: ИЛ, 1963)
34. Бальмаков М Д УФН 169 1273 (1999) [Bal'makov M D Phys. Usp. 42 1167 (1999)]
35. Le Chatelier H *Leçons sur le carbone, la combustion, les lois chimiques* (Paris: J. Hermann, 1926) p. 357
36. Atkins P W *The Elements of Physical Chemistry* (New York: W.H. Freeman, 1993)
37. Bohr N *Atomic Physics and Human Knowledge* (New York: John Wiley, 1958) [Бор Н *Атомная физика и человеческое познание* (М.: ИЛ, 1961); Бор Н, в сб. *Моделирование в биологии* (Под ред. Н.А. Бернштейна) (М.: ИЛ, 1963) с. 27, Перевод главы "Квантовая механика и биология" с небольшими сокращениями]
38. Horsthemke W, Lefever R *Noise-Induced Transitions* (Berlin: Springer-Verlag, 1984) [Хорстхемке В, Лефевр Р *Индукционные переходы шумом* (М.: Мир, 1987)]
39. Соболев С Л УФН 161 (3) 5 (1991) [Sobolev S L Sov. Phys. Usp. 34 217 (1991)]
40. Монин А С УФН 109 333 (1973) [Monin A S Sov. Phys. Usp. 16 121 (1973)]
41. Монин А С УФН 125 97 (1978) [Monin A S Sov. Phys. Usp. 21 429 (1978)]
42. Монин А С, Жихарев Г М УФН 160 (5) 1 (1990) [Monin A S, Zhikharev G M Sov. Phys. Usp. 33 313 (1990)]

43. Бершадский А Г УФН **160** (12) 189 (1990) [Bershadskii A G Sov. Phys. Usp. **33** 1073 (1990)]
44. Кошель К В, Прант С В УФН **176** 1177 (2006) [Koshel K V, Prants S V Phys. Usp. **49** 1151 (2006)]
45. Петников В Г, Стромков А А УФН **181** 1217 (2011) [Petnikov V G, Stromkov A A Phys. Usp. **54** 1176 (2011)]
46. Лучинин А Г, Хилько А И УФН **181** 1222 (2011) [Luchinin A G, Khil'ko A I Phys. Usp. **54** 1181 (2011)]
47. Ингель Л Х, Калашник М В УФН **182** 379 (2012) [Ingel L Kh, Kalashnik M V Phys. Usp. **55** 356 (2012)]
48. Фрумкин А Н УФН **4** 172 (1924)
49. Langmuir I Chem. Rev. **13** 147 (1933) [Лэнгмюр И УФН **14** 208 (1934)]
50. Freundlich H, in *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* Vol. 12 (Berlin: Verlag von J. Springer, 1933) p. 82 [Фрейндлих Г УФН **14** 742 (1934)]
51. Schaefer V J Am. Scientist **59** 534 (1971) [Шефер В УФН **108** 577 (1972)]
52. Богомолов В Н УФН **124** 171 (1978) [Bogomolov V N Sov. Phys. Usp. **21** 77 (1978)]
53. Гетлинг А В УФН **161** (9) 1 (1991) [Getling A V Sov. Phys. Usp. **34** 737 (1991)]
54. Волобуев А Н УФН **165** 177 (1995) [Volobuev A N Phys. Usp. **38** 169 (1995)]
55. Стойлов Ю Ю УФН **170** 41 (2000) [Stoilov Yu Yu Phys. Usp. **43** 39 (2000)]
56. Куни Ф М, Щекин А К, Гринин А П УФН **171** 345 (2001) [Kuni F M, Shchekin A K, Grinin A P Phys. Usp. **44** 331 (2001)]
57. Ванаг В К УФН **174** 991 (2004) [Vanag V K Phys. Usp. **47** 923 (2004)]
58. Тарасевич Ю Ю УФН **174** 779 (2004) [Tarasevich Yu Yu Phys. Usp. **47** 717 (2004)]
59. Прохоров А М (Гл. ред.) *Физический энциклопедический словарь* (М: Сов. энциклопедия, 1983) с. 633
60. Иваницкий Г Р, Деев А А, Хижняк Е П УФН **175** 1207 (2005) [Ivanitskii G R, Deev A A, Khizhnyak E P Phys. Usp. **48** 1151 (2005)]
61. Иваницкий Г Р, Воробьев С И Вестник РАН **67** 998 (1997) [Ivanitskii G R, Vorob'ev S I Herald Russ. Acad. Sci. **67** 452 (1997)]
62. Newton I *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica* (Londini: Jussu Societatis Regiae, 1687) [*The Principia: Mathematical Principles of Natural Philosophy* (Berkeley, Calif.: Univ. of California Press, 1999); Ньютона И *Математические начала натуральной философии* (М.: Наука, 1989)]
63. Stokes G G *Mathematical and Physical Papers* (Cambridge: Univ. Press, 1880–1905)
64. Фабелинский И Л УФН **167** 721 (1997) [Fabelinskii I L Phys. Usp. **40** 689 (1997)]
65. Pollard A M, Heron C *Archaeological Chemistry* 2nd ed. (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008) Ch. 10, p. 346
66. Арансон И С УФН **183** 87 (2013) [Aranson I S Phys. Usp. **56** 79 (2013)]
67. Тараховский Ю С, Иваницкий Г Р *Биохимия* **63** 723 (1998) [Tarafovsky Y S, Ivanitsky G R *Biochemistry* **63** 607 (1998)]
68. Бетяев С К УФН **165** 299 (1995) [Betyaev S K Phys. Usp. **38** 287 (1995)]
69. Aschoff J (Ed.) *Biological Rhythms* (New York: Plenum Press, 1981) [Ашофф Ю (Ред.) *Биологические ритмы* Т. 2 (М.: Мир, 1984)]
70. Молчанов М В, Кутышенко В П, Буданцев А Ю, Иваницкий Г Р Докл. РАН **442** 828 (2012) [Molchanov M V, Kutyshenko V P, Budantsev A Yu, Ivanitsky G R Dokl. Biochem. Biophys. **442** 52 (2012)]
71. Winterton R H S Contemp. Phys. **11** 559 (1970) [Унтертон Р УФН **105** 307 (1971)]
72. Бетяев С К ДАН СССР **257** 1310 (1981) [Betyaev S K Sov. Phys. Dokl. **26** 359 (1981)]
73. Никольский А А ДАН СССР **116** 193 (1957)
74. Никольский А А ДАН СССР **116** 365 (1957)
75. Никольский А А, Бетяев С К, Малышев И П, в сб. *Проблемы прикладной математики и механики* (М.: Наука, 1971) с. 262
76. Bénard H Rev. Générale Sci. Pures Appl. **11** 1261, 1309 (1900)
77. Rayleigh, Lord Philos. Mag. **32** 529 (1916)
78. Rayleigh, Lord Proc. R. Soc. London A **93** 148 (1916)
79. Marangoni C *Sull'espansione delle gocce di un liquido gallegianti sulla superficie di altro liquido* (Pavia: Tipografia dei fratelli Fusi, 1865)
80. Welander P Tellus **16** 349 (1964)
81. Ингель Л Х УФН **167** 779 (1997) [Ingel' L Kh Phys. Usp. **40** 741 (1997)]
82. Ингель Л Х УФН **168** 104 (1998) [Ingel' L Kh Phys. Usp. **41** 95 (1998)]
83. Ингель Л Х УФН **172** 691 (2002) [Ingel' L Kh Phys. Usp. **45** 637 (2002)]
84. Han C S, Jablonski P G J. Ecol. Field Biol. **31** 1 (2008)
85. Harnwell G P Am. J. Phys. **16** 127 (1948) [Гарнвэлл Г П УФН **36** 528 (1948)]
86. Дерягин Б В УФН **100** 726 (1970) [Deryagin B V Sov. Phys. Usp. **13** 305 (1970)]
87. Дерягин Б В и др. Изв. АН СССР. Сер. хим. (10) 2178 (1967)
88. Гинзбург В Л УФН **103** 87 (1971) [Ginzburg V L Sov. Phys. Usp. **14** 21 (1971)]
89. Дерягин Б В, Федякин Н Н ДАН СССР **147** 403 (1962)
90. Дерягин Б В, Федякин Н Н ДАН СССР **182** 1300 (1968)
91. Дерягин Б В и др. ДАН СССР **187** 605 (1969)
92. Lippincott E R et al. Science **164** 1482 (1969)
93. Middlehurst J, Fisher L R Nature **227** 57 (1970)
94. Leiga A G, Vance D W, Ward A T Science **168** 114 (1970)
95. Kurtin S L et al. Science **167** 1720 (1970)
96. Rousseau D L, Porto S P S Science **167** 1715 (1970)
97. Morariu V V, Mills R, Woolf L A Nature **227** 373 (1970)
98. Rabideau S W, Florin A E Science **169** 48 (1970)
99. Allen L C, Kollman P A Science **167** 1443 (1970)
100. O'Konski C T Science **168** 1089 (1970)
101. Дерягин Б В, Чураев Н В УФН **105** 179 (1971)
102. Гинзбург В Л УФН **105** 180 (1971)
103. Bascom W D, Brooks E J, Worthington B N Nature **228** 1290 (1970)
104. Pethica B A, Thompson W K, Pike W T Nature Phys. Sci. **229** 21 (1971)
105. Захаров С Д, Мосягина И В, в сб. *Материалы научного Симпозиума "Механизмы участия воды в биоэлектромагнитных эффектах"* г. Махачкала, 1–7 июля 2010 г. (М., 2013) с. 8
106. Wernet Ph et al. Science **304** 995 (2004)
107. Huang C et al. Phys. Chem. Chem. Phys. **13** 19997 (2011)
108. Smolsky I L et al. J. Appl. Cryst. **40** (Suppl.) s453 (2007)
109. Mishima O, Calvert L D, Whalley E Nature **314** 76 (1985)
110. Kanno H, Miyata K Chem. Phys. Lett. **422** 507 (2006)
111. Першин С М, в сб. *Материалы научного Симпозиума "Механизмы участия воды в биоэлектромагнитных эффектах"* г. Махачкала, 1–7 июля 2010 г. (М., 2013) с. 22
112. Волошин В П, Наберухин Ю И, Маленков Г Г Структура и динамика молекулярных систем (10А) 12 (2011) Электронный журнал; [http://old.kpfu.ru/sdms/files10/EJ\\_S&DMS\\_10A\\_p12\\_25.pdf](http://old.kpfu.ru/sdms/files10/EJ_S&DMS_10A_p12_25.pdf)
113. Bernal J D, Fowler R H J. Chem. Phys. **1** 515 (1933) [Берналь Дж, Фаулер Р УФН **14** 586 (1934)]
114. Debye P "Die quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten", in *Der feste Körper; Vorträge an der Tagung der Physikalischen Gesellschaft Zürich anlässlich der Feier ihres 50jährigen bestehens* (Leipzig: S. Hirzel, 1938) [Дебай П УФН **21** 120 (1939)]
115. Debye P J W *Struktur der Materie* (Leipzig: S. Hirzel, 1933) [*The Structure of Matter* (Albuquerque: The Univ. of New Mexico, 1934); Дебай П УФН **14** 846 (1934)]
116. Debye P Chem. Rev. **19** 171 (1936) [Дебай П УФН **17** 459 (1937)]
117. Маэно Н *Наука о льде* (М.: Мир, 1988)
118. Loerting T, Giovambattista N J. Phys. Condens. Matter **18** R919 (2006)
119. Salzmann C G et al. Phys. Rev. Lett. **103** 105701 (2009)
120. Smoluchowski M Naturwissenschaften **6** (17) 253 (1918) [Смолуховский М УФН **7** 329 (1927)]
121. Маленков Г Г, Яковлев С В, Гладков В А "Вода", в кн. *Химическая энциклопедия* (Гл. ред. И Л Кунинци) Т. 1 (М.: Советская энциклопедия, 1988) с. 766
122. Weisskopf F V CERN Courier **9** (10) 295 (1969) [Вайсконф В Ф УФН **101** 729 (1970)]
123. Langmuir I Chem. Rev. **6** 451 (1930) [Лэнгмюр И УФН **10** 463 (1930)]

124. de Boer J *Proc. R. Soc. London A* **215** 4 (1952) [де-Бур И УФН **51** 41 (1953)]
125. Бак Б В УФН **15** 1002 (1935)
126. Скрипов В П, Синицын Е Н УФН **84** 727 (1964) [Skripov V P, Sinitsyn E N *Sov. Phys. Usp.* **7** 887 (1965)]
127. Несис Е И УФН **87** 615 (1965) [Nesis E I *Sov. Phys. Usp.* **8** 883 (1966)]
128. Uhlenbeck G E "Fundamental problems in statistical mechanics" (1968) [Уленбек Г УФН **103** 275 (1971)]
129. Френкель Я И УФН **16** 955 (1936)
130. Френкель Я И УФН **25** 1 (1941)
131. Френкель Я И УФН **36** 328 (1948)
132. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (Л.: Наука, 1975) [Frenkel J *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford: The Clarendon Press, 1946)]
133. Taylor G I *Phil. Trans. R. Soc. London A* **223** 289 (1923)
134. Саркисов Г Н УФН **176** 833 (2006) [Sarkisov G N *Phys. Usp.* **49** 809 (2006)]
135. Фабелинский И Л УФН **117** 711 (1975)
136. Фабелинский И Л УФН **170** 93 (2000) [Fabelinskii I L *Phys. Usp.* **43** 89 (2000)]
137. Гапонов-Грехов А В, Рабинович М И УФН **152** 159 (1987) [Gaponov-Grekhov A V, Rabinovich M I *Sov. Phys. Usp.* **30** 433 (1987)]
138. Рабинович М И УФН **125** 123 (1978) [Rabinovich M I *Sov. Phys. Usp.* **21** 443 (1978)]
139. Езерский А Б, Рабинович М И, Сушник М М УФН **131** 306 (1980)
140. Рабинович М И, Сушник М М УФН **160** (1) 3 (1990) [Rabinovich M I, Sushnik M M *Sov. Phys. Usp.* **33** 1 (1990)]
141. Grappin R, Léorat J *Phys. Rev. Lett.* **59** 1100 (1987)
142. Кифер Ю И Изв. АН СССР. Сер. матем. **38** 1091 (1974) [Kifer Ju I *Math. USSR Izv.* **8** 1083 (1974)]
143. Chandrasekhar S, Ranganath G S *Adv. Phys.* **35** 507 (1986)
144. Обухов А М *Турбулентность и динамика атмосферы* (М.: Гидрометеоиздат, 1988)
145. Погорелов В Е и др. УФН **127** 683 (1979) [Pogorelov V E et al. *Sov. Phys. Usp.* **22** 270 (1979)]
146. Швирст Э М, Кринский В И, Иваницкий Г Р *Биофизика* **34** 649 (1984)
147. Ivanitsky G R et al. *Biology Sov. Rev. D* **2** 279 (1981)
148. Busse F H, in *Hydrodynamic Instabilities and the Transition to Turbulence* (Topics in Applied Physics, Vol. 45, Eds H L Swinney, J P Gollub) (Berlin: Springer-Verlag, 1981) [Буссе Ф Г, в сб. *Гидродинамические неустойчивости и переход к турбулентности* (Под ред. Ч Синини, Дж Голлаба) (М.: Мир, 1984)]
149. Betchov R, Criminale W O (Jr.) *Stability of Parallel Flows* (New York: Academic Press, 1967) [Бетчов Р, Криминале В *Вопросы гидродинамической устойчивости* (М.: Мир, 1971)]
150. Helmholtz H *Zwei hydrodynamische Abhandlungen* (Leipzig: W. Engelmann, 1896) [Гельмгольц Г Л Ф *Основы вихревой теории* (М.: ИКИ, 2002)]
151. Taylor G *Proc. R. Soc. London A* **201** 192 (1950)
152. Rayleigh (Lord) *Proc. London Math. Soc.* **14** 170 (1882)
153. Sharp D H *Physica D* **12** 3 (1984)
154. Лабунцов Д А, Ягов В В *Механика двухфазных систем* (М.: Изд-во МЭИ, 2000) с. 143
155. Векштейн Г Е *Физика сплошных сред в задачах* (М.: Ин-т компьют. исслед., 2002) с. 109
156. Glimm J et al. *J. Stat. Phys.* **107** 241 (2002)
157. von Helmholtz H "Über discontinuierliche Flüssigkeits-Bewegungen" *Monatsber. Königl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin* **23** 215 (1868)
158. Batchelor G K *An Introduction to Fluid Dynamics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2000) p. 470
159. Eggers J *Rev. Mod. Phys.* **69** 865 (1997)
160. von Kármán T, Rubach H *Phys. Z.* **13** 49 (1912)
161. Khizhnyak E P, Ziskin M C *Bioelectromagnetics* **17** 223 (1996)
162. Валиев К А, Иванов Е Н УФН **109** 31 (1973) [Valiev K A, Ivanov E N *Sov. Phys. Usp.* **16** 1 (1973)]
163. Forrest D *Int. J. Clin. Exp. Hypnosis* **50** (4) 295 (2002)
164. Newman D H *Hippocrates' Shadow: Secrets from the House of Medicine* (New York: Scribner, 2008) p. 134
165. Рабинович М И, Мюеззиноглу М К УФН **180** 371 (2010) [Rabinovich M I, Muezzinoglu M K *Phys. Usp.* **53** 357 (2010)]
166. Абарбанель Г Д и др. УФН **166** 363 (1996) [Abarbanel H D et al. *Phys. Usp.* **39** 337 (1996)]
167. Иваницкий Г Р, Медвинский А Б, Цыганов М А УФН **164** 1041 (1994) [Ivanitskii G R, Medvinskii A B, Tsyanov M A *Phys. Usp.* **37** 961 (1994)]
168. Борисюк Г Н и др. УФН **172** 1189 (2002) [Borisuk G N et al. *Phys. Usp.* **45** 1073 (2002)]
169. А. Дуров в жизни и на арене (М.: Искусство, 1984)
170. Gant W H et al. *Conditional Reflex* **1** 18 (1966)
171. Gross W B *Int. J. Stud. Anim. Prob.* **1** 147 (1980)
172. Newton J F, Ehrlich W W *Conditional Reflex* **1** 81 (1966)
173. Lynch J J et al. *Psychophysiology* **11** 472 (1974)
174. Hemsworth P H, Brand A, Willems P *Livestock Prod. Sci.* **8** 67 (1981)
175. Павлов И П *Двадцатилетний опыт объективного изучения высшей нервной деятельности (поведения) животных* (М.: Наука, 1973) [Pavlov I P *Conditioned Reflexes; an Investigation of the Physiological Activity of the Cerebral Cortex* (New York: Dover Publ., 1960)]
176. Rajagopal S "The nocebo effect", <http://priory.com/medicine/Nocebo.htm>
177. Реутов В П, Шехтер А Н УФН **180** 393 (2010) [Reutov V P, Schechter A N *Phys. Usp.* **53** 377 (2010)]
178. Иваницкий Г Р УФН **182** 1238 (2012) [Ivanitskii G R *Phys. Usp.* **55** 1155 (2012)]
179. Kokkotou E et al. *Neurogastroenter. Motility* **22** 285 (2010)
180. Benedetti F et al. *J. Neurosci.* **25** 10390 (2005)
181. Shapiro A K et al. *J. Operational Psychiatry* **6** 43 (1974)
182. Benedetti F et al. *Pain* **75** 313 (1998)
183. Coryell W, Noyes R *Am. J. Psychiatry* **145** 1138 (1988)
184. Boissel J P et al. *Eur. Heart J.* **7** 1030 (1986)
185. Traut E F, Passarelli E W *Ann. Rheum. Dis.* **16** (1) 18 (1957)
186. Иваницкий Г Р *Биофизика* **46** (1) 5 (2001) [Ivanitsky G R *Biophysics* **46** 1 (2001)]
187. Hróbjartsson A, Götzsche P C *New Engl. J. Med.* **344** 1594 (2001)

### Long-term dynamic structural memory in water: can it exist?

**G.R. Ivanitskii, A.A. Deev, E.P. Khizhnyak**

Institute of Theoretical and Experimental Biophysics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Institutskaya 3, 142290 Pushchino, Moscow region, Russian Federation  
Tel. + 7 (0967) 73 24 81. Fax + 7 (0967) 79 05 53  
E-mail: ivanitsky@iteb.ru, deev@iteb.ru, eugene@iteb.ru

There is no experimental evidence to support the hypothesis that water retains a memory of mechanical, magnetic and electromagnetic influences it has been exposed to and of substances it has dissolved. After its solutes have been fully removed by repeated dilutions, the water does not remember of having contained them or of the external physical influences exerted upon it. There is no arguable reason that water should have a molecular information matrix capable of serving as a long-term memory.

PACS numbers: 07.57.-c, 61.20.-p, 65.20.-w, 83.10.Mj, 89.70.Cf

Bibliography — 187 references

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **184** (1) 43–74 (2014)

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201401b.0043

Received 25 April 2013, revised 30 July 2013

*Physics – Uspekhi* **57** (1) (2014)