

# БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ УЗОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ<sup>1</sup>

*Г.Р.Иваницкий, А.А.Деев, Е.П.Хижняк*

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН  
Институт биофизики клетки РАН*

Современные матричные инфракрасные камеры с температурной чувствительностью до  $0,02^{\circ}\text{C}$ , с временным разрешением 100–200 кадров в секунду и пространственным разрешением  $(3\div 5)\cdot 10^{-5}$  м позволили поновому взглянуть на многие процессы в физике, химии и биологии, связанные как с теплопродукцией, так и с подвижностью жидкостей, возникающей под действием локальных температурных градиентов. Важным представляется подвижность воды, особенно исследование механизмов образования в чистой воде структур, связанных с конвекцией Рэлея–Бенара–Марангони. Инфракрасная техника дает возможность визуализировать различные структуры в воде, о существовании которых ранее можно было только догадываться.

В солнечный безветренный день многие видели на дне неглубокого бассейна, заполненного водой, отражение неподвижной сетчатой ячеистой структуры. Механизм ее возникновения определяется испарением воды и возникновением в ней конвекции Рэлея–Бенара–Марангони. Роль этих процессов в биологии весьма существенна. Современная тепловизионная техника высокого разрешения позволяет увидеть и изучить эти структуры.

Инфракрасные (ИК) излучения в диапазонах длин волн  $3\div 5$  и  $8\div 12$  мкм слабо поглощаются и рассеиваются в воздухе. Нами использовались термовизионные системы (тепловизоры) с матрицей из антимонида индия, работающие в диапазоне длин волн  $3\div 5$  мкм с температурной чувствительностью не хуже  $0,02^{\circ}\text{C}$  при скорости регистрации 150 кадров в секунду и в диапазоне длин волн  $8\div 12$  мкм с чувствительностью  $0,04^{\circ}\text{C}$ , с пространственным разрешением  $320\times 240$  элементов на кадр, что, с учетом оптики, позволяет регистрировать события с абсолютным пространственным разрешением до 30 мкм. На рис. 1 показан пример, демонстрирующий возможности тепловизионной техники. Удается увидеть даже раскрытие одиночных потовых пор-каналцев на теле человека. Темные точки на пальцах руки – это потовые отверстия. Ниже показаны тепловые профили в выделен-

---

<sup>1</sup> Полный текст этого выступления в виде обзорной статьи опубликован в журнале «Успехи физических наук» (2005).

ных на пальцах зонах [1–3]. Весьма актуальным является применение современных тепловизионных систем в качестве основы для разработки новых методов ранней медицинской диагностики и контроля эффективности лечения. На рис. 2 показан один из примеров такой диагностики [1, 2]. Кроме того, тепловизионные системы можно использовать для предварительной экспресс-селекции людей на вокзалах и в аэропортах в период эпидемий с целью проведения карантинных мероприятий [3].

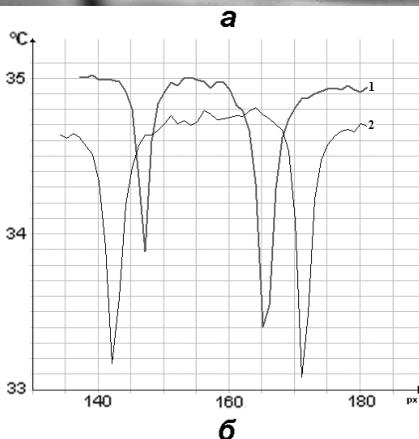
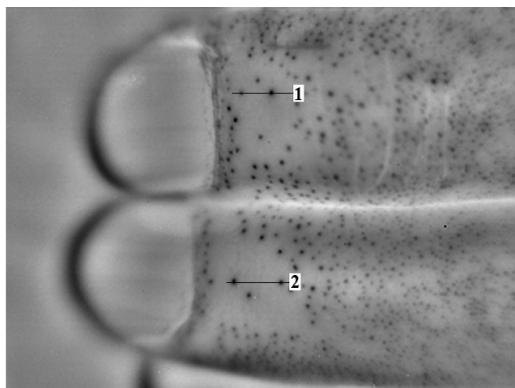


Рис. 1. Термографическая визуализация открытых каналов потовых желез на поверхности руки. Температурное разрешение 20 мК, пространственное разрешение до 30 мкм: **а** – термопортрет пальцев руки с потовыми канальцами (темные точки); **б** – температурный профиль по линиям 1 и 2 на двух пальцах. Минимумы температурного профиля соответствуют температуре открытых потовых канальцев (темные точки на рис. **а**). По оси абсцисс отложено расстояние по линиям 1 и 2 в пикселях. Масштаб: 1 мм = 8 px. По оси ординат отложена температура в градусах Цельсия

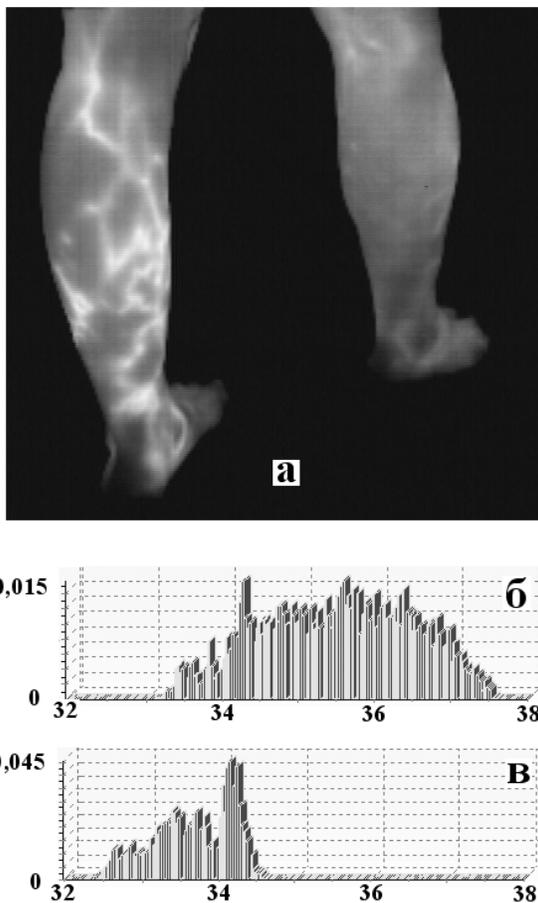


Рис. 2. Диагностика с помощью термографии расширения вен в области голени левой ноги: **а** – термопортрет ног больного; **б, в** – нормированные гистограммы распределения температур соответственно на голени левой и правой ноги. По оси абсцисс отложена температура в градусах Цельсия, по оси ординат – нормированные значения гистограммы в частях от общей площади гистограммы, принятой за единицу

В приведенных примерах пот (рис. 1) и кровь (рис. 2) создают тепловой контраст изображений. Их основой является *вода*. Заметим, что о *воде* много тысячелетий слагались мифологемы, о ней писали еще в древнем Египте, Вавилоне и Греции [4]. Аристотель в своих трудах [5], опираясь на предшественников, отмечал, что *вода – основа всего сущего*. За бо-

лее чем трехсотлетнюю историю развития естественных наук (после периода Возрождения) *вода*, как особая жидкость, оставалась предметом пристального изучения [6]. Сегодня основные свойства *воды* известны и изложены в энциклопедиях, справочниках и учебниках [7–12]. Часть из того, что раньше декларировалось в виде мифов и легенд получило естественно-научное объяснение. Стало понятно – как *вода* определяет климат на нашей планете; почему мы обязаны ей своим существованием; каким образом *вода* повлияла на формирование живых существ во всем их многообразии.

Для философов античности аналогии между человеком и окружающем его макромиром были естественным способом познания. При этом *вода* служила тем звеном, которое позволяло увидеть мир как целое [13]. Таким образом, мысль, что *вода* стабилизирует и выравнивает температуру (как живых тел, так и нашей планеты в целом) имеет древнюю историю. Поясним ее с позиции современной науки.

## 1. Вода – стабилизатор температуры

В зависимости от среды обитания объемы свободной жидкости (крови и внеклеточной жидкости) в организмах различаются. У млекопитающих объем крови составляет  $7\div 10\%$  веса тела, а объем внеклеточной жидкости  $18\div 25\%$ . У рыб объем крови меньше и составляет величину порядка  $5\%$  от веса тела [12]. Свободная жидкость – это далеко не вся жидкость, находящаяся в организме. Все живые организмы содержат воду в количествах от  $60\%$  до  $98\%$  от своего веса, например, бактерии содержат до  $80\%$  воды, млекопитающие (в том числе и человек) в среднем на  $63\text{--}68\%$  состоят из воды. Время кругооборота воды в организмах различается. Например, период полного обновления воды у мышей 2,2 дня, у человека 19 дней [12]. Известно, что температура артериальной крови человека в сравнительно широком диапазоне температур внешней среды (в воздухе от  $-6,7$  до  $+32^{\circ}\text{C}$ , а в воде от  $+26$  до  $+32^{\circ}\text{C}$ ) остается практически постоянной  $\approx 37^{\circ}\text{C}$ . Нагрев крови обеспечивается теплопродукцией клеток органов, потребляющих наибольшее количество кислорода и соответственно выделяющих за счет окислительных процессов большое количество тепла [14]. В одних органах происходит повышение температуры крови, в других – понижение. В целом за счет движения крови ее температура остается постоянной. Температура кожи человека, наоборот, сильно варьирует в соответствии с климатом и генетическими особенностями. Например, у эскимосов по сравнению с жителями юга при внешней температуре  $17^{\circ}\text{C}$  интенсивность теплопродукции может повышаться весьма существенно – от основного уровня  $55 \text{ кал}/(\text{м}^2 \text{ час})$  на  $22 \text{ кал}/(\text{м}^2 \text{ час})$ . У жителей юга, наоборот, минимизирована теплопродукция и сильно варьирует интенсив-

ность функционирования системы охлаждения за счет раскрытия потовых отверстий, а температура кожи имеет суточные и сезонные колебания. Кругооборот воды в организме задан его генетикой, например, потеря около 40% водного содержания для верблюда не является летальным, а для человека потеря 12% воды может привести к смерти [12].

Теперь обратимся к макросистеме – к планете в целом, где перепады температуры по различным материкам и регионам составляют более  $100^{\circ}\text{C}$  (от минус  $70^{\circ}\text{C}$  до плюс  $50^{\circ}\text{C}$ ). Теплоемкость воды сравнительно высокая и при постоянном атмосферном давлении равна  $4,18 \text{ кДж/ (кг}\cdot\text{K)}$ . Удельная теплота плавления льда в равновесном изобарно-изотермическом процессе при  $0^{\circ}\text{C}$  равна  $334,4 \text{ кДж/кг}$ . Теплота испарения (парообразования) воды сравнительно большая. В равновесном изобарно-изотермическом процессе теплота испарения воды при  $100^{\circ}\text{C}$  равна  $22,53 \cdot 10^2 \text{ кДж/ кг}$  (для сравнения теплота испарения, например, этилового спирта почти в 2 раза меньше и равна  $9 \cdot 10^2 \text{ кДж/ кг}$ ). Теплопроводность воды с различными добавками, т.е. структурированной воды, увеличивается в три раза и более. Это увеличение происходит при связывании воды, например, белковыми структурами или при ее замерзании. Если для возникновения движения потока воды требуются небольшие температурные градиенты, то для фазовых переходов изменения температуры и затраты энергии резко возрастают. В связи с этим океаны, моря и реки – это «энергетический буфер планеты», уменьшающий за счет течений и испарения воды сезонные и суточные перепады температур.

Общеизвестным и жизненно важным для всего живого является наличие экстремумов параметров воды при изменении температуры внешней среды. У воды, в отличие от ее гомологов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ), температурная зависимость плотности при низких температурах от  $0^{\circ}$  до  $7^{\circ}\text{C}$  не отображается в виде монотонно изменяющейся функции, а имеет экстремум (рис. 3). При атмосферном давлении плотность воды максимальна при  $+4^{\circ}\text{C}$  (точнее, при температуре  $3,98^{\circ}\text{C}$ ) и составляет величину  $0,999973 \text{ г/см}^3$ . При температурах как выше, так и ниже  $4^{\circ}\text{C}$  плотность воды меньше, например, при  $0^{\circ}\text{C}$  или  $20^{\circ}\text{C}$  плотность воды соответственно равна  $0,999841$  и  $0,998203 \text{ г/см}^3$ .

Вязкость воды при атмосферном давлении резко уменьшается в диапазоне изменения температуры от  $0^{\circ}$  до  $20^{\circ}\text{C}$  от  $1793 \cdot 10^{-5}$  пуаза до  $1006 \cdot 10^{-5}$  пуаза ( $1 \text{ пуаз} = 1 \text{ г/см}\cdot\text{с}$ ) [11]. Кроме того, вязкость зависит от толщины слоя жидкости. Чем тоньше слой воды, тем больше его вязкость. Например, в слое  $2,5 \text{ нм}$  вязкость почти в 10 раз выше, чем в слое  $3,5 \text{ нм}$ . Важны также физико-химические свойства поверхности, соприкасающейся со слоем воды. Это связано со структурированием воды в пограничном слое [10].

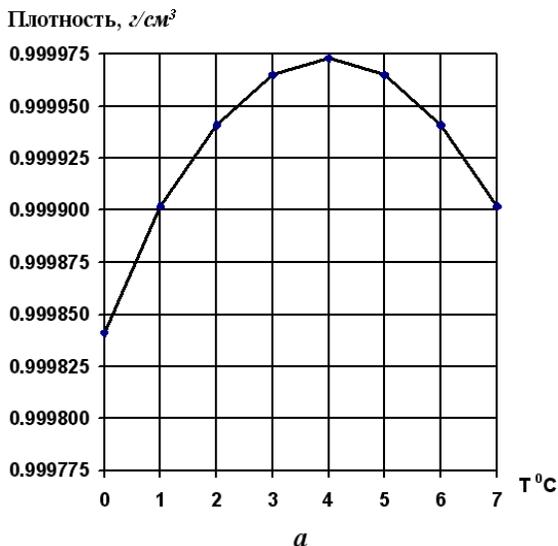


Рис. 3. Зависимости изменения плотности воды от температуры в диапазоне от 0°C до 7°C

Плотность льда формы I при замерзании воды уменьшается приблизительно на 10%, а объем соответственно увеличивается. При 0°C плотность льда равна 0,9168 г/см<sup>3</sup> [9]. Лед плавает на поверхности воды, что замедляет как промерзание водоемов в осенне-зимнее время, так и в весенне-летнее время обеспечивает медленное прогревание водоема. Растянутая временная шкала «охлаждение ↔ нагрев» позволяет живым организмам адаптироваться к перепадам температур в разные сезоны года. При охлаждении воды до 4°C ее конвективное движение блокируется. Это препятствует опусканию в глубину водоема охлажденной в зимнее время воды ниже этой температуры и сохраняет жизнь в водоемах.

## 2. Вода – фильтр для отбора материала в биологической эволюции

Живые организмы наряду с водой (кислородом и водородом) содержат внутри себя еще до 25 из 83 долгоживущих элементов таблицы Менделеева. При этом 14 из них содержатся в количествах, не превышающих 0,0001 от общей массы организма или еще меньше. Лидерами элементов, составляющих 99% массы живого, являются водород, кислород, углерод и азот, так как в живых организмах в основном присутствуют вода и органические соединения. Наряду с элементами «лидерами» есть элементы «аутсайдеры» [15]. К таким элементам-изгоям относятся, на-

пример, соединения фтора. Почему появились классы элементов-лидеров и элементов-изгоев?

Напрашивается простой, но неполный ответ: живое эволюционно формировалось из того, что было в большом количестве на нашей планете. Казалось бы, что, действительно, все лидеры – H, O, N и C – весьма распространенные химические элементы. Они имеют атомы наименьшего размера и приобретают стабильные электронные конфигурации после присоединения 1, 2, 3 или 4 электронов. Физико-химической основой важнейших соединений живой природы является углерод. Однако его ближайший сосед в таблице Менделеева, кремний, является намного более распространенным элементом, чем углерод. Он, так же как и углерод, имеет тенденцию к присоединению четырех электронов и образованию ковалентных связей. Таким образом, гипотеза об использовании химических элементов для биологической эволюции только по критерию их распространенности подтверждается лишь частично.

В свое время Дж. Уолд попытался объяснить выбор углерода стабильностью его связей [16]. Длина связей C-C между атомами равна 1,54Å, т.е. значительно меньше, чем длина связей в Si-Si (2,34Å), а энергия связей у углерода почти в 2 раза больше, чем у кремния. Для углерода энергия связей составляет 80–83 ккал/моль, а для кремния 42,2 ккал/моль. Конечно, появление длинных цепей биологических полимеров, таких как ДНК, РНК или белки, и их устойчивость стали преимуществом. Однако по показателю стабильности водород при присоединении его к углероду не должен был бы выиграть в конкуренции, например, со фтором. Энергия связи C-F 120 ккал/моль, энергия связи C-H меньше, т.е. 99 ккал/моль. Кроме того, длины связей F и H с углеродом соизмеримы (соответственно 1,39Å и 1,09Å). Молекулы перфторуглеродов почти такие же компактные, как молекулы углеводородов, но более жесткие [17].

Противоречия легко устраняются, если предположить, что сначала на нашей планете появилась вода с растворенными в ней окисями некоторых металлов. Этот раствор стал основным фильтром дальнейшего отбора и определил последующие этапы выбора химических элементов для синтеза живого и его эволюционного усложнения.

Например, цепи кремния Si-Si неустойчивы в присутствии H<sub>2</sub>O и чувствительны к молекулам малого размера, имеющим неподеленные пары электронов. Углеводородное соединение – метан (CH<sub>4</sub>), устойчив к воде и гидроокиси натрия, а кремневодородное соединение – силан (SiH<sub>4</sub>), напротив, вступает с ними в реакцию, образуя силикат натрия и газообразный водород (SiH<sub>4</sub>+2NaOH+H<sub>2</sub>O→Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>+4H<sub>2</sub>). Другими словами, соединения C и Si ведут себя по-разному в водном окружении.

Также отличается сродство к воде соединений углерода с водородом и со фтором, поскольку перфторуглеродные молекулы отличаются

особой стереохимией. Они покрыты «шубой» из атомов фтора, все связи которых ковалентно замыкаются на находящиеся внутри атомы углеродов. Такие перфторуглеродные молекулы сильно гидрофобны [17]. По-видимому, полная несмачиваемость водой стала причиной зачисления соединений фтора в класс «изгоев» в эволюции живого.

### 3. Вода – переносчик питательных веществ

Наконец, последний экскурс к истокам науки. В античной философии особое место занимает учение Эмпедокла (V век до н.э.). Для него *все сущее* состоит из элементов, которые могут двигаться относительно друг друга, соединяться и распадаться, пока не достигнут устойчивых сочетаний. При этом движущей силой являются противоположности, такие как сухость и влажность, тепло и холод [18, с. 148, 162, ч. II]. В этой связи напомним, что современная наука внутри живых организмов выделяет два способа доставки реагирующих веществ к месту их химических превращений. Это диффузия и конвекция. В первом случае основой движущей силы является при заданной температуре градиент концентраций веществ (закон Фика). Доставка осуществляется путем растекания вещества от места его максимальной концентрации. Этот процесс – медленный. Коэффициент диффузии в воде при атмосферном давлении и при температуре 20<sup>0</sup>С имеет порядок 10<sup>-9</sup> м<sup>2</sup>/с. Поэтому диффузионный метод доставки веществ оказывается эффективным только на малых расстояниях.

При конвекции основой движущей силы является температурный градиент, изменяющий плотность воды как носителя веществ. При этом скорость доставки и отвода продуктов реакций возрастает на несколько порядков. Даже небольшие градиенты температуры способны вызвать движение воды.

### 4. Вода – жидкость с необычной упаковкой молекул

Аномальные свойства воды по сравнению со свойствами ее гомологов связаны с молекулярным строением [8,9]. Поскольку жидкая вода при температуре 4<sup>0</sup>С плотнее, чем лед, то она должна иметь отличающуюся ото льда упаковку молекул. Казалось бы, исходя из строения, молекула Н<sub>2</sub>О может контактировать с четырьмя соседними молекулами, соединенными водородными связями (рис. 4а). *Водородная связь относится к числу слабых связей с энергией 3÷10 ккал/моль* (энергия ковалентной связи О↔Н на порядок больше и равна 109 ккал/моль). До сих пор остается неясным, какова в действительности упаковка молекул в воде.

О длинах связей Н↔О, О↔О и Н↔Н можно судить по картине дифракции нейтронов. Она дает три корреляционные функции для жидкой

воды:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  и  $g_{HH}(r)$ , где  $r$  – длина связи. Такие исследования проводились до 80-х годов прошлого века [9]. Они показали, что при  $25^{\circ}\text{C}$  расстояние между атомами кислорода в жидкой воде по первому максимуму в картине дифракции нейтронов в среднем равно  $2,85\text{\AA}$ , что на 6% больше, чем расстояние  $2,76\text{\AA}$  для льда формы I. Расчет методом Монте-Карло показал [19,20], что молекула воды в среднем содержит не 4, а 4,4 соседних молекулы для каждой отдельно взятой молекулы. Для льда имеет место четыре соседних молекулы [21].

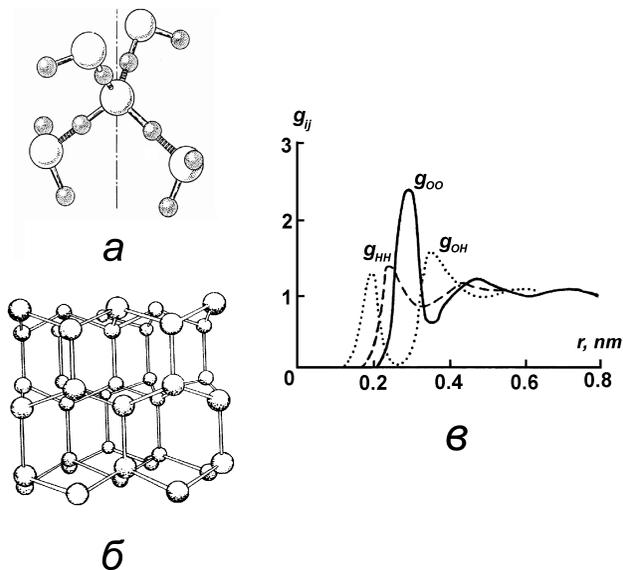


Рис. 4. Молекулярные структуры: **а** – расположение атомов в структуре воды; **б** – расположение атомов в структуре льда I; **в** – форма корреляционных функций  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  и  $g_{HH}(r)$ , полученных расчетным способом методом Монте-Карло [19,20] и подтвержденных экспериментально с помощью нейтронной дифракции

В функции  $g_{OH}(r)$ , как и в функции  $g_{HH}(r)$ , присутствуют три максимума:  $\sim 1,86$ ;  $\sim 3,2$  и  $\sim 5,5\text{\AA}$  для первой функции и  $\sim 2,2$ ;  $\sim 3,6$  и  $\sim 6,5\text{\AA}$  для второй функции (рис. 4). Первый наиболее характерный максимум соответствует для первой функции расстоянию между кислородом центральной молекулы и протоном  $\text{H}^+$  других четырех молекул, связанных с ней водородной связью. Последующие максимумы указывают на наличие дальнего действия между молекулами воды, которые уже не связаны водородными связями.

Реально при комнатной температуре 75÷80% молекул связаны с 4 молекулами воды, образуя кластеры в виде трехмерных сетей. Другая часть молекул находится в свободном, не связанном (точнее, слабо связанном) состоянии. Необходимо напомнить, что в кристаллических структурах, каким является лед, атомы колеблются в дискретных фиксированных состояниях. Структура воды менее регулярная, чем структура льда. Вода – это ледоподобные кластеры в окружении сравнительно свободных молекул воды. При этом не существует запрета на конфигурации комбинаций в кластерах. Такая ситуация похожа на ситуацию при образовании гелей. Среднее время существования водородных связей, а следовательно, и время жизни небольших кристаллоподобных кластеров при положительных температурах составляет небольшую величину, порядка  $10^{-12}$  с [22,23].

## 5. Особые свойства поверхности воды

Следует отметить большое поверхностное натяжение воды на границе «вода–воздух». Величина поверхностного натяжения зависит от свойств пограничных сред. Для чистой воды, находящейся в контакте с воздухом, насыщенным ее парами, величина поверхностного натяжения зависит от температуры (табл. 1). Измеренное поверхностное натяжение жидкой воды на границе с воздухом при 0<sup>0</sup>С равно 74,64 *дин/см*, а при 80<sup>0</sup>С равно 62,61 *дин/см*.

Таблица 1  
Зависимость от температуры поверхностного натяжения воды на границе «вода–воздух» в диапазоне от 5<sup>0</sup> до 30<sup>0</sup>С [11]

t <sup>0</sup> С	5	10	15	20	25	30
<i>дин/см</i>	74,92	74,22	73,49	72,75	71,97	71,18

Важно напомнить, что при растворении в воде какого-либо вещества поверхностное натяжение может заметно меняться. При этом величина этого изменения характеризует как растворенное вещество, так и его концентрацию в воде.

Например, если в воде растворить какое-либо поверхностно-активное вещество (такие вещества имеют неполярные группы), то это вещество стремится переместиться ближе к поверхности. Как правило, его плотность ниже плотности воды. Оно вытесняет молекулы воды с поверхности, что приводит к понижению поверхностного натяжения до некоторой постоянной при данной концентрации поверхностно-активного вещества величине. При повышении концентрации в конце концов наступает насыщение, при котором дальнейшее растворение невозможно. В этом

случае из-за своей слабой гидрофильности именно это вещество образует поверхностный слой и определяет поверхностное натяжение. Тенденция скопления молекул поверхностно-активного вещества на поверхности возрастает с увеличением размеров неполярных групп (например, с увеличением размеров длины цепей липидов или проксанолов). Описанное явление взаимодействия воды с поверхностно-активными веществами является важным при создании эмульсионных жидкостей различного назначения, основой которых является вода.

Если в воде растворить соли или кислоты, то образуется электролит. Взаимодействие, возникающее между диполями молекул воды и ионами электролита, приводит к тому, что ионы электролита втягиваются внутрь жидкости, а на поверхности оказывается практически чистая вода. Ее поверхностное натяжение при этом может даже возрасти из-за увеличения внутренних сил. Например, при растворении в  $100 \text{ см}^3$  воды 1 г безводной соли поверхностное натяжение воды увеличивается следующим образом: NaCl на +0,28; CaCl<sub>2</sub> на +0,29; KCl на +0,19 и КОН на +0,32. При этом растет и плотность воды – морская вода имеет плотность  $1,025 \text{ г/см}^3$ .

## 6. Испарение воды – основа ее самоперемешивания

Теплота испарения воды значительно выше, чем для неполярных жидкостей углеводородов или фторуглеродов. При  $25^{\circ}\text{C}$  энтальпия, требуемая для испарения одной молекулы воды, составляет около 20 ккал, а для, например, алифатического спирта с короткой цепью всего 7 ккал, а для чистого алифатического углеводорода 2 ккал. Таким образом, каждая молекула воды, покинувшая жидкую фазу и перешедшая в пар, приобретает в  $3\div 10$  раз больше энергии, чем молекулы спирта или углеводородов. Открытый водоем с водой – это всегда неравновесная система. В воде, как и в любой испаряющейся жидкости, в результате испарения происходит интегральное понижение температуры поверхностного слоя. Температурный рельеф водной поверхности более неравномерный в сравнении с быстро испаряющимися жидкостями. Поскольку он постоянно меняется крупными энергетическими квантами ( $20 \times N$  ккал, где N – число испарившихся молекул), величина этих квантов почти на порядок больше, чем у неполярных жидкостей. Вода стремится при обычных температурах вести себя так, как если бы она имела некоторую часть объема, состоящего из пустот [20,23].

Для оценки влияния того или иного макропараметра на подвижность любой жидкости, в том числе и воды, и на вид образующихся в ней структур обычно используют совокупность безразмерных показателей. Таких макропоказателей существует много. Ниже отметим четыре из них – это числа Рэлея, Марангони, Бонда и Прандтля.

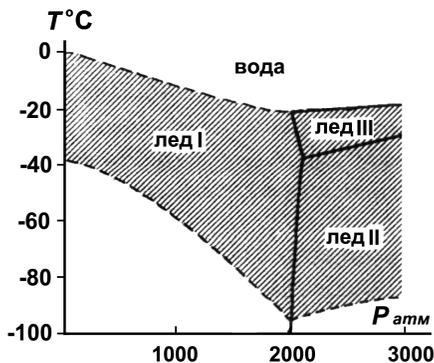


Рис. 5. Области существования жидкой переохлажденной воды. По абсцисс отложено давление в атмосферах, по оси ординат – температура в градусах Цельсия. Штриховкой отмечена зоны существования льда в разных вариантах упаковок молекул

## 7. Игра положительных и отрицательных сил в воде

**Число Рэлея** ( $Ra$ ) определяет конвекционную неустойчивость, вызываемую изменением плотности жидкости по глубине при изменении температуры:

$$Ra = \frac{(\rho_0 \alpha) g V}{\rho_1 \nu \kappa} \Delta T, \quad (1)$$

где  $\rho_0$  – начальная плотность воды (при температуре  $T_1$ ),  $\rho_1$  – конечная ее плотность (при температуре  $T_2$ ),  $\alpha$  – изобарический коэффициент теплового расширения,  $g$  – ускорение свободного падения тела,  $\nu$  – кинематический коэффициент вязкости,  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности,  $\Delta T = (T_2 - T_1)$  – разность температур,  $V$  – выделенный единичный объем жидкости.

Механизм появления конвекции очевиден: в слоях, где нагрев больше, происходит расширение жидкости и, как следствие, появляются силы подъема – силы Архимеда. Чтобы нарушилось равновесие, и возникла конвекция, сила подъема ( $\rho_0 \alpha g V \Delta T$ ) должна превзойти силу диссипации нагрева ( $\rho_1 \nu \kappa$ ).

**Число Марангони** ( $Ma$ ) характеризует поверхностную неустойчивость жидкости, вызываемую зависимостью коэффициента поверхностного натяжения от температуры. Поскольку температура поверхности изменяется при испарения жидкости, то локальные изменения поверхностного натяжения жидкости в тех местах, где нагрев больше (табл. 1), приводят к

### 3. Проблемы регуляции в живых и предбиологических системах

перемещению поверхностных слоев жидкости от нагретой к холодной зоне:

$$Ma = \frac{\Delta\sigma}{\rho\nu\kappa} r, \quad (2),$$

где  $\Delta\sigma$  – изменение коэффициента поверхностного натяжения вдоль поверхности жидкости,  $r$  – радиус ячейки, возникающей на поверхности,  $\rho$  – плотность,  $\nu$  – кинематический коэффициент вязкости,  $\kappa$  – коэффициент температуропроводности. Чтобы поверхностное равновесие нарушилось, приращение силы поверхностного натяжения ( $\Delta\sigma$ ) должно превысить силы диссипации ( $\rho\nu\kappa$ ).

**Число Бонда** ( $Bo$ ) характеризует отношение давления гравитационных сил, стремящихся расплющить конвекционную ячейку, возникающую в результате конвекции жидкости, к силам давления, определяемым поверхностным натяжением и удерживающим форму ячейки:

$$Bo = \frac{g}{\sigma} (\rho - \rho_v) \cdot d^2, \quad (3),$$

где  $g$  – ускорение свободного падения тела,  $d$  – диаметр ячейки воды,  $\rho$  – плотность воды,  $\rho_v$  – плотность пара,  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения. Чтобы ячейка расплющилась и исчезла, необходимо, чтобы сила внешнего давления на нее [ $g(\rho - \rho_v) d^3$ ] превысила силу внутреннего давления ( $\sigma d$ ).

Помимо гравитационного давления на поверхность воды оказывает давление также пар, поднимающийся с ее поверхности (табл. 2).

Таблица 2  
Зависимость давления паров воды от температуры [11]

t <sup>0</sup> C	0	10	20	30	40	60	80	100
мм рт. столба	4,58	9,2	17,5	31,8	55,3	149,4	355	760

Из условия равенства химических потенциалов в смежных фазах (вода/воздух+пар), находящихся в состоянии термодинамического равновесия, можно получить выражение для отношения давления над выпуклой ( $P_r$ ) и плоской поверхностями жидкости ( $P_o$ ). Этот результат был получен Кельвином (У. Томсон) еще в 1871 году. Его выражение имело вид:  $P_r/P_o = \exp(2\sigma\nu/rRT)$ , где  $\sigma$  – межфазное поверхностное натяжение вода/воздух+пар,  $r$  – радиус средней кривизны поверхности раздела фаз,  $\nu$  – молярный объем жидкости,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура. Разложив экспоненту в ряд и учтя, что отношение плотностей воздуха с паром и воды ( $\rho_o/\rho$ ) равно отношению числа молекул в

единице их объема, можно записать выражение  $(P_0 v / RT) = (\rho_0 / \rho)$  (4) и привести его к выражению

$$\delta P = (P_r - P_0) = (2\sigma/r) (\rho_0 / \rho), \quad (5)$$

где  $r$  – радиус кривизны гребня на поверхности,  $\rho_0$  и  $\rho$  – соответственно плотность воздух+пар и плотность воды. Это выражение устанавливает связь между давлением пара вблизи выпуклой ( $P_r$ ) и плоской поверхности ( $P_0$ ). В согласии с этим выражением, *давление пара над выпуклой поверхностью воды всегда больше, чем над плоской поверхностью*. Поэтому вода с гребня будет устремляться вниз не только под действием силы тяжести, но под дополнительным давлением  $\delta P$ , связанным с давлением пара.

**Число Прандтля** ( $Pr$ ) характеризует отношение периода неустойчивости колеблющегося поверхностного слоя жидкости к периоду ее конвекционной неустойчивости:

$$Pr = \frac{\mu C}{\lambda} = \frac{\nu}{\kappa}, \quad (6)$$

где  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости,  $C$  – удельная теплоемкость среды при постоянном давлении,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $\nu$  – кинематический коэффициент вязкости,  $\nu = \mu / \rho$ , где  $\rho$  – плотность;  $\kappa$  – коэффициент температуропроводности.

Физический смысл этого показателя можно пояснить следующим примером. Период колеблющегося поверхностного слоя жидкости по порядку величины совпадает со временем диффузии тепла  $h^2/\kappa$ , здесь  $h$  – вертикальный размер слоя, т.е. толщина слоя жидкости. Одновременно имеет место и низкочастотная конвекционная неустойчивость, приводящая к перестройке структуры в целом. Ее период –  $h^2/\nu$ . Для жидкостей с разной температуропроводностью и вязкостью эти величины будут отличаться. Для сравнения, например, вязкость воды на несколько порядков меньше, чем масел (для сравнения кинематическая вязкость  $\nu_{\text{воды}} = 1 \text{ см}^2/\text{с}$ , а для силиконового масла  $\nu = 9000 \text{ см}^2/\text{с}$ ), поэтому запуск низкочастотных конвекционных процессов в воде по сравнению с маслом требует меньших температурных перепадов от слоя к слою. У масел вязкость сильно зависит от температуры. Для воды число Прандтля изменяется в диапазоне от  $0^0$  до  $100^0\text{C}$  приблизительно в 8 раз ( $Pr = 13,5$  при температуре  $0^0\text{C}$ , а при  $100^0\text{C}$  будет  $Pr = 1,75$ ), а у масел значительно больше – в 20 раз, например, у трансформаторного масла в этом же диапазоне это число изменяется от 43,9 до 866. У жидких металлов число  $Pr \ll 1$  и его зависимость от температуры слабая (например, для щелочного металла – натрия при изменении температуры от  $100^0\text{C}$  до  $700^0\text{C}$  число  $Pr$  изменяется от 0,0115 до 0,0039, т.е. всего в 3 раза). В масле при относительно небольших перепадах температур преобладают неустойчивость на поверхности, в метал-

лах – низкочастотная конвекционная неустойчивость по объему, в воде имеют место и та, и другая неустойчивость. Из этих четырех безразмерных показателей для описания подвижности воды наиболее часто употребляются три:  $Ra$ ,  $Pr$  и  $Ma$ .

## 8. Макроструктуры, наблюдаемые в воде: от беспорядка к упорядоченности

Основные усилия физиков в последние десятилетия были направлены на то, чтобы с помощью приведенных выше численных показателей описать с общих позиций все разнообразие структур, возникающих в отличающихся друг от друга жидкостях. Несколько лет назад в УФН был опубликован обзор на эту тему [23].

Как показывает теория, рост числа Прандтля коррелирует с увеличением числа Рэлея [24–33]. Если число Рэлея превышает критическое, то появляется неустойчивость – возникают две моды: продольная и поперечная. Первая соответствует появлению бегущей волны воды вдоль оси сосуда (конвекция); вторая – поперечным колебаниям поверхности в плоскостях, перпендикулярных оси. В результате интерференции на поверхности воды появляется изрезанная структура.

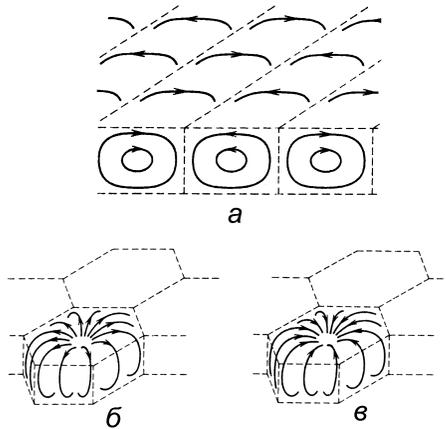


Рис. 6. Примеры схем классических конвективных ячеек, возникающих на поверхности жидкости: **а** – двумерные валы, **б** – гексагональные ячейки l-типа, **в** – гексагональные ячейки g-типа

На рис. 6 приведены схемы классических конвективных структур. На рис. 7 показана диаграмма режимов конвекции как функция чисел Рэ-

ля (Ra) и Прандтля (Pr). Она суммирует экспериментальные данные ряда авторов [30–33]. Ниже линии I ( $Ra=Ra_{кр}$ ) располагается область устойчивого состояния жидкости, а выше – область стационарной валиковой конвекции. Кривая II – это порог, выше которого поперечно-валиковая неустойчивость переходит к двухмодовой конвекции. Расщепление кривой III на две ветви связано с тем, что форма структур начинает сильно зависеть от предыстории (случайно возникших неоднородностей). Неоднородности могут порождать колебания отдельных объемов жидкости (кривая III а). Если неоднородности пытаться убрать, то стационарная картина возникает при больших значениях Ra (ветвь III б). Кривая IV соответствует появлению высших гармоник в спектре колебаний и изменению теплового потока. Над кривой V находится область полностью турбулентной конвекции [23].

Однако в воде набор конвективных структур оказывается богаче, чем представленный на рис. 6 и диаграмме рис. 7. В ней встречаются не только ячейки и валы, но, как будет показано ниже, могут возникать протурбанцы и спиральные вихри.

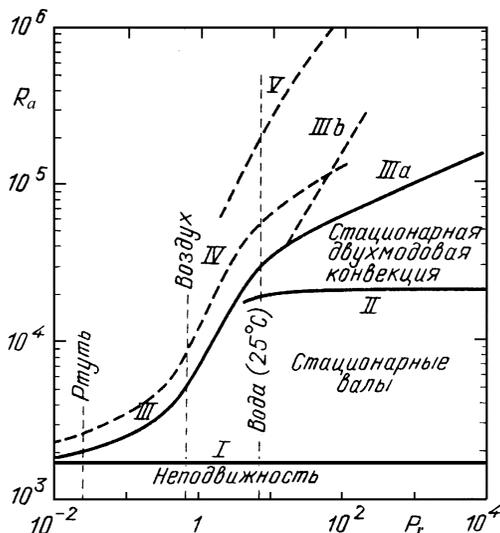


Рис. 7. Диаграмма режимов конвекции в осях число Рэлея (Ra) и число Прандтля (Pr) (пояснения в тексте) [23]

При испарении воды с поверхности движущая сила вертикальной конвекции в основном сосредоточена в средних слоях воды, где ее температура максимальна. Однако запускающий движение механизм находится

на поверхности жидкости и связан с изменениями ее температуры, возникающими в результате испарения воды. Интегральная температура поверхности за счет испарения жидкости ниже, чем внутренних слоев. Любопытно заметить, что наличие вертикального температурного градиента – это необходимое, но недостаточное условие крупномасштабной конвекции. Существенную роль здесь играет величина этого градиента. Чтобы появилась подъемная сила Архимеда и началось вертикальное движение, необходимо выполнение следующего условия: *температурные изменения на поверхности не должны успевать диссипировать за счет теплопроводности, не вызвав вертикального перемещения жидкости*. Таким образом, возникают два характеристических времени:  $\tau_n$  – время перемещения и  $\tau_r$  – время тепловой релаксации. Первое обратно пропорционально коэффициенту изобарического теплового расширения, а второе – обратно пропорционально теплопроводности (теплопроводности) жидкости. Условие движения, когда  $\tau_r > \tau_n$ . Этот факт, по-видимому, был известен Рэлею [34,35].

Структуры, порождаемые конвекцией воды, изучалась многими исследователями [36-38]. В силу нелинейной зависимости свойств воды от температуры высказывалась гипотеза, что процесс образования макроструктур в воде при ее конвекции являются хорошей иллюстрацией механизмов самоорганизации при переходах «хаос↔порядок», происходящих при изменении температуры среды. Суть этой гипотезы состоит в том, что кооперативность движения и изменения ориентации молекул на микромасштабах  $10^{-10}$  м (действие молекулярных сил) приводит к образованию структур на макромасштабах  $10^{-3}$  м – размер ячеек. Такая ячейка содержит десятки тысяч молекул, действующих когерентно.

Напомним, что ячеистые структуры (ячейки Бенара) – это наиболее яркий пример самоорганизации. Об этом часто писали классики синергетических подходов к описанию нелинейных процессов, например, Г.Хакен [39].

## 9. Ячеистые структуры – похожесть не есть тождественность

Аналогии (или свойства масштабного подобия – scaling) иногда позволяют выявить некоторые общие свойства. Однако следует особо отметить, что похожесть структур не может служить доказательством общности механизмов их возникновения. Например, на рис.8 показаны три типа ячеистых структур, появляющихся в жидких средах: ячейки Бенара, образующиеся в воде или масле, подогреваемом снизу (рис.8а) [40, 41]; ячейки, образующиеся в воде при химической реакции Белоусова–Жаботинского (окисление аналогов малоновой кислоты броматом в тонком слое воды при использовании в качестве катализатора металла переменной ва-

лентности) (рис. 8б) [42–44] и, наконец, ячеистые структуры, создаваемые в воде за счет биоконвекции движущимися одноклеточными инфузориями – тетрахименами (рис. 7в) [45]. Поясним механизмы возникновения ячеек. В каждом из этих трех случаев они разные, хотя и имеют похожую геометрическую структуру.

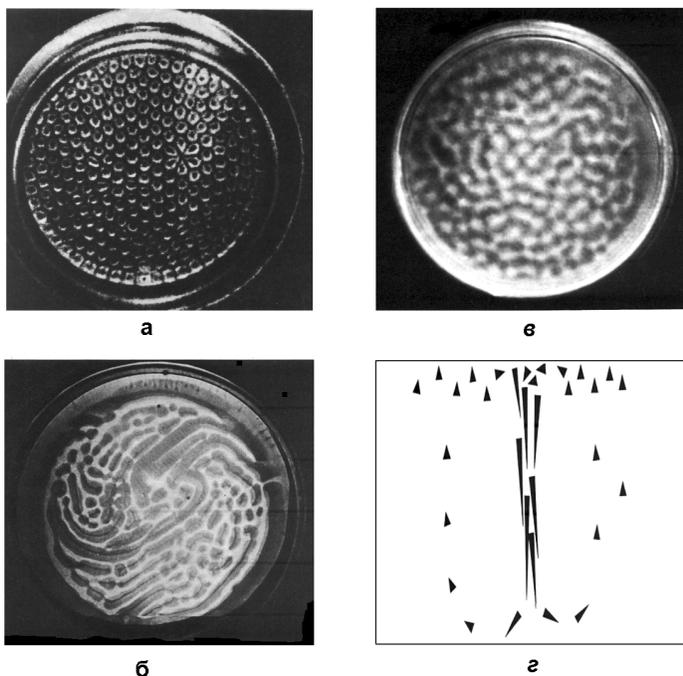


Рис. 8. Ячеистые структуры в жидких средах: **а** – классические ячейки Бенара, образующиеся в масле, подогреваемом снизу; **б** – ячейки, образующиеся при химической реакции Белоусова–Жаботинского; **в** – ячеистые структуры, создаваемые в воде движущимися инфузориями – тетрахименами; **г** – схема фрагмента биоконвекции тетрахимен в вертикальном направлении сосуда в одной ячейке. В центре длинными стрелками показан сток популяции тетрахимен с большой скоростью сверху вниз, а по бокам они вновь медленно поднимаются к поверхности воды, затем вновь быстро погружаются и т.д.

**Ячейки Бенара.** Напомним, что в ставшей классической работе Бенара [40] наблюдались ячейки (позднее названные его именем), которые возникали в подогреваемом жидком жире кашалота (температура плавления жира  $\approx 46^{\circ}\text{C}$ ). Эта работа относится к концу XIX века. Жир был налит тонким слоем на металлический горизонтальный лист, который подогре-

вался снизу. Конвективное движение возникало за счет температурного градиента между подогреваемым снизу слоем и верхним свободным слоем испарения. Механизм возникновения таких ячеистых структур стал известен позднее. Он связан с одновременным изменением в процессе нагрева чисел Рэлея, Марангони и Прандтля.

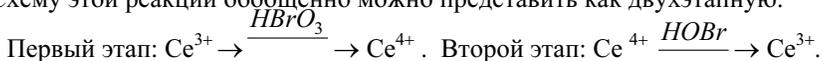
Поясним механизм возникновения ячеек. Структура ячеек формировалась в тонком горизонтальном слое. Придонный слой жира в силу нагрева имеет высокую энергию, поверхностный слой – низкую. В зоне, где разность температур выше, скорость подъема жидкости выше. Чем выше скорость, тем острее фронт поднимающейся волны, что приводит в свою очередь к замедлению ее распространения [46]. При замедлении начинается обратный процесс – происходит увеличение ширины каждого отдельного конвективного течения, что приводит к падению в нем давления и новому обострению фронта поднимающейся волны. Эти конкурентные процессы с обратной связью устанавливают динамическое равновесие между зонами действия каждой из конвективных восходящих волн. В результате при взгляде на сосуд сверху можно видеть ячеистую структуру. Если нагрев дна сосуда равномерный, то устанавливается ячеистая структура правильной формы (рис. 8а).

Хотя такая структура поддерживается за счет вертикальных перемещений жидкости, она возникает не только за счет конвекции Рэлея. В этом процессе «тонкий слой» является ключевым понятием [41]. На это впервые обратил внимание Марангони (P. Marangoni). Он наблюдал, что при окрашивании достаточно горячей поверхности в слое жидкой краски возникают ячейки. Они не перестают появляться, если окрашиваемый лист поставить вертикально. В таком его расположении силы Архимеда возникать не должны. Такие ячейки на вертикальных листах стали называть ячейками Марангони. Чтобы объяснить это явление, следует учесть изменение поверхностного натяжения жидкости  $\sigma$  при изменении температуры. Обозначим  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  соответственно коэффициенты поверхностного натяжения холодной жидкости (соприкасающейся с воздухом) и горячей жидкости (соприкасающейся с горячим листом).  $\sigma_1 > \sigma_2$ . Таким образом, на любой всплывающий микрообъем жидкости будет действовать сила, пропорциональная  $\Delta\sigma = (\sigma_1 - \sigma_2)$ . Она направлена от горячего к холодному слою жидкости. Всплывающий горячий микрообъем жидкости вызывает растекание жидкости. В силу неразрывности жидкость тянет за собой новые порции горячей жидкости из глубины. Такой эффект стали называть термокапиллярным эффектом. Термокапиллярные силы, пропорциональные  $\Delta\sigma$ , являются существенной дополнительной причиной образования ячеек. Это явление характеризуется числом Марангони (2). При  $Ma > 1$  появляются ячейки даже на горячих вертикальных поверхностях. В экспериментах Бенара расплавленный жир поднимался в центре каждой ячейки

вертикально, т.е. перпендикулярно поверхности нагретого листа, и опускался по краям ячейки (поскольку вязкость жидкости растёт с уменьшением температуры).

Чтобы увидеть и измерить эти ячейки, Бенар использовал частички ликоподия размером 20 мкм. Ему, таким образом, удалось не только зарегистрировать направление потоков в ячейках диаметром порядка 1 мм, но и зарегистрировать величину максимального прогиба свободной поверхности жидкости, что составило величину порядка 0,5 мкм.

**Ячейки Белоусова–Жаботинского.** Однако ячеистые структуры на поверхности жидкости могут возникать совсем по другому механизму, создающему колебания на ее поверхности. На рис. 8б ячеистые структуры возникают по причине автоволновых процессов, развивающихся в колебательной химической реакции в тонком слое [42–44, 46]. Состав реакционной смеси следующий (он был описан Б.П.Белоусовым в середине 50-х годов прошлого века): лимонная кислота – 2,00 г, сульфат церия – 0,16 г, бромат калия – 0,2 г, серная кислота (1:3) – 2 мл, вода до общего объема 10 мл. Церий (металл переменной валентности) играет роль «маятника». Он появляется то в окисленной, то в восстановленной форме. Церий можно заменить железом, так как оно также имеет переменную валентность. Схему этой реакции обобщенно можно представить как двухэтапную.



На первом этапе бромат ( $\text{HBrO}_3$ ) окисляет ионы церия  $\text{Ce}^{3+}$  до  $\text{Ce}^{4+}$ , а сам превращается в гипобромит. На втором этапе гипобромит теряет электрон, окисляя лимонную кислоту (ЛК), а бром восстанавливает  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$ , давая бромид-ион, способный тормозить реакцию катионов церия с броматом. Попеременное изменение степени окисления церия проявляется в периодическом изменении окраски раствора. Если эта реакция идет в тонком слое раствора, то за счет ухудшения перемешивания каждый малый объем жидкости можно рассматривать как элемент плоской активной среды, по которой прокатываются волны окисления↔восстановления церия. В реакции за одно прохождение волны окисляется приблизительно 0,01 субстрата, и волна окисления может пробежать около 100 раз. Окисленный и восстановленный металл имеет разную окраску, таким образом, вся поверхность воды будет покрыта ячейками, у которых границы будут иметь окраску, соответствующую окисленным ионам металла (рис. 8б). Следует заметить, что форма этих ячеек связана не только с самой химической реакцией, но также отражает поверхностную ячеистую структуру самой воды, связанную с изменением ее поверхностного натяжения.

**Ячейки биоконвекции.** Удивителен механизм появления ячеистых структур в воде, представленный на рис. 8в. Он связан с конвекцией

не самой жидкости, а конвекцией микроорганизмов – инфузорий тетрахи- мен, плавающих в ней. Как в свое время показали наши исследования [45], высокоэнергетическое состояние соответствует верхнему слою водоема, богатому кислородом, низкое – придонному слою (эта ситуация обратная по сравнению с формированием ячеек в экспериментах Бенара). Тетрахи- мены в силу таксиса устремляются вверх за кислородом, который необхо- дим им для окислительных процессов в организме. Поглотив кислород, они быстро опускаются на дно водоема (рис. 8г), выбрасывают окислен- ные метаболиты и вновь устремляются за кислородом. Ячеистая структура здесь поддерживается не за счет конвекции воды, а за счет вертикальной биоконвекции – перемещения самих тетрахи- мен.

Несмотря на то что механизмы появления ячеек в описанных слу- чаях разные, тем не менее можно выявить нечто общее. Для образования ячеистой структуры необходимо одновременное выполнение двух усло- вий. Во-первых, наличие градиента, т.е. двух разделенных в пространстве областей – высокоэнергетической и низкоэнергетической. Они обеспечи- вают колебательное движение (вверх-вниз) и задают вектор его направле- ния. Во-вторых, необходимы нелинейные взаимодействия между модами, возникающими в процессе колебательного движения. В результате конку- ренции «выживает» и стабилизируется одна пространственно-временная мода, которая проявляется в виде устойчивой ячеистой структуры [23, 46].

Следует отметить, что Рэлея в своих работах [34,35] рассматривал температурную неустойчивость жидкости, порождаемую ее расширением при нагреве и, как следствие, возникновение архимедовой подъемной си- лы. Это необходимое, но не достаточное условие, чтобы объяснить воз- никновение ячеек (это первое из указанных выше условий). Бенар также рассматривал конвекцию вдали от равновесия, но наблюдал явление, в ко- тором заметную роль играла неустойчивость жидкости, порождаемая тем- пературной зависимостью коэффициента поверхностного натяжения и вязкости (это второе указанное выше условие) [40]. Различие рэлеевской и бенаровской неустойчивости создает два разных течения: вертикальное (по Рэлею) и горизонтальное на поверхности (по Бенару). В условиях не- значительных температурных градиентов нелинейная композиция этих двух течений разных масштабов приводит к разнообразию тепловых мак- роструктур, которые возникают на поверхности жидкости, но при естест- венном испарении (без искусственного нагрева) плохо заметны невоору- женным глазом. С помощью тепловизора удастся увидеть эти ячейки.

На рис. 9 показаны ячейки в воде, зарегистрированные с помощью ИК-техники, а также температурные профили в различных направлениях объема воды. Температурные градиенты хорошо видны на температурных профилях. Они приводят к возникновению ячеистой структуры воды.

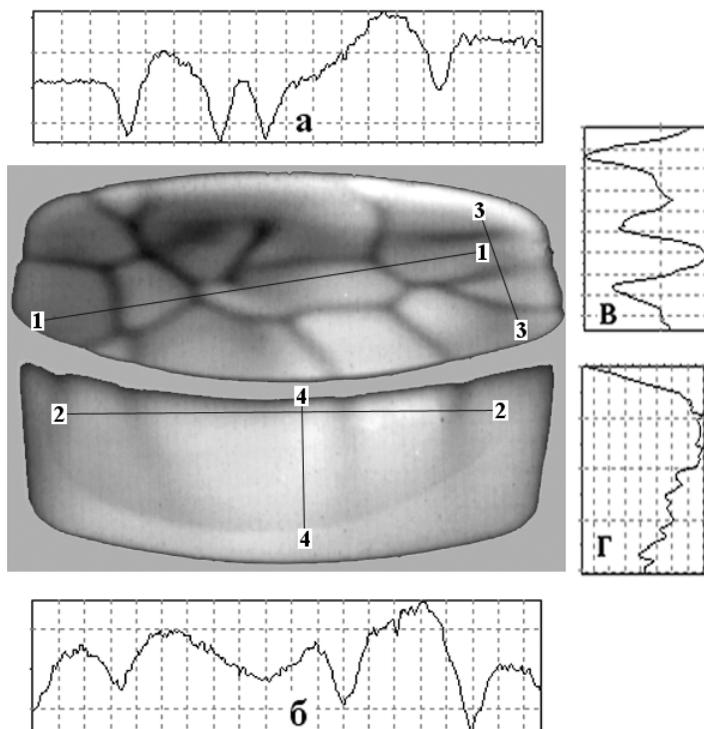


Рис. 9. Ячейки в воде, наблюдаемые в ИК-диапазоне 8–12 мкм в сосуде диаметром 17 см, а также температурные профили по выделенным направлениям. На рис. а, б, в, г приведены температурные профили соответственно по линиям 1–1, 2–2, 3–3, 4–4. На всех четырех профилях температурный масштаб одинаковый, величина его на оси ординат между штриховыми уровнями соответствует 1°С

## 10. Как наблюдали макроструктуры в воде

Попытки экспериментального наблюдения и математического описания процессов возникновения макроструктур в жидкостях предпринимались давно. За последние сто лет были построены десятки математических моделей подобных структур, возникающих при конвекции. Мы не будем здесь излагать их, а отошлем читателей к обзорам [23, 47].

Кроме того, существовала экспериментальная проблема прямой регистрации в воде возникающих конвективных течений и порождаемых ими макроструктур. По-видимому, впервые на возникновение конвективных структур в горизонтальном слое воды обратил внимание Джеймс Томсон (James Thomson) в 1888 году. Он наблюдал без всяких приборов

сотообразные структуры в сосуде с мыльной водой. Однако измерение формы возникающих структур было затруднительно, так как не существовало методов регистрации.

Позднее для экспериментальных наблюдений за процессом возникновения подвижных структур в жидкостях стали использовать различные модификации оптических методов. До недавнего времени наиболее распространенным способом визуализации был так называемый *теневого метод* [23]. Он основан на температурной зависимости коэффициента преломления света. Холодные нисходящие потоки фокусируют свет и в проекции на экран выглядят светлыми, а теплые восходящие течения рассеивают свет и выглядят темными. Однако теневой метод имел сравнительно низкую разрешающую способность. Применялись для визуализации и специальные добавки (пудры или красители). Напомним, что еще в работе Бенара [40] для визуализации паттернов использовались частички ликоподия.

Позднее для целей регистрации движения потоков жидкости и формирования паттернов стали использовать доплеровский эффект на основе лазерного облучения образца [48] и оптическую интерферометрию [49]. Эти методы весьма точные, но, к сожалению, инвазивные. Они в процессе измерения нагревают объект измерения. Во второй половине XX века появились матричные тепловизоры с высокой чувствительностью к инфракрасному излучению. Они сегодня используются довольно широко для наблюдения различных физических эффектов [50,51]. Температурная чувствительность современных тепловизоров составляет  $0,02^{\circ}\text{C} \div 0,04^{\circ}\text{C}$  при пространственном разрешении до  $20 \div 40$  мкм. В процессе измерения они не воздействуют на жидкость.

## 11. Ячеистые структуры – интересны, а спиральные структуры – удивительны

Наряду с ячейками и валами в жидкостях при определенных условиях могут возникать спиральные структуры и структуры типа мишеней (ведущие центры). Их можно наблюдать на тонком слое воды в колебательной реакции Белоусова–Жаботинского. Механизм их возникновения известен [42–44]. Однако при конвекции Релея–Бенара–Марангони более 10 лет назад подобные структуры были обнаружены и в жидкости. Авторы работы [52] наблюдали их в жидкой фторированной сере  $\text{SF}_6$  при ее плотности  $\rho_{\text{кф}}=0,73$  г/см<sup>3</sup>, при температуре  $T = 45,7^{\circ}\text{C}$  и давлении  $P=37,8$  бар в сосуде диаметром 102 см и глубиной 19 см. При числах  $\text{Pr} < 3,5$  наблюдались спиральные структуры, а при числах  $\text{Pr} > 3,5$ , вплоть до  $\text{Pr} = 30$ , наблюдались структуры типа ведущих центров (рис. 10 а,б).

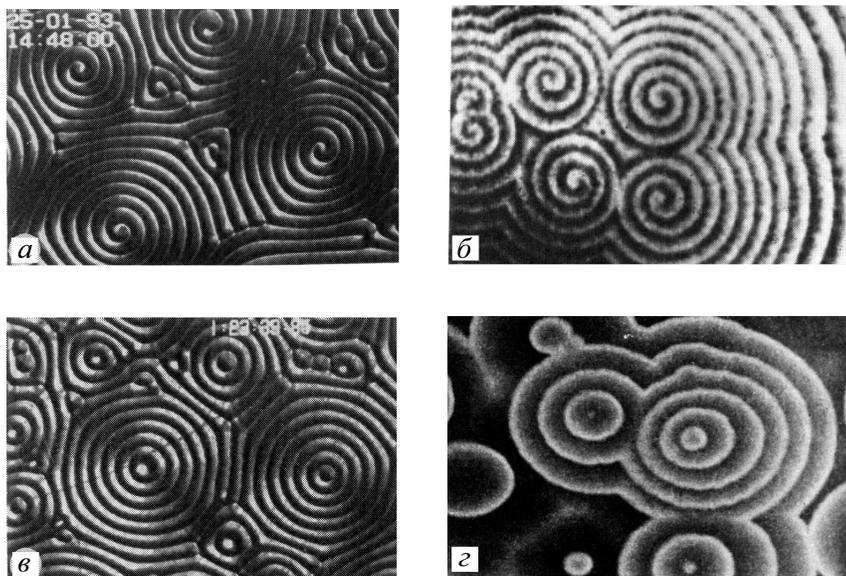


Рис. 10. Два вида похожих конвективных структур: **а** – спиральные волны в жидкой фторированной сере  $SF_6$  (слева) [52] и спиральные волны (**б**) в реакции Белоусова–Жаботинского (справа) [44]; **в** – круговые структуры типа мишеней в жидкой фторированной сере  $SF_6$  (слева) [52] и такие же структуры (**г**) в реакции Белоусова–Жаботинского (справа) [44]

В воде, насколько нам известно, такие структуры не наблюдались. Неожиданно для себя, исследуя остывание воды в прямоугольном пластмассовом резервуаре размером  $35 \times 24$  см и глубиной 2,5 см, мы их обнаружили. Они возникали при атмосферном давлении в диапазоне температур от  $36,6^{\circ}C$  до  $34,8^{\circ}C$ . Температура в комнате была  $21,5^{\circ}C$ . Наличие этих структур можно было наблюдать в течение 3 минут. На рис. 11 показана фильмограмма этого процесса, заснятая в ИК-диапазоне (8–12 мкм). Далее по мере остывания воды спиральные структуры вихрей постепенно распались на отдельные ячейки, и, когда в течение 9 минут температура воды опускалась до  $29^{\circ}C$ , структура воды становилась ячеистой без спиральных вихрей. Дальнейшее изменение этих ячеистых структур происходило медленно. Если вода в среднем имела температуру, равную температуре окружающей среды, то тем не менее из-за испарения внутренней стационарности она достигает лишь в том случае, если ее покрыть пленкой (прекратить испарение). Тогда все структуры исчезают.

Известно, что вид структур зависит не только от физических свойств жидкости и места нагрева, но от формы резервуара и глубины

### 3. Проблемы регуляции в живых и предбиологических системах

слоя жидкости [53]. На рис. 12 приведена фильмограмма структур, возникающих в воде при ее остывании, но, в отличие от рис. 11, вода налита в круглый сосуд диаметром 17 см. Остальные параметры – такие же, как на рис. 11. В круглом сосуде спиральных макровихрей не наблюдается, но при тех же температурах имеют место многочисленные микровихри-воронки. На рис. 12 они видны в виде темных точек. По мере остывания воды микровихри-воронки постепенно исчезают, а вся структура распадается на отдельные ячейки неправильной формы. На рис. 13 показано приблизительное строение вихрей, возникающих в воде.

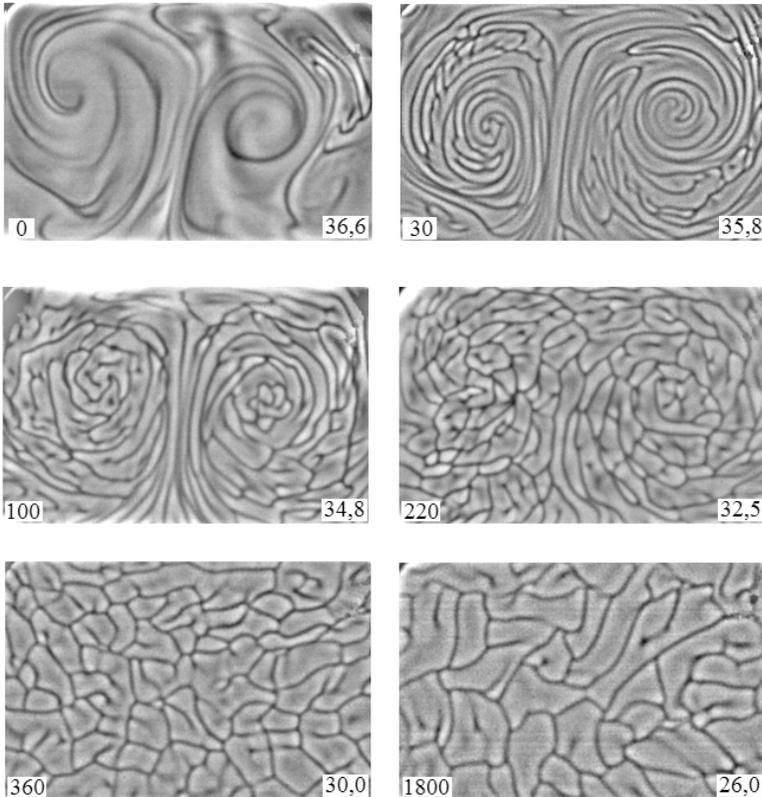


Рис. 11. Фильмограмма структур, наблюдаемых в ИК-диапазоне 8–12 мкм в переходном процессе при остывании воды в прямоугольном резервуаре размером 35×24×2 см. Диапазон температур от 36<sup>0</sup>С до 26<sup>0</sup>С. В левом нижнем углу каждого кадра указано время в секундах, в правом нижнем углу – температура воды в градусах Цельсия. Температура в комнате 21,5<sup>0</sup>С

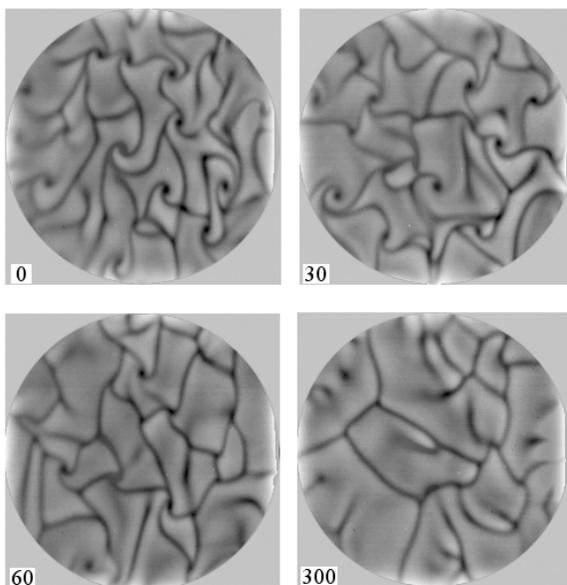


Рис. 12. Фильмограмма структур, наблюдаемых в ИК-диапазоне 8–12 мкм в переходном процессе при остывании воды в круглом резервуаре диаметром 17 см. Диапазон температур от 40<sup>0</sup>С до 20<sup>0</sup>С. В левом нижнем углу показано время в секундах. Температура в комнате 21,5<sup>0</sup>С

## 12. Критический слой воды

Образование структур в воде зависит от глубины слоя жидкости. Эту зависимость легко выяснить с помощью простого эксперимента (рис. 14). Период колеблющегося поверхностного слоя и низкочастотная вертикальная конвекция пропорциональны  $h^2$ , где  $h$  – глубина слоя жидкости (см. пояснение к выражению б). При наклоненном сосуде, там, где  $h < h_{кр}$ , ячейки Рэля–Бенара–Марангони исчезают.

## 13. Макроструктуры в воде и их роль в жизни бегающих по ее поверхности насекомых

Заметим, что экологическая роль конвекции в воде, особенно в «стоячей» воде озер и болот, очевидна. Локальный дневной нагрев и суточные колебания температуры поверхности воды, вызывающие конвекцию, способствуют поддержанию жизни в водоеме, растворению в его воде газов воздуха, его самоочищению. Интерес также представляет влияние подвижных структур на коммуникацию и перемещение живых существ,

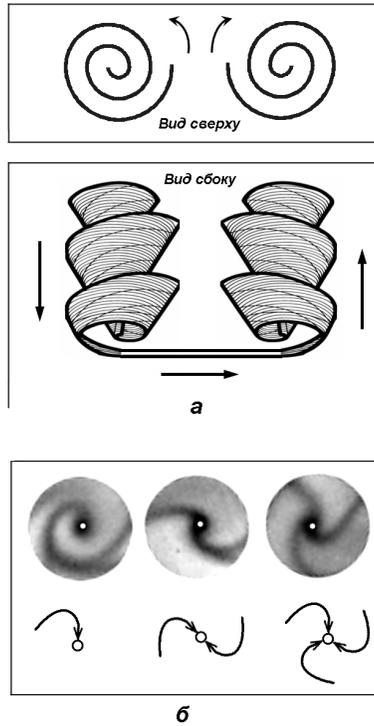


Рис. 13. Схемы организации: **а** – макровихрей, образующихся в воде в прямоугольном сосуде (соответствующем первому и второму кадрам на рис. 11); **б** – микровихрей, образующихся в воде в круглом сосуде (соответствующем первому и второму кадрам на рис. 12)

обитающих на поверхности водоемов. Такие существа чаще всего общаются путем вибрации ног, создавая поверхностные волны. На общение насекомых не влияют конвекция воды в структурах, т.к. она происходит медленно (частоты изменения конвективных структур в установившемся режиме не превышают  $10^{-3} \div 10^{-4}$  Гц). Частоты общения насекомых, например водомерок, лежат в диапазоне волн более высоких частот вибраций 20÷30 Гц [54-56]. Однако на подвижность некоторых мелких живых существ, перемещающихся по поверхности воды, возникновение потоков, формирующих ячейки, по-видимому, может оказывать влияние.

Диапазон размеров живых существ, бегающих по поверхности воды, чрезвычайно велик и составляет несколько порядков. От сравнительно крупной тропической рептилии *Basiliscus* до мелких водных клопов *Gerris* (рис. 15).

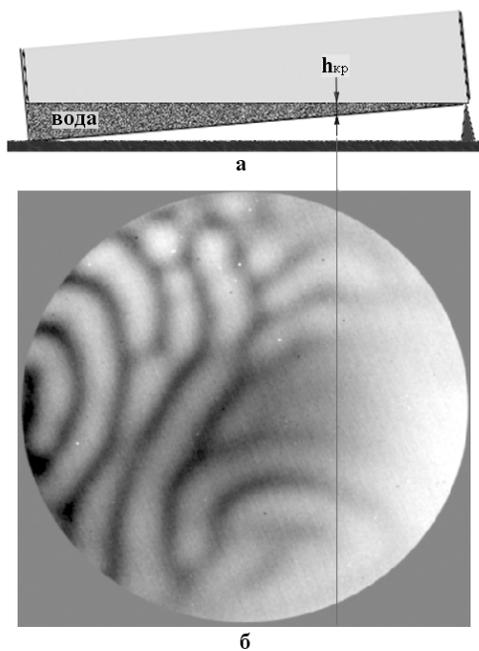


Рис. 14. Структуры, образующиеся в наклоненном сосуде: **а** – изменение толщины  $h$  в наклоненном сосуде,  $h_{кр}$  – критическая толщина слоя, при достижении которой прекращается формирование структуры. Диаметр сосуда 17 см. В левом углу глубина слоя воды соответствует 10 см,  $h_{кр}=0,2$  мм; **б** – форма образующихся структур

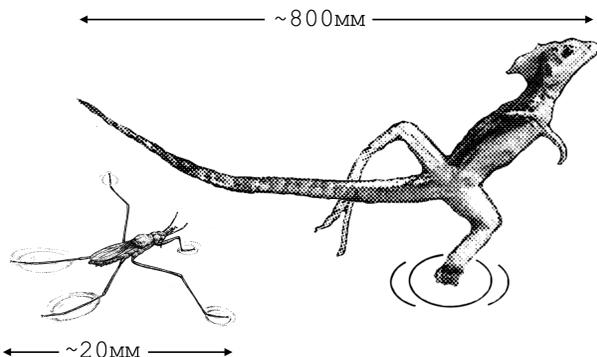


Рис. 15. Ящерица Василиск (*Basiliscus*) (справа) и пресноводная водомерка (*Gerris remigis*) (слева). Стрелками показаны приблизительные размеры этих живых организмов, перемещающихся по поверхности воды

Хотя площадь опоры этих организмов на поверхности небольшая, а удельный вес больше, чем удельный вес воды, но они не тонут. Ящерица *Basiliscus* при весе порядка 100 г и длине до 20 см способна, перемещаясь по поверхности воды, развивать скорость до 12 км/ч. При интенсивном движении, т.е. при резких ударах ног по воде (поскольку вода несжимаема), ящерица может перемещаться по поверхности водоема как по твердому грунту. Есть виды бегающей по воде ящерицы (например, *Basiliscus basiliscus*), размеры которой достигают 80 см. Однако в состоянии покоя ящерица не может находиться на поверхности воды. При остановке она погружается в воду. Для отдыха она выбирается на сушу.

У водомерок другая ситуация. Их размер на один-два порядка меньше, чем ящерицы, и составляет величину 0.5÷2 см. В силу небольшого веса их удерживает сила поверхностного натяжения воды и гидрофобное покрытие их конечностей, даже когда они неподвижны. Водомерки, например *Gerris remigis* или *Gerris paludum*, могут развивать скорость до 0.5 км/ч и постоянно находиться на поверхности воды.

Траектории движения разных живых существ, бегающих по воде, отличаются. Водомерка в большом водоеме может двигаться прямолинейно на расстояние не более 1 м, затем резко останавливается, как будто она натолкнулась на препятствие, и делает поворот. В малом водоеме длина прямолинейного пробега сокращается. Такой характер движения водомерок заставляет предположить, что насекомые чувствуют подвижную границу структур и обходят ее. Для ящерицы в силу ее крупных размеров наличие ячеек в воде, по-видимому, особой роли не играет. Она способна двигаться прямолинейно на большие расстояния, до 400 метров.

Прямые эксперименты с подвижностью водомерок осуществить сложно. Хотя видно, что они реагируют на форму ячеек. При малых размерах водоема насекомые прекращают перемещение, скапливаются у стенок и стараются выпрыгнуть из ванны. При больших размерах водоема насекомые перемещаются столь быстро, что убегают из поля зрения объекта тепловизора.

Поэтому вопрос – влияют ли конвективные макроструктуры на движение организмов, живущих на поверхности воды, – пока остается без ответа. Чтобы убедиться в том, что ячейки, образующиеся в воде, могут оказывать влияние на подвижность мелких объектов, нами был поставлен физический эксперимент (описанный ниже) с перемещением по воде капли гидрофобного вещества.

#### 14. Жидкие системы с маятниками

Известно, что, наблюдая за движением капель различных жидкостей по поверхности воды, можно исследовать как физико-химические свойства самой воды, так и веществ, образующих капли [57–61]. В нашем

случае капля была из перфторуглерода. Интерес биофизиков к перфторуглеродным соединениям связан с тем, что они находят широкое использование при создании различных медицинских препаратов (газотранспортные кровезаменители, мембраномодифицирующие агенты, раневые покрытия и т.д.) [62]. Было обнаружено, что четырехкомпонентная система «вода ↔ липид ↔ перфторуглерод ↔ воздух» демонстрирует необычное физическое явление – самопроизвольную подвижность липида [57,58,60,61]. В работе [58] был рассмотрен механизм этого явления, который связан с различным объемным расширением, с изменением поверхностного натяжения и испарением этих трех веществ. Следует заметить, что недавно была опубликована похожая работа японских авторов из Киото. Они сделали систему с раствором поверхностно-активного вещества (триметиламмоний хлорид и нитробензен с натриевым иодидом), в которой капля масла совершала при определенных граничных условиях колебательное пространственное перемещение [63]. Очевидно, что существует разнообразие подобных четырехкомпонентных систем.

Интереснее поведение трехкомпонентных систем. Нами было показано, что и в трехкомпонентной системе «капля перфторуглерода ↔ поверхность воды ↔ воздух» также возникает самопроизвольная подвижность капли [59]. Был проведен следующий эксперимент. Чашка Петри диаметром 9 см заполняется дистиллированной водой приблизительно на 5 мм при температуре около 24°C. На поверхность воды помещается капля перфтордекалина объемом 2 мкл (рис. 16а).

Перфтордекалин тяжелее воды почти в 2 раза, но тем не менее капля не тонет, оставаясь на поверхности воды. Удержанию капли на поверхности воды, как и в случае с водомерками, способствует гидрофобность поверхности капли и поверхностное натяжение воды. Гидрофобность перфтордекалина высокая, его растворимость в воде очень мала и равна  $3 \cdot 10^{-6}$  об. %. Другой составляющей, способствующей удержанию капли, является высокое поверхностное натяжение воды. Сила, поддерживающая каплю, создается изгибом поверхности воды под тяжестью лежащей на ней капли. Условная схема расположения капли на поверхности воды показана на рис.16 б.

## **15. Подвижность гидрофобной капли на поверхности воды**

При наблюдении за поведением капли перфтордекалина были обнаружены два режима ее движения. Во-первых, самопроизвольное сравнительно быстрое стохастическое движение по поверхности воды, на первый взгляд похожее на броуновскую подвижность. Во-вторых, медленный дрейф без выраженных изломов траектории. Движения капли фиксировались с помощью видеокамеры Sony XC-711P 89D, а вычисление координат движения осуществлялось в режиме on-line на компьютере.

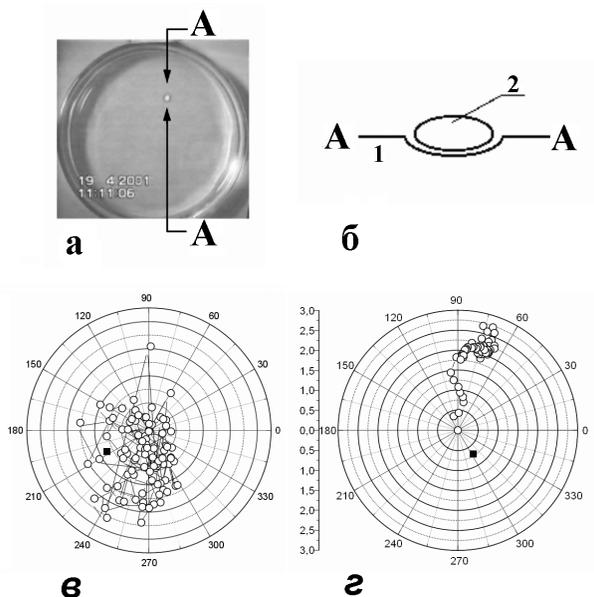


Рис. 16. Движение капли перфтордекалина по поверхности воды: а – фотография капли в чашке Петри (диаметр чашки 9 см); б – схема поперечного сечения капли по линии АА (см. на рис. а), где 1 – вода, 2 – перфтордекалиновая капля; в – траектория движения капли при быстром движении; г – траектория движения капли при медленном движении (начальное положение капли находится в начале координат). Черным квадратом отмечена точка старта. Временной интервал регистрации положения капли на поверхности воды составляет 3 с

Траектория движения капли в быстром режиме показана на рис. 16в. При этом прямолинейный пробег от 1 до 4 см чередуется со случайными изменениями направления движения. Скорость движения капли в этом случае составляет 0.75–1 мм/с. В случае движения капли в медленном режиме скорость не превышает 0.1 мм/с, т.е. на порядок меньше, чем в первом случае (рис. 16 г). Капля перфторуглерода объемом 2 мкл имеет массу 4 мг, т.е. слишком тяжелый объект, чтобы его подвижность можно было объяснить случайными ударами молекул воды (обычно так объясняют броуновское движение).

Проведенные эксперименты позволили установить корреляцию режима движения – быстрое и медленное – с насыщенностью воды газами. Если дистиллированную воду налить в чашку Петри, дать воде в открытой чашке отстояться в течение нескольких часов, то содержание газов в ней уменьшится и вода по газовому балансу с окружающей средой придет в равновесие. В этом случае в ней будет растворено менее 2 об. % га-

зов воздуха (при 24°C). Если на такую воду поместить каплю перфтордекалина, то капля будет практически неподвижной.

Каков механизм, создающий подвижность перфтордекалиновой капли? Перфтордекалин – соединение без свободных полярных групп, у которого все молекулы водорода в углеводородном соединении замещены фтором. Он относится к группе жидких перфторуглеродов, для него, как и для всех других перфторуглеродов, характерна химическая инертность и нерастворимость в воде [17]. Молекулы перфторуглеродов по поверхностному заряду практически нейтральны. В результате межмолекулярные электрические взаимодействия в жидких перфторуглеродах ничтожно малы. По сути, перфторуглеродные жидкости по своим свойствам похожи на газ. Этим и объясняется их крайне низкое поверхностное натяжение (меньше 20 *дин/см*) и высокая газорастворяющая способность (объемная растворимость O<sub>2</sub> до 50 об. %, а CO<sub>2</sub> до 200 об. %).

Напомним, что молекулы воды полярны, поэтому силы их взаимодействия выше, чем у перфторуглеродов. Поверхностное натяжение воды в 3÷4 раза выше, чем у жидких перфторуглеродов. Эти особые свойства перфторуглеродов определяют характер их взаимодействий как с водой, так и с микропузырьками газа, выходящими из воды. «Бильярдная модель», которой часто пользуются для объяснения механизмов броуновского движения, в данном случае является грубым упрощением. Взаимодействие микропузырьков газа, растворенных в воде, с перфторуглеродной каплей – это не передача энергии при столкновении упругих шаров при ударе, а многостадийный процесс взаимодействия на границе двух жидкостей с разным поверхностным натяжением и растворимостью газов.

## **16. Простейшая система, самоограничивающая свободу своего движения**

При наблюдении за процессом движения перфторуглеродной капли с помощью тепловизора выявилась одна особенность. Движущаяся капля оставляет за собою след разогретой воды. Образование светлого следа наблюдалось в случае быстрого движения капли, т.е. когда вода насыщена газом [15,59]. Если газ в воде отсутствовал и капля перфтордекалина не двигалась, то на поверхности воды наблюдалось только черное практически неподвижное пятно холодной капли (рис. 17). В силу сравнительно низкой теплопроводности воды тепловой след сохраняется некоторое время, создавая тем самым тепловой рельеф на поверхности воды, который в свою очередь ограничивает движение капли.

Кроме того, образование тепловых треков при движении неполярных капель перфтордекалина по поверхности воды может свидетельство-

вать также о том, что перфторуглероды приводят к увеличению степени структурной реорганизации поверхности воды, создавая неполярные гидраты. При этом локальная теплоемкость воды возрастает и соответственно возрастает постоянная времени тепловой релаксации воды, что в конечном итоге приводит к формированию долгоживущего теплового следа после прохождения капли. Таким образом, *подобная система является самоорганизующейся. Капля в процессе, взаимодействуя с водой, сама ограничивает число степеней свободы своего движения, превращая случайное движение в направленное.*

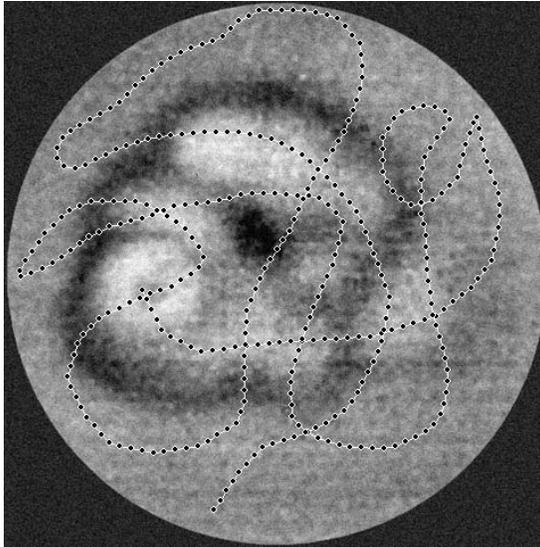


Рис. 17. Тепловые пятна, сформированные в воде при движении перфтордекалиновой капли, наблюдаемые в ИК-диапазоне 8–12 мкм. Светлой линией, нанесенной на рисунок, обозначена траектория движения капли

В контексте экспериментов с каплей можно отметить, что одна из составляющих силы, поддерживающей водомерки на поверхности воды, может возникать за счет сорбции выходящих из воды микропузырьков газов поверхностью их тела. Тонкие ворсинки на лапках водомерок не растворяют газ, они покрыты гидрофобным веществом и не смачиваются водой. Они-то и могут задерживать пузырьки воздуха, выходящие из воды, которые придают водомеркам дополнительную устойчивость на поверхности водоема. У морских и океанических водомерок, которые чаще могут покрываться водой, чем болотные или озерные водомерки, микроворсинки покрывают все их тело и имеют в концевой части утолщения, поэтому их

способность удерживать пузырьки газа может возрасть во много раз. Возможно, что водомерки используют удары выходящих из воды микропузырьков также для облегчения управления своей подвижностью. Однако это пока только гипотезы.

## **17. Путь к новым исследованиям и практическим приложениям**

В экспериментах по естественной конвекции нами использовалась чистая вода с рН, близким к 9, и удельным сопротивлением  $26,5 \text{ M}\Omega \text{ см}$ . В такой воде практически отсутствуют примеси металлов, нитратов и солей. В природных естественных условиях такой воды не существует.

При возникновении ячеистых, спиралевидных или воронкообразных структур в некоторой области внешних температурных градиентов *происходит самоорганизация случайных конвективных потоков воды*. В этом смысле вода является интересной моделью как теоретического, так и экспериментального исследования. Она изотропная по химическому составу, но гетерогенная по своей молекулярной пространственной композиции. Ее пространственная структура зависит от температуры. Чтобы теоретически описать конвекцию и структурные образования в воде, приходится разбивать систему на подсистемы и вводить новые переменные. Очевидно, что каждая новая переменная будет расширять область предсказываемых структурных образований [64].

Кроме того, для конкретных задач движения вязкой жидкости встает вопрос о граничных условиях. В частности, при рассмотрении образования макроструктур в жидкости необходимо учитывать ее взаимодействие со стенками бассейна. Стенки могут быть в случае с водой как гидрофобными (несмачиваемыми), так и гидрофильными (смачиваемыми). Вода может при движении проскальзывать или прилипать к стенкам. В результате формирующиеся конвективные структуры будут различаться. Кроме того, они зависят от формы стенок. Подобные задачи существуют и в клеточной биофизике и физиологии. Насколько нам известно, их решение отсутствует.

Если говорить о практических приложениях результатов наблюдения и описания конвективных макроструктур, то, возможно, их дальнейшее исследование может найти приложения к задачам экспресс-контроля качества воды и ее состояния в пресных бассейнах. Сегодня для контроля чистоты воды уже используются десятки различных методов (химических, биохимических и биологических) [65]. Их подробное изложение выходит за рамки этой статьи.

Возможно, что описанная нами ИК-регистрация структур (тепловых узоров) в воде также позволит создать новые экспресс-методы контроля качества воды, так как вид структур, образующихся в воде, связан с

составом включений. Мы надеемся, что этот прикладной аспект ИК-регистрации структур в воде может оказаться конкурентоспособным в сравнении с уже существующими методами контроля. Напомним, что 2003 год по инициативе ООН был объявлен *годом питьевой воды и контроля ее качества* [66, 67].

## Литература

1. Иваницкий Г.Р., Деев А.А., Маевский Е.И. и др. Доклады РАН **393**, 419 (2003)
2. Иваницкий Г.Р., Деев А.А., Маевский Е.И. и др. Исследование микроциркуляции крови с помощью современных методов термографии при введении перфторана / В сб: «Перфторуглеродные соединения в медицине и биологии» с.10-17 (под ред. Г.Р.Иваницкого, Е.Б.Жибурта, Е.И.Маевского) (Изд: Пушино, 2004)
3. Иваницкий Г.Р., Деев А.А., Крестьева И.Б. и др. Доклады РАН, **398**, 709 (2004)
4. Возникновение и развитие химии с древнейших времен до XVII века (под ред. Ю.И.Соловьева). М.: Наука. С.82-87 (1980)
5. Аристотель. Метафизика (Перевод и примечание А.В.Кубицкого). М.-Л.: Соцэкгиз, С.23 (1934)
6. Льюис М. История физики. М.: Мир. (1970)
7. Черкинский С.Н. Вода / БСЭ, **5**, 171-175, (1971)
8. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов (Л: Химия, 1987)
9. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды (М: Изд-во МГУ, 1998).
10. Pollack G.H. Cells, Gels and the Engines of Life. Ebner&Sons, Seattle WA, USA. (2001)
11. Чайлдс У. Физические постоянные (М: Физматгиз 1961)
12. Comparative Animal Physiology (ed. C.L.Prosser), v.2 (W.B. Saunders Company: Philadelphia, London, Toronto, 1973) (Есть русск. перевод: «Сравнительная физиология животных», Изд. «МИР», 1977, т.2, с.140-209.).
13. Пиндар. Оды (перевод и вступительная статья М.Л.Гаспарова). Вестник древней истории, №2, с.221-229 (1973)
14. Лайтфут Э. Явления массопереноса в живых системах (М: Мир, 1977)
15. Иваницкий Г.Р., Деев А.А., Кравченко В.В. и др. Термографическое исследование динамики диссипативных структур в системе из несмешиваемых жидкостей / В сб. «Горизонты биофизики: от теории к практике» с.52-56 (под ред.Г.Р.Иваницкого), (Изд: Пушино, 2003)

16. Уолд Дж. Почему живое вещество базируется на элементах второго и третьего периода периодической таблицы? / В сб. «Горизонты биохимии». с.102-113 (М.: Мир, 1964).
17. Мацуо М., Отоси С. Соединения фтора. (М.: Мир, 1990)
18. Маковельский А.О. Досократики. Части I и II. Казань. (1914)
19. Dore J.C. J de Physique. Suppl. FNCS9 7, 47, (1984)
20. Sarkisov G.N., Dashevsky V.G., Malenkov G.G. *Molecul. Physics.* **27**, 1251 (1974)
21. Kalman E., Palinkas G., Kovacs P. *Molecular Phys.***34**,505 (1977)
22. Geiger A., Stillinger F.H., Rahman A. *J. Chem. Phem. Phys.*, **70**. 4185, (1979).
23. Гетлинг А.В. УФН, **161**. 1-81. (1991)
24. Cui Q., Smith V.H. *J. Chem. Physics*, **113**, 10240 (2000)
25. Mishima O., Stanley E. *Nature*, **396**, 329-335 (1998)
26. Montrose C.J., Bucaro J.A., Marshall-Croakley J., Litovitz T.A. *J. Chem. Phem. Phys.*, **60**. 5025, (1974).
27. Busse F.H. *J. Fluid Mech.*, **52**, 97.(1972)
28. Clever R.M., Busse F.H. *J. Fluid Mech.*, **65**, 625.(1974)
29. Busse F.H. *Rep. Progr. Phys*, **41**, 1929 (1978).
30. Busse F.H., Clever R.M. *J. Fluid Mech.*, **102**, 75. (1981)
31. Krishnamurti R. *J. Fluid Mech.***42**, 295 (1970)
32. Krishnamurti R. *J. Fluid Mech.* **60**, 285 (1973)
33. Busse F.H. / *Hydrodynamic Instabilities and the Transition to Turbulence* (Eds.H.L.Swinnery, J.P.Gollub) Springer-Verlag, 1981; рус. перевод: Буссе Ф.Г. / *Гидродинамические неустойчивости и переход к турбулентности* (Под ред. Х.Суиннери, Дж.Голлаба) М: Мир. С.124. (1984)
34. Rayleigh, Lord. *Phil. Mag.* **32**. 529. (1916)
35. Rayleigh, Lord. *Proc. R. Soc. London, Ser A* **93**. 148 (1916)
36. Gollub J.P., McCarriar A.R., Steiman J.F. *J.Fluid Mech.* **125**. 259 (1982)
37. Heutmaker M.S., Gollub J.P. *Phys. Rev. A.* **35**. 242 (1987)
38. Ahlers G., Cannell D.S., Steinberg V. *Phys. Rev. Lett.* **54**. 1373 (1985)
39. Haken H. *Synergetics* / Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, (1978). (Есть русский перевод: Хакен Г. Синергетика. М: Мир. 1980)
40. Bénard H. *Rev. générale sci. pures et appl.* **11**. 1261, 1309. (1900)
41. Эйдельман Е.Д. Соросовский образовательный журнал. **6**, №5, 94-100 (2000)
42. Zaikin A.N., Zhabotinsky A.M. *Nature* **225**, 535 (1964)
43. Иваницкий Г.Р., Кринский В.И., Сельков Е.Е. *Математическая биофизика клетки.* (М: Наука 1978)
44. Ivanitsky G.R., Krinsky V.I., Zaikin A.N., Zhabotinsky A.M. *Biology Reviews, Sec. D*, **2**, p.279-324, (1981)

45. Швирст Э.М., Кринский В.И., Иваницкий Г.Р. Биофизика. **34**, 649-653. (1984)
46. Кринский В.И., Михайлов А.С. Автоволны. Серия - Физика. М: Знание. №10, с.28. (1984)
47. Chandrasekhar S. Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability. (Oxford: Clarendon Press, 1961)
48. Gollub J.P., McCarriar A.R., Steiman J.F. J.Fluid Mech.. **125**. 259.(1982)
49. Cellular Structures in Instabilities / (Eds J.E.Wesfreid., S.Zaleski) Berlin: Springer-Verlag. P.33. (1984)
50. Khizhnyak E.P., Ziskin M.C. Infrared Thermography in Experimental Dosimetry of Radio Frequency and Millimeter Wavelength Radiation Exposure (In: Radio Frequency Radiation Dosimetry ( Kluwer Academic Publishers) pp.199-205. (2000)
51. Khizhnyak E.P., Ziskin M.C. IEEE Transaction on Biomedical Engineering, **41**. 865-873. (1994)
52. Assenheimer M., Steinberg V. Nature. **367**. 345-347 (1994)
53. Somerscales E.F.C., Dougherty T.S. Ibidem. **42**. 755 (1970)
54. Tucker V.A. Science. **166**, 867-899 (1969).
55. Wilcox R.S. J. Comparative Physiology. **80**, 255-266 (1972)
56. Уолкер Дж. В мире науки. №1. с.92-98. (1984)
57. Иваницкий Г.Р., Крестьяева И.Б., Хижняк Е.П. и др. Доклады РАН, **374**, 548-551, (2000)
58. Иваницкий Г.Р., Крестьяева И.Б., Асланиди К.Б. и др. Доклады РАН, **375**, 685-689, (2000)
59. Иваницкий Г.Р., Кравченко В.В., Цыганов М.А. Доклады РАН, **383**, 263-267, (2002)
60. Stoilov Yu. Yu. Langmuir, **14**., 5685-5690, (1998)
61. Стоилов Ю.Ю. УФН, **170**. 83-92, (2000)
62. Иваницкий Г.Р. Биофизика, **46**, 5-33, (2001).
63. Sumino Yu., Magome N., Hamada T., Yoshikawa K. Phys. Rev. Letters. **94**, 0068301 (2005)
64. Eisenberg D., Kausman W. The Structure and Properties of Water (Oxford University Press, N.Y., Ch.5, 1969)
65. Островский В.М. и др. Вода: индикаторные системы. (М: ВИНТИ, 2002)
66. Смирнова М. В мире науки. №11, с.24-26 (2003)
67. Потапова Т. В мире науки. №11, с.78-80 (2003)