

КВАНТОВЫЕ ОТЛИЧИЯ ОРТО И ПАРА СПИНОВЫХ ИЗОМЕРОВ H_2O КАК ФИЗИЧЕСКАЯ ОСНОВА АНОМАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ВОДЫ

С.М. Першин

Научный центр волновых исследований ИОФ им. А.М. Прохорова РАН

pershin@kapella.gpi.ru

Поступила 18.06.2012

Квантовые отличия орто (имеется магнитный момент) пара (нет магнитного момента) спин-изомеров H_2O , которые обнаружены нами в воде, рассмотрены как основа, определяющая её физические свойства. Установлено, что значения критических температур воды T_c (4, 19, 36.6 °C и др) удовлетворяют резонансному условию равенства $kT_c \approx h\Omega$ кинетической энергии орто-пара спиновых изомеров H_2O и энергии их вращательного кванта. Предсказательное свойство этого условия проверено для значений критических температур тяжелой воды и малоизвестных аномалий воды. Предложен и обсуждается биофизический механизм скачка проницаемости мембран и эритроцитов через микрокапилляр при 36.6 °C в физрастворе на воде и при 37.4 °C на тяжелой воде. Дано физическое обоснование механизма запуска начала деления яйцеклетки на примере куриного яйца, а также замедление старения дрожжевых клеток в питательном растворе на воде, обогащенной орто-изомерами H_2O , с учетом орто-пара конверсии. Обнаружено неравновесное (1:1) отношение орто/пара спин-изомеров в воде, что указывает на ее неустойчивое метастабильное состояние. Это значение (1:1) соответствует перегреву воды по спиновой температуре на 240 К, что является физическим фактором высокой изменчивости, аномально больших флуктуаций и способности к обогащению орто-изомерами H_2O вплоть до равновесного орто/пара отношения 3:1.

УДК 538.9, 519.245, 004.942

Введение

Из существующих моделей воды [1] наиболее известными являются смешанная (вода как смесь двух жидкостей) и сеточная, с непрерывным распределением водородных связей. При этом модель двухжидкостной воды, одна из которых содержит льдоподобные каркасы, первым, по-видимому, предложил Рентген в 1891г. [2, 3]. Затем она

была поддержана и расширена Л. Полингом [4] и О. Самойловым включением в рассмотрение клатратов [1] и других комплексов [5]. Сеточную модель предложили, по-видимому, Ж. Бернал и Р. Фауллер [6], которая получила развитие в работах Ж. Попла [7] и Г. Стенли [8] и поддерживается в настоящее время [9, 10]. Напротив, новые данные по рассеянию X-пучков [11] и спектроскопии комбинационного рассеяния [12, 13] о наблюдении устойчивых спектральных компонент гексамерного льда Ih, а также тетрамерных комплексов в воде и их температурной эволюции до 99 °С более соответствуют модели воды, как смеси двух жидкостей. Ранее [14], на основе также экспериментальных данных эта же модель была дополнена понятием смеси плотной и рыхлой воды. Совокупность подобных результатов дают основания полагать, что молекулы H₂O имеют какие-то базовые различия, которые проявляются в воде в организации водородных связей и комплексов.

Целью данной работы является обоснование квантовой природы аномалий и свойств воды, которые обусловлены существованием в воде орто и пара спиновых изомеров H₂O, отличающихся, как и в воздухе [15], сугубо квантовыми параметрами: спиновым состоянием и спектром. Подобная цель, насколько нам известно, формулируется впервые.

На основе этих отличий (оставаясь на платформе двухжидкостной модели воды [16, 17]) обсудим принципиально новый механизм влияния спинового состояния молекулы H₂O на транспорт мономеров H₂O [18] через водные каналы мембраны клетки, который является одним из базовых в биофизике клетки. Применим предложенный механизм к интерпретации экспериментально наблюдаемых явлений скачка деформируемости и проницаемости эритроцитов через микрокапилляр при 36.6 °С в физрастворе на воде [19] и смещение его температуры до 37.4 °С в растворе на тяжелой воде [20]. Рассмотрим и обоснуем корреляцию деформируемости эритроцитов теплокровных организмов с температурой их тела [21], а также замедление старения дрожжевых клеток [22] в питательном растворе на воде, обогащенной орто-изомерами H₂O [23], с учетом орто-пара конверсии и неравновесного орто/пара отношения (1:1) в воде [24], перегретой по спиновой температуре на 240 К.

Орто и пара спиновые изомеры H₂O в воде

Недавно обнаруженные нами [25, 26] методом четырехфотонной спектроскопии вращательные спектры орто и пара спиновых изомеров H₂O в воде позволяют составить принципиально новое представление о воде [2-5] как смеси молекулярных комплексов [1] с изменчивой конфигурацией структурных связей и мономеров. Так, мы полагаем, что наличие двух мономеров H₂O в газовой фазе, отличающихся квантовыми и физическими свойствами: орто-H₂O всегда вращается (первый вращательный уровень имеет энергию 23.79 см⁻¹) [15] в отличие от пара-H₂O, которые имеют основной уровень с нулевой вращательной энергией, должно проявляться при их конденсации. Физически ясно, что пара-изомерам H₂O, поскольку часть из них не вращается и при комнатной температуре в соответствии с распределением Больцмана, энергетически более выгодно образовывать льдоподобные структуры, чем орто-изомерам H₂O, которые всегда вращаются. Действительно, А. Вилесов [27] теоретически показал и экспериментально обосновал, что простейшие водородосвязанные комплексы, димеры пара-пара H₂O, имеют квантовые состояния, значения энергии которых меньше, чем имеют орто-орто H₂O димеры. Отсюда можно ожидать, что гексамерные кольца льдоподобных кластеров [1], образованные только из пара или орто-изомеров будут отличаться еще большим энергетическим зазором и, следовательно, формироваться с большей вероятностью из пара-изомеров H₂O. Более того, возможно, что энергия состояния гексамерных льдоподобных кластеров из пара-изомеров H₂O (среди других структурных топологий) имеет абсолютный локальный минимум. Именно по энергетическому признаку

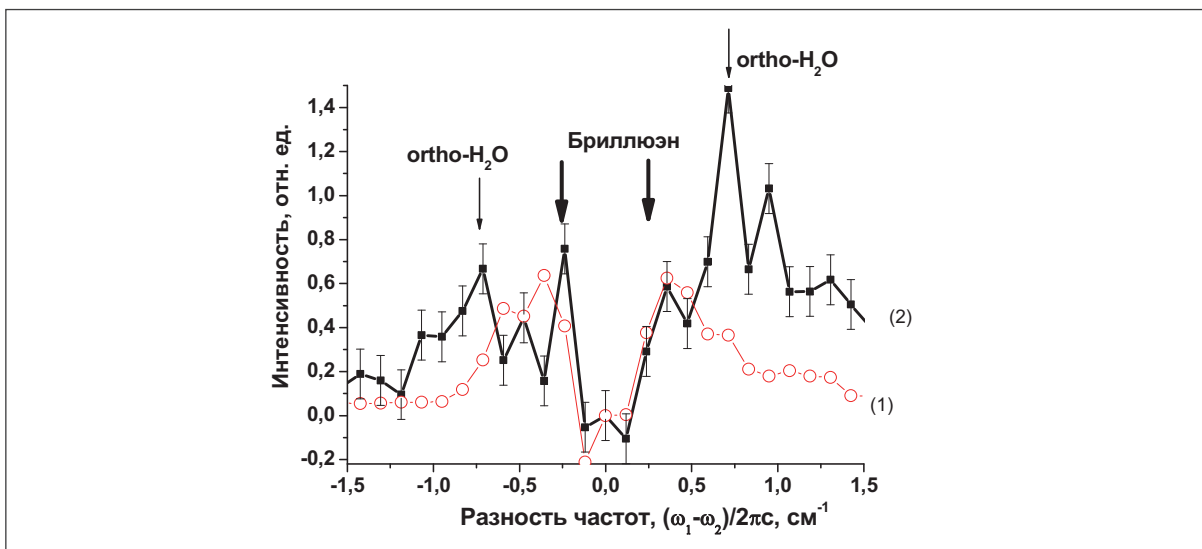


Рис. 1. Четырехфотонный спектр [23] воды Milli-q (круги) и после кавитационного испарения (квадраты) в области низких частот при спектральном разрешении 0.12 см^{-1} (0.36 ГГц). Стрелками обозначены бриллюэновские компоненты (толстые) воды и частоты переходов орто-изомера H₂O (тонкие).

эта структура, в первую очередь, чем другие, устойчиво образуется в пленке воды [28] даже при комнатной температуре, спектральные компоненты которой наблюдается и в объемной воде [11-13] до $99 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Скорее всего, именно это различие спиновых состояний молекулы H₂O обеспечивает широкий диапазон значений энергии водородной связи, который обеспечивает введение определения, как сильная или слабая связь [1, 4, 5].

Гипотеза о возможности образования жидкостей отдельно из орто и пара спиновых изомеров поддерживается существованием орто- и пара- жидкого водорода. Эти жидкости отличаются температурой (t) и скрытой теплотой плавления (ΔH): $t_o = -254.52 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (орто-H₂) и $t_p = -259.27 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (пара-H₂); $\Delta H_o = 0.197$ и $\Delta H_p = 0.117 \text{ кДж/моль}$ [29]. Заметим, что, несмотря на строгий запрет [15], имеет место спин-конверсия орто-водорода в пара-водород при наличии катализатора, которая сопровождается выделением энергии 1.4 кДж/моль . Вода отличается от жидкого водорода наличием водородных связей и высокой температурой жидкого состояния, тем не менее, изложенные выше факты дает основание допустить существование смеси двух независимых состояний жидкой воды с большим временем жизни и двух сортов водородной связи, которые определяются спиновыми состояниями мономеров H₂O до образования комплексов.

Методом спонтанной спектроскопии КР [30, 31] импульсов второй гармоники неодимового лазера в воде было установлено, что центр ОН полосы воды после испарения в кавитационном фонтане и последующей конденсации смещается на $10\text{-}12 \text{ см}^{-1}$ в сторону высоких частот. Такое смещение (как при термическом нагреве) указывало на обогащение воды малоразмерными кластерами [30, 31]. При этом четырехфотонная спектроскопия вращательных переходов и ЯМР спектроскопия этих образцов воды [23] показала ее обогащение орто-изомерами H₂O. На рис.1 (из работы [23]) отчетливо видно обогащение спектров линиями ($6_{16}\text{-}5_{23}$) ($\pm 0.74 \text{ см}^{-1}$) орто-изомеров H₂O, а ЯМР линии воды (см. рис. 2, две линии справа), взвешенные в единицах протонной плотности [23], указывают на устойчивое увеличение концентрации магнитных мономеров H₂O, т.е орто-изомеров, на $15\text{-}17\%$ по сравнению с дистиллированной водой (рис.2, две линии слева). Более того, как показали последующие измерения [24], орто/пара отношение $1:1$ в дистиллированной воде существенно отличается от равновесного $3:1$ в газе при комнатной температуре [15]. Поэтому обогащение при кавитационном испарении уменьшает дефицит орто-изомеров и приближает воду к равновесному по спиновой

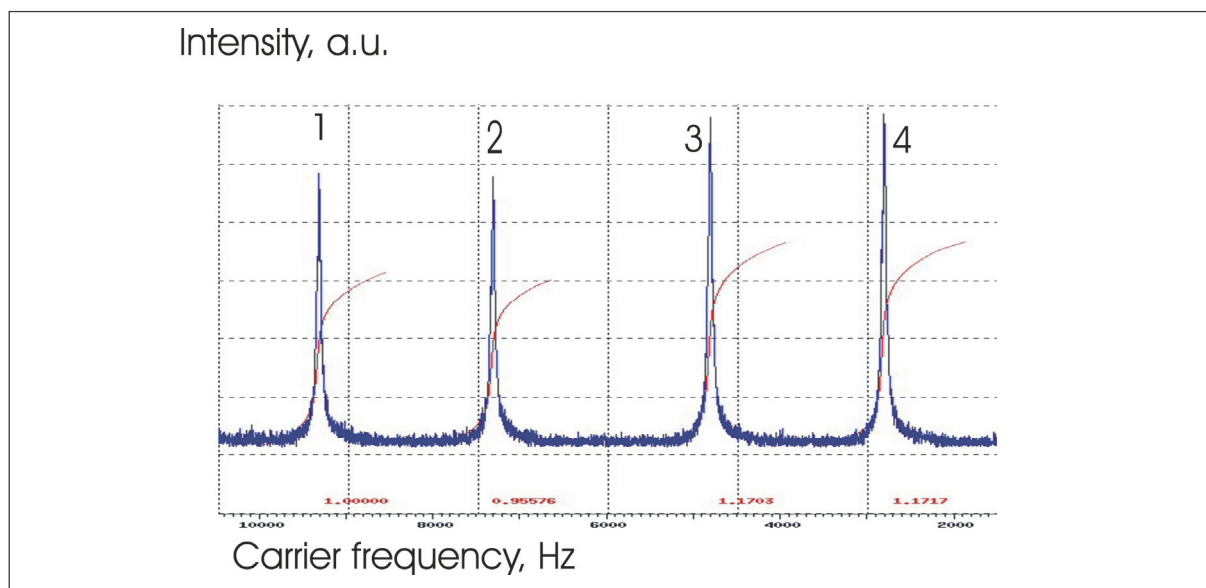


Рис. 2. ЯМР спектры [23] дистиллированной воды (1 и 2) и воды после кавитационного испарения (3 и 4) в единицах протонной плотности, нормированные на линию (1). Тонкие s-образные кривые показывают интеграл спектральных линий и значения протонной плотности: 1.00 и 0.96 (линии 1 и 2); 1.17 и 1.17 (3 и 4), соответственно.

температуре состоянию, также как и нагрев, например, до 60°C сопровождается увеличением орто/пара отношения до 2:1 [24]. Заметим, что микроволновое испарение воды на частоте 2.45 ГГц (как в микроволновой печи) и последующая конденсация также приводит к деформации ОН полосы КР, что указывает, по мнению авторов [32], на перестройку структуры кластеров с большим (до 5-7 часов) временем релаксации.

Здесь следует отметить, что орто/пара конверсия заметно замедляется в отсутствие катализаторов (атомов, ионов, молекул и пр.) с магнитным моментом [33] и существенно ускоряется в их присутствии. Так добавление триплетного кислорода в криогенную матрицу аргона в соотношении 20:1 к молекулам воды [34] позволило обеспечить конверсию с характерным временем 12 часов. Известно, что скорость конверсии увеличивается при образовании смешанных квантовых состояний [35], когда энергетические уровни орто-пара H_2O практически совпадают. Наличие электрического поля с напряженностью $\sim 10^3$ В/см увеличивает скорость конверсии почти на порядок [36] из-за смещения энергетических уровней орто и пара изомеров (эффект Штарка) [37]. При сближении или пересечении этих уровней вероятность смешанных квантовых состояний и орто/пара конверсии возрастает [35-37].

Вода как смесь жидкостей с аномально большими флуктуациями структур водородосвязанных комплексов молекул H_2O

На основании двухжидкостной модели [1-5] допустим, что обе жидкости состоят из водородосвязанных комплексов молекул H_2O , которые обладают характерными функциями распределения ОН осцилляторов по частотам [6-10] и формируют интегральную огибающую полосы валентных ОН колебаний. Обнаруженные нами слабозатухающие гармонические колебания гравитационного центра ОН полосы с большим (~ 35 с) периодом по сравнению с ориентационными движениями (пикосекунды) и переключением водородной связи (фемтосекунды) [40], а также расщепление ОН полосы в спектрах КР на две доминирующие спектральные компоненты ~ 3200 cm^{-1} и ~ 3450 cm^{-1} , разделенные энергетической щелью до 200 cm^{-1} [17], указывают на существование в воде устойчивых комплексов, относительные концентрации которых флуктуируют.

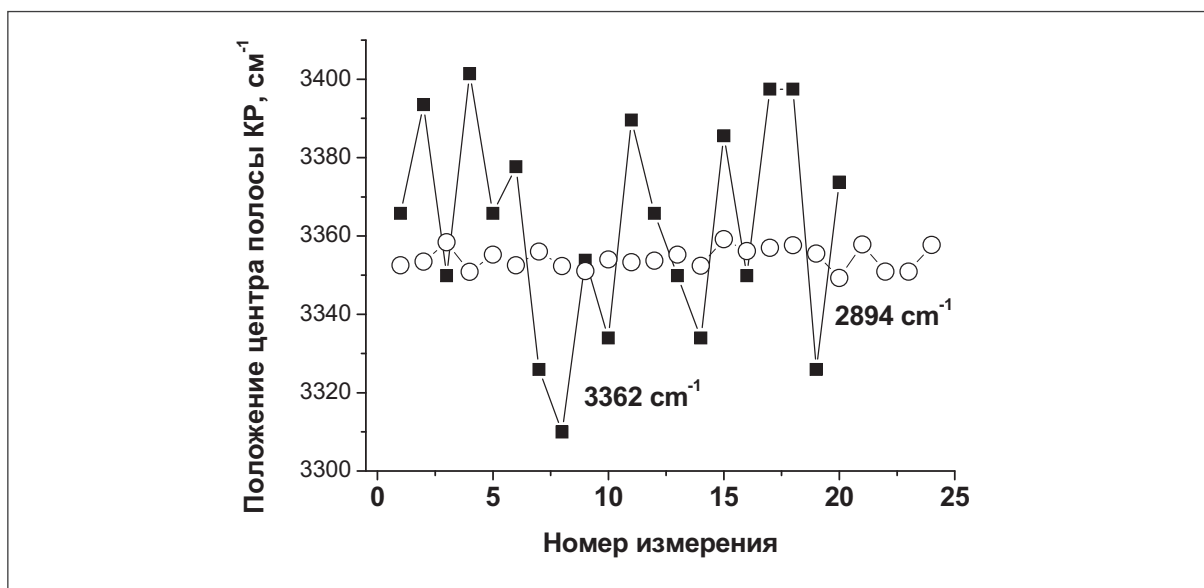


Рис. 3. Флюктуации центра ОН (квадраты) и СН (круги) полосы КР в воде и гексане, соответственно. Точность определения значения центра полос в каждой точке была не хуже $\pm 3 \text{ см}^{-1}$.

При этом флюктуации [17] центра ОН полосы КР, которые отражают флюктуации огибающей полосы от «льдоподобной» формы с доминированием низкочастотного крыла до формы «перегретой» воды (смещение в сторону высокочастотного крыла), происходят с аномально большой (до 50 см^{-1} [41]) амплитудой. Мы предположили, что наблюдаемые флюктуации центра отражают флюктуации числа водородных связей [42] и структурные флюктуации молекулярных комплексов, фактически флюктуации плотности двух жидкостей, обусловленные орто-пара конверсией изомеров H_2O , спектральные линии которых были нами зарегистрированы [25]. Позднее эти предположения подтвердились наблюдением спонтанных колебаний концентрации орто-пара изомеров H_2O над поверхностью воды [43] по величине поглощения, а также наличием спектральных компонент мономеров H_2O , льдоподобных и тетрамерных структур в спектре рассеяния X-пучков в воде [11]. На этом основании естественно ожидать, что аномально большие флюктуации центра полос комбинационного рассеяния отсутствуют в других жидкостях без водородных связей. Мы проверили это предположение посредством измерения эволюции огибающей СН полосы КР и ее центра в гексане. Для сопоставления на рис. 3 сведены флюктуации центра СН полосы гексана (круги) C_6H_{14} , и ОН полосы воды (квадраты) со средним значением (2894 ± 3) и $(3362 \pm 30) \text{ см}^{-1}$, соответственно. Значения центра полос в каждом спектре при одинаковом отношении сигнал/шум измерялись с точностью не хуже $\pm 3 \text{ см}^{-1}$. Для удобства сравнения значения центра СН полосы смещены на $+468 \text{ см}^{-1}$. Видно, что разброс средних значений в гексане совпадает с точностью измерений, что отражает статистическую природу тепловых флюктуаций. Напротив, в воде отклонения от среднего на порядок больше, чем в гексане, и 10-тикратно превышают точность измерения, что указывает на надтепловую, а именно, структурный характер флюктуаций.

Таким образом, впервые, насколько нам известно, предпринята попытка установить влияние фактора объективно существующих в газе двух спиновых модификаций молекул H_2O (орто и пара спин-изомеров) на формирование смеси двух жидкостей с разнонаправлено флюктуирующей концентрацией. Проявление этих особенностей в свойствах воды будет рассмотрено ниже.

Биофизический аспект наличия орто и пара спин-изомеров в воде при их взаимной конверсии

Недавно [17] мы обратили внимание на совпадение значений тепловой энергии kT в окрестности особых точек воды с энергией вращательного кванта $h\Omega$ орто или пара-изомера H_2O . При этом столкновительно-возбужденные состояния молекул при обмене энергией ($kT \approx h\Omega$) имели близкорасположенные уровни, что допускало образование смешанных квантовых состояний спин-изомеров [35] и ускорение орто/пара конверсии.

Рассмотрим уровни орто и пара спин-изомера H_2O , энергия кванта перехода между которыми совпадает с kT в окрестности критической температуры $36.6^\circ C$, при которой достигается минимум теплоемкости воды при постоянном давлении [29]. На рис.4 показан фрагмент схемы уровней орто и пара изомеров H_2O [15] в соответствии с базой данных HITRAN. Из рисунка видно, что при совпадении энергии $h\Omega$ квантового перехода ($3_{31}-2_{02}$) с энергией kT

$$kT \approx h\Omega (3_{31}-2_{02}) = 215.13 \text{ см}^{-1} \quad (1)$$

уровень (3_{31} , 285.219 см^{-1}) пара-изомера H_2O может образовывать смешанное квантовое состояние с уровнем (3_{30} , 285.419 см^{-1}) орто-изомера и стимулировать орто-пара конверсию [33, 35]. Отсюда можно заключить, что локальный минимум теплоемкости может быть следствием изменения орто/пара отношения, которое сопровождается перестройкой структуры водородных связей молекулярных комплексов [27]. Заметим, что соотношение, подобное (1), выполняется в окрестности и других особых точек воды, что определяет их квантовую природу и закономерность значений температур, а не случайный набор величин.

Заметим, что в некоторых точках, например, $4^\circ C$ и $19^\circ C$, условие совпадения энергий (1) выполняется как для орто, так и для пара-изомеров H_2O . Кроме этого, энергия верхних и нижних уровней спин-изомеров практически совпадают также [17], что сопровождается быстрой конверсией и спонтанной переупаковкой молекул с повышением плотности при переходе через температуру $4^\circ C$, а также и реверсией конвекции [38].

Механизм повышения вероятности орто-пара конверсии в окрестности $36.6^\circ C$ был использован нами для обоснования проницаемости мембран и скачка деформируемости эритроцитов при их прохождении через микрокапилляры [39]. Здесь следует отметить, что в клетке вблизи биологических мембран с напряженностью электрического поля от нескольких кВ/см до самопробоя ускорение конверсии будет возрастать из-за штарковского [36] смещения уровней орто и пара H_2O вплоть до их пересечения [37], а также наличия катализаторов с ненулевым магнитным моментом (например, триплетный кислород, атомы изотопов железа, меди, магния, цинка и др. с нечетным числом нуклонов) [33].

Орто/пара спин-изомеры H_2O и D_2O : скачок деформируемости и транспорта эритроцитов в капиллярах при $36.4^\circ C$ в воде H_2O и $37.4^\circ C$ в тяжелой воде D_2O

Более декады назад [19] был обнаружен скачок 0-100% текучести (по терминологии авторов) эритроцитов человека (диаметром $\sim 7 \text{ мкм}$) в капилляре диаметром $1.3 \pm 0.2 \text{ мкм}$ при отборе пробы пипеткой, обеспечивающей перепад давления 2.3 кПа . Скачок наблюдался в узком температурном интервале, $36.4 \pm 0.3^\circ C$, совпадающем с нормальной температурой человека. Т.е. при температуре меньше $36^\circ C$ эритроциты не проходили в капилляр, а при температуре выше $36.6^\circ C$ – деформировались и втягивались в капилляр с потерей до 55% воды, которая при меньших температурах не выходила из эритроцита по неустановленной авторами причине.

Авторы работы [19] наблюдали в окрестности точки $36.6^\circ C$ особенности ряда других физических параметров физраствора с эритроцитами и отдельно с молекулами ге-

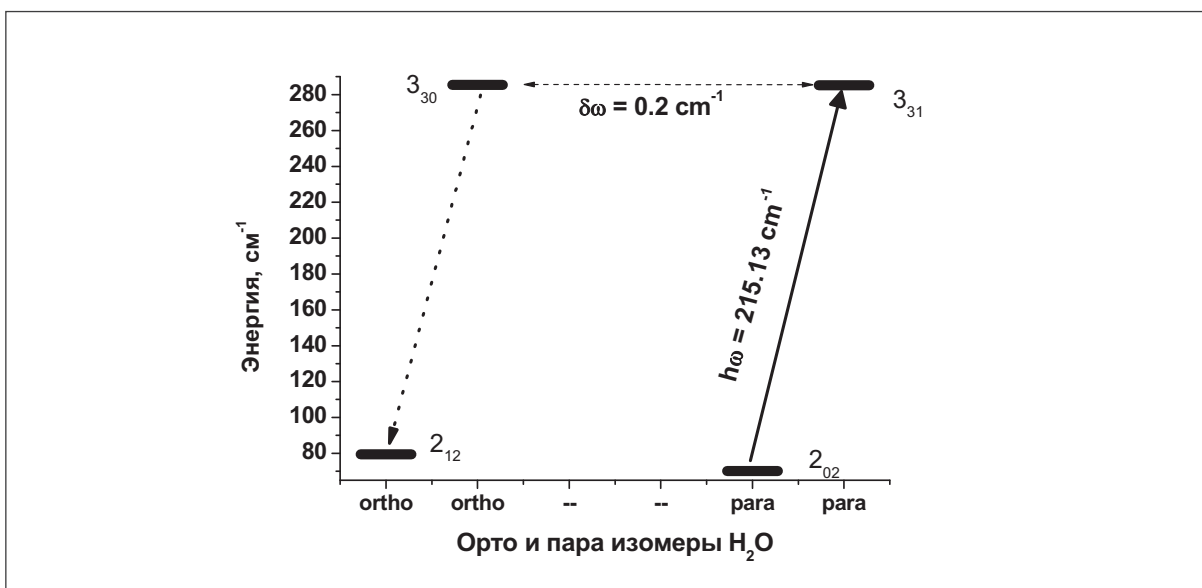


Рис. 4. Совпадение энергии вращательного кванта ($h\Omega$) пара-Н₂О и тепловой энергии $kT=215.13 \text{ см}^{-1}$ при $36.6 \text{ }^\circ\text{C}$. Смешанное квантовое состояние орто-Н₂О (3_{30}) 285.419 см^{-1} и пара-Н₂О (3_{31}) 285.219 см^{-1} уровней.

моглобина. Наиболее значимым и парадоксальным выглядит излом в уменьшении вязкости с повышением температуры суспензии гемоглобина около температуры $36.6 \text{ }^\circ\text{C}$. Было обнаружено неожиданное повышение скорости уменьшения вязкости раствора гемоглобина (скорость повышения текучести возрастала в несколько раз) при увеличении его концентрации от 33 (норма) до 50 г/литр. Все попытки дать какую-либо интерпретацию данных на основе конформационных переходов белков не давали ответа на главный вопрос: почему наблюдаемые особенности имеют место при $36.6 \text{ }^\circ\text{C}$? При этом, без каких-либо физических обоснований, упоминался процесс «расплава гидратных оболочек гемоглобина» [19], упругость которых препятствовала их сближению.

Принимая во внимание, что $36.6 \text{ }^\circ\text{C}$ есть особая точка только воды [29], природа которой, по нашему мнению, обусловлена наличием орто-пара изомеров H₂O и увеличением вероятности их конверсии в ее окрестности [17], мы предложили биофизический механизм [39] типа цепной реакции для обоснования наблюдаемых в работе [19] особенностей эритроцитов и гемоглобина. В нем рассматривается следующая самоподдерживающаяся последовательность процессов: 1 – в окрестности $36.6 \text{ }^\circ\text{C}$ увеличивается вероятность конверсии пара-орто H₂O в гидратном слое гемоглобина (Hb) по условию (1); 2 – гидратный гель-подобный слой Hb становится рыхлым, истончается и фрагментарно разрушается («расплав») его льдоподобная структура, которая до этой температуры препятствовала сближению молекул Hb; 3 – молекулы гемоглобина сближаются друг с другом (под действием давления пипетки); 4 – освободившихся при конверсии орто-Н₂О выходят через водные каналы мембраны-оболочки эритроцита его объем уменьшается (на 55% [19]); 5 – концентрация катализаторов спиновой конверсии (железо и триплетный кислород в Hb) в единице объема увеличивается; 6 – катализаторы [33-35], а также эффект Штарка [36, 37] в поле мембраны-оболочки эритроцита ускоряют конверсию пара-орто H₂O, формируя лавинно-образный скачок по цепочке: 1-2-3-4-5-6-1.

Предложенный механизм получил недавно ещё одно экспериментальное подтверждение в работе тех же авторов [20]. Они зарегистрировали подобный скачок эритроцитов при замене воды на тяжелую воду D₂O, но со смещением температуры до $37.4 \text{ }^\circ\text{C}$. Зная, что молекулы D₂O имеют орто и пара спин-модификацию, нам удалось обосно-

вать выполнение условия (1) для спин-изомеров молекулы D_2O , но при температуре $37.4\text{ }^{\circ}C$ и схему уровней вращательных переходов такую же, как на рис.4. На рис.5 показаны экспериментальные точки скачка эритроцитов [20] в воде (квадраты) и D_2O (круги), а также модельные контуры линий (тонкая и толстая) на частотах 215.13 см^{-1} ($3_{31}-2_{02}$) и 216.09 см^{-1} ($5_{42}-4_{04}$), соответственно. При этом отличие в энергии верхних уровней 5_{42} (331.07 см^{-1}) и 5_{41} (331.12 см^{-1}) орто-изомеров D_2O существенно меньше (0.05 см^{-1}) по сравнению с H_2O , что увеличивает вероятность конверсии [33-37].

Отметим, что механизм орто-пара конверсии при выполнении условия (1) $kT_b = h\Omega_i$ был применен нами [40] для поиска резонансных линий Ω_i и объяснения корреляции [21] температуры T_s структурного перехода в растворе гемоглобина 14 теплокровных организмов и разной температуры T_b их тел от 33 до $42\text{ }^{\circ}C$.

Куриное яйцо как биофизический объект с температурной особенностью в окрестности $37\text{ }^{\circ}C$

После помещения оплодотворенного яйца в инкубатор (или под курицу-несушку) и нагрева до температуры ($37.5-37.7$) $^{\circ}C$ в нем запускается механизм деления ядра, клеток и развития эмбриона [<http://www.incubatory.ru>], а при $36.6\text{ }^{\circ}C$ и ниже остается без изменения. Отсюда следует, что, скорее всего, именно этот фактор определяет нормальную температуру тела птиц около $40\text{ }^{\circ}C$, чтобы в условиях гнезда обеспечить нагрев верхней части яйца до $37-38\text{ }^{\circ}C$ холодной весной.

Физика этого механизма, насколько нам известно, остается до конца неясной. При этом яйцо в двойной оболочке можно рассматривать как изолированную и замкнутую физическую систему без интенсивного обмена с окружающей средой (только газовый обмен через скорлупу и подскорлупные мембраны-оболочки, которые обеспечивают несмешиваемость желтка и белка). Заметим, что повышение температуры на $1\text{ }^{\circ}C$ (с 36.6 до $37.6\text{ }^{\circ}C$) сопровождается повышением энергии броуновского движения молекул или внутренней энергии на $\sim 0.3\%$ на шкале kT , что несущественно для системы в равновесном состоянии. Отсюда следует, что в яйце имеют место фазовые переходы второго рода, а именно, перестройка структуры молекулярных комплексов, которые проходят без изменения внутренней энергии системы в узкой области температур [44]. Принимая во внимание то, что температура инкубатора соответствует значениям особой точки воды и то, что белок яйца содержит до 88% воды, около 10% протеина и 1% углеводов, а желток – более 50% воды, 30% жиров и 16% протеина, можно предположить, как в случае скачка проницаемости эритроцитов [19, 39], что фазовый переход происходит в структуре гидратных оболочек биомолекул, сопровождающийся снижением вязкости раствора (см. выше пример с раствором гемоглобина [19]) и повышением подвижности молекул воды как результат пара-орто конверсии H_2O и увеличением доли орто- H_2O [39]. Зная, что содержание воды в белке больше, чем в желтке, и то, что верхняя часть белка находится в более теплой зоне, которая контактирует с источником тепла (телом курицы-несушки), следует ожидать повышения концентрации мономеров орто- H_2O в результате конверсии именно в этой части белка.

Действительно высказанные предположения подтверждаются экспериментальными данными развития эмбриона в яйце: после нагрева яйца до температуры $37.5\text{ }^{\circ}C$ в верхнюю часть желтка, где всегда находится ядро независимо от поворота яйца, начинает поступать вода из объема белка сквозь водные каналы мембраны, разделяющую его от желтка [<http://www.incubatory.ru>]. Отметим, что вода в объеме белка была всегда (до 88%), но только при нагреве до температуры более $36.6\text{ }^{\circ}C$ молекулы H_2O начали «освобождаваться» от водородных связей в гидратной оболочке белка и проникать в объем желтка через водные каналы [18] мембраны. Подобный процесс наблюдался в случае с эритроцитом [19]. При температуре $36.6\text{ }^{\circ}C$ и ниже вода не проходит через оболочку

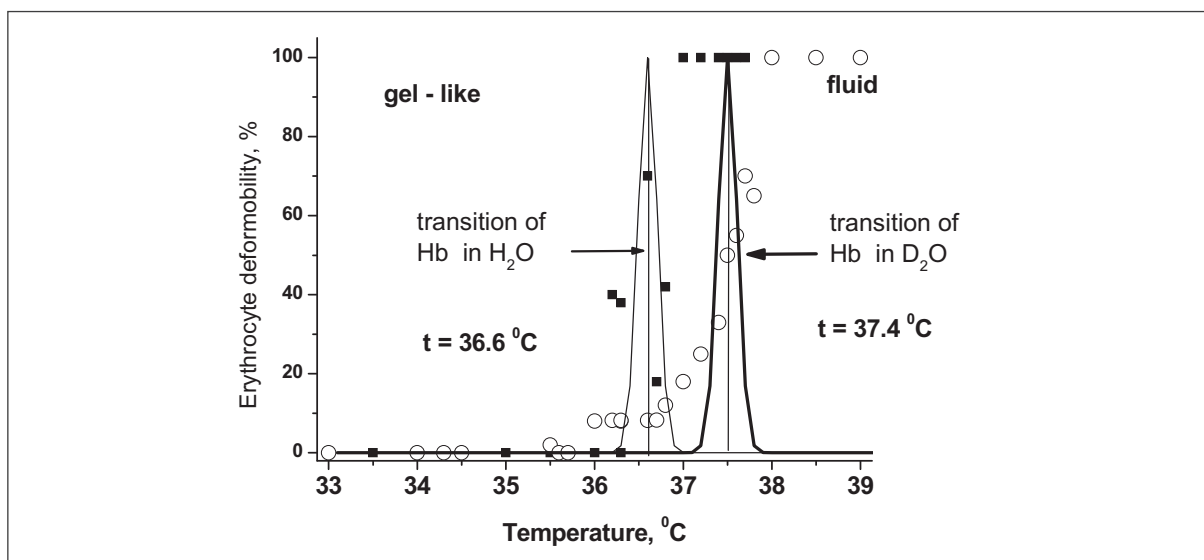


Рис. 5. Совпадение температуры скачка [19] деформируемости эритроцитов в H₂O (квадраты) и D₂O (круги) с резонансом перехода ($3_{31}-2_{01}$) пара-H₂O (тонкая линия) и ($5_{42}-4_{04}$) орто-D₂O (толстая линия).

эритроцита (в яйце - из белка в желток) и эритроцит не деформируется до диаметра микрокапилляра, а при температуре 37.5 °C до 55% воды уходит из объема эритроцита через мембрану-оболочку, обеспечивая его проникновение через микрокапилляр.

Поэтому физическая природа наблюдаемых явлений, скорее всего, одна и предложенный механизм на основе квантовых отличий орто-пара спиновых изомеров H₂O [39] согласуется с особенностями наблюдаемых процессов.

Молекулярный механизм повышения производительности дрожжевых клеток в питательном растворе на воде, обогащенной орто-изомерами H₂O: замедление старения

Экспериментально установлено [45, 22], что выращивание дрожжевых клеток в обедненном, диетическом, или полноценном питательном растворе на воде, обогащенной спин-изомерами орто-H₂O, сопровождается повышением количества произведенного клетками углекислого газа, а также их биомассы (числа актов деления). Выявлено, что повышение скорости обменных процессов и биологической активности зависит от качества питания и возраста. Напротив, (также как при замедлении старения и удвоения продолжительности жизни [46]) репродуктивная функция и приращение массы клеток (более чем на 20 %) нечувствительны к составу питания, но увеличивается в растворе, обогащенном орто-H₂O. Обсуждение обнаруженных особенностей проведено в предположении повышения доли молекул орто-H₂O (из-за предварительного обогащения воды этими изомерами [23]) в окрестности водных каналов клеточной мембраны, которые пропускают только мономеры H₂O и определяют скорость обменных процессов.

Заметим, что ключевым фактором в процессе старения дрожжевых клеток [46] является слипание клеточных белков и образование кластеров белков (димеров и пр.) в ядрышке. Ранее нами было показано [31], что обогащение водного раствора белка лизоцима орто-H₂O изомерами препятствует образованию димеров белка в растворе. Это проявляется в кардинальном отличии морфологии кристаллов лизоцима, выращенных из раствора на воде, обогащенной орто-H₂O изомерами, и на дистиллированной воде. Впервые [31] кристалл лизоцима был выращен нами в форме конической дислокационной спирали с приращением мономерами лизоцима из раствора, обогащенного орто-

H₂O, в отличие от традиционной формы пирамиды с прямоугольным основанием и прямоугольными уступами на плоскостях, указывающими на приращение димерами.

Возможно это свойство орто-изомеров H₂O препятствовать образованию димеров белка лизоцима в растворе [31] проявилось в торможении старения [46] дрожжевых клеток [45, 22] из-за предотвращения слипания белков [46]. Несомненно, предложенный молекулярный механизм повышения биологической активности дрожжевых клеток является заманчивым и требует более детального обоснования.

Локализация мономеров H₂O в каналах льдоподобных структур воды

Известно [18], что открытие водных каналов в биологических мембранах со скоростью пропускания до 3×10^9 молекул H₂O в секунду, которое было отмечено нобелевской премией 2003 г., настоятельно потребовало обоснования существования мономеров H₂O в водных растворах для обеспечения такой скорости транспорта мономеров. При этом конечное значение энергии водородной связи не позволяет принять предположение авторов [18] о спонтанном освобождении мономеров H₂O в окрестности водного канала с разрывом водородных связей без указания источника и аккумулятора энергии в окрестности канала. В данном разделе на основе имеющихся экспериментальных данных и модельного расчета предложен и обсуждается механизм удержания мономеров H₂O в пустотах льдоподобных комплексов со структурой гексагонального льда Ih, существование которых также обосновывается.

Известно [1], что контур полосы валентных ОН колебаний воды является функцией распределения ОН осцилляторов по частоте и имеет ненулевые значения в области характеристической полосы ~ 3220 см⁻¹ структуры гексагонального льда Ih и линий $\nu_1=3657$ см⁻¹ и $\nu_3=3756$ см⁻¹ мономеров H₂O, что указывает на их присутствие в воде, что согласуется с другими работами [47]. Напротив, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и обработка спектров [12, 13] позволила нам выявить наличие вклада колебаний в окрестности частоты $\nu_1=3657$ см⁻¹ в огибающую ОН полосы, что указывало на их присутствие в воде.

Как упоминалось выше методом четырехфотонной спектроскопии [25, 26] нам удалось зарегистрировать узкие ($0.1-0.3$ см⁻¹) линии в воде и водных растворах, которые были отнесены к вращательным резонансам мономеров H₂O, H₂O₂ и ОН [26]. Более того, нам удалось идентифицировать вращательные переходы орто и пара спиновых изомеров H₂O как в воде [23-26], так и во льду Ih [48]. На рис.6 показан фрагмент спектров из работы [26] четырехфотонного рассеяния в области $73-91$ см⁻¹ водного раствора белка (квадраты) и воды (полые круги) после нормировки на амплитуду линии 88.1 см⁻¹ вращательного перехода ($4_{14} - 3_{03}$) орто-H₂O. Из рисунка видно, что образование гидратных оболочек белка при его добавлении в воду (Рис.6, квадраты) сопровождается селективным связыванием пара-H₂O и уменьшением амплитуды линии этого изомера 79.8 см⁻¹ ($4_{04} - 3_{13}$). Напротив, амплитуда линии ($4_{14} - 3_{03}$) орто-H₂O увеличилась в 8 раз по сравнению с водой без белка. ЯМР спектроскопия изомеров орто-H₂O в воде [23] также показала корреляцию содержания этих мономеров в образцах с данными четырехфотонной спектроскопии.

Недавно [11], спектроскопия рассеяния рентгеновских пучков в воде и льдах, проведенная на новом ускорителе пятого поколения, убедительно подтвердила наличие в воде флуктуаций плотности упорядоченных (малой плотности) и неупорядоченных (плотно упакованных) структур, а также наши данные о существовании в воде мономеров H₂O.

Ранее спектроскопия поглощения воды в дальнем инфракрасном диапазоне $10-100$ см⁻¹ (300 ГГц– 3 ТГц) [49] с использованием перестраиваемого синхротронного излучения с разрешением 2 см⁻¹ и шагом перестройки 2.6 см⁻¹ выявила немонотонную дисперсию показателя поглощения, значение которого увеличивается с повышением частоты

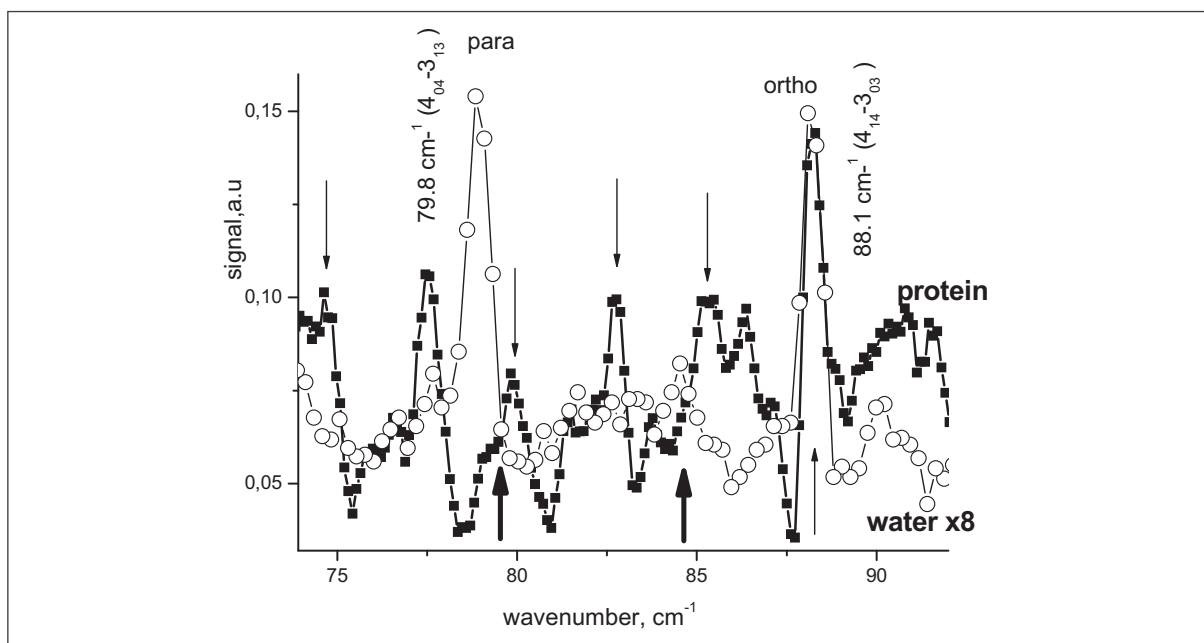


Рис. 6. Фрагменты спектров [26] раствора белка (квадраты) α -химотрипсин (концентрация 17 мг/мл) в диапазоне $73\text{--}91\text{ см}^{-1}$ и воды *Milli-Q* (полые круги) после умножения на фактор $\times 8$. Вращательные резонансы орто- (тонкие стрелки) и пара-изомеров (толстые стрелки) молекулы воды обозначены разными стрелками.

и имеет три локальных минимума на рассматриваемом диапазоне частот. Авторы работы [49] отнесли полученную зависимость к проявлению межмолекулярных колебаний водородосвязанных комплексов. Однако, проведенное нами сглаживание спектра вращательных линий из базы данных [50] H_2O с шагом $\sim 2\text{ см}^{-1}$ для сравнения со спектрами работы [48], показывает (см. Рис.7) повышение коэффициента поглощения и его модуляцию (линия), как и в жидкой воде [49]. Для удобства сравнения спектр поглощения (круги) был сдвинут на 5 см^{-1} в сторону высоких частот в пределах точности эксперимента, определяемой разрешающей способностью, шагом перестройки и калибровкой шкалы спектрометра, которая в работе не обсуждается. Наблюдаемое качественное совпадение наклона и модуляции зависимостей показателя поглощения воды и интенсивностей линий вращательных переходов молекул H_2O в рассматриваемом диапазоне частот $10\text{--}100\text{ см}^{-1}$ ($300\text{ ГГц--}3\text{ ТГц}$) дают основание интерпретировать их как проявление вращения свободных мономеров в воде.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных, полученных разными методами, обоснованно показывает присутствие мономеров H_2O в воде и их вращение как в газе. Однако, оставалось неясным в какой полости в воде молекулы H_2O локализованы так, что могут вращаться в течение длительного времени по сравнению со временем ($1\text{--}2\text{ пс}$) переключения водородных связей [51].

Известно [34], что подобная полость образуется в криогенной матрице при образовании льда из аргона с молекулами воды. В этих полостях спиновые изомеры H_2O вращаются при температуре до 6 К , что позволяет отдельно наблюдать за температурной эволюцией концентрации орто и пара-изомеров H_2O . Кроме этого авторы [34] установили, что скорость орто-пара конверсии, которая измерялась по отношению интенсивностей вращательных линий орто/пара изомеров H_2O , значительно увеличивалась при наличии градиентного магнитного поля электронных спинов триплетного кислорода, инжигированного в криогенную матрицу Другим примером такой полости является цилиндрический канал углеродной нанотрубки диаметром 1.4 нм , в котором молекулы

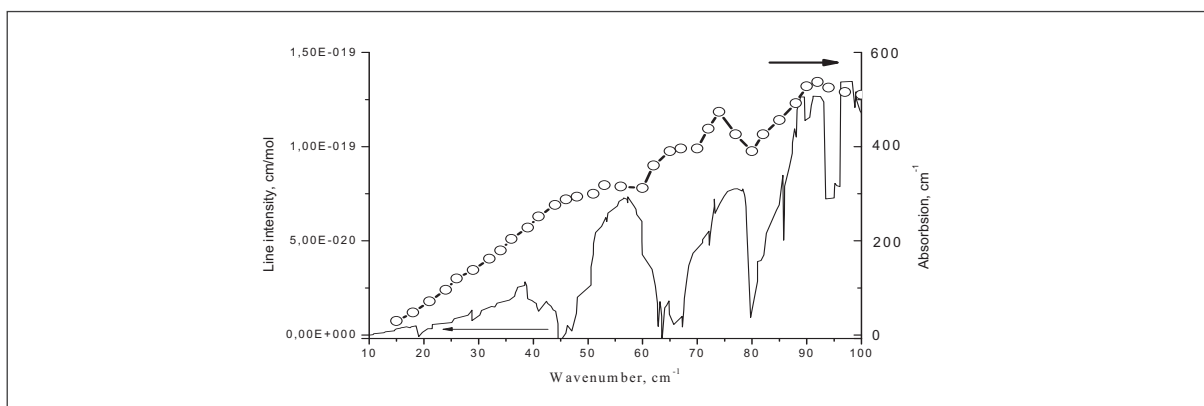


Рис. 7. Спектр поглощения синхротронного излучения в воде (круги) [48] с разрешением 2 cm^{-1} и сглаженный с таким же шагом спектр молекул H_2O (линия) [49].

H_2O сохраняют подвижность до $\sim 8 \text{ K}$, как показал эксперимент по рассеянию нейтронов [52].

Мы предположили, что в воде такими полостями могут быть каналы льдоподобных структур гексагонального льда I_h , диаметр ($\sim 5.7 \text{ \AA}$) которых вдоль оси c [1] позволяет молекулам H_2O вращаться свободно как в газе. Это предположение основано на модельных представлениях [1] и следующих экспериментальных фактах, часть из которых обсуждалась выше:

1) ранее [53] было высказано предположение о быстром перемещении атомов и молекул по пустотам кристаллической структуры;

2) последующие эксперименты подтвердили это предположение на примере быстрой диффузии и каналирования заряженных частиц (протонов и α -частиц) в кристаллах [54];

3) обоснование движения мономеров H_2O и ионов H_3O^+ по каналам гексагонального льда I_h диаметром 5.7 \AA [55];

4) измерение пространственного периода структуры гексагонального льда I_h в пленке воды комнатной температуре [28] показало, что она является доминирующей структурной формой воды и энергетически выгодной даже при комнатной температуре [28];

5) измерение методом рассеяния медленных нейтронов [56] в воде двух скоростей звука, характерных для воды $\sim 1530 \text{ м/с}$ и льда $I_h \sim 3200 \text{ м/с}$. При этом вторая скорость звука (3200 м/с) была названа авторами как «быстрый» звук в воде (fast sound);

6) наблюдение расщепление ОН полосы КР в воде на спектральную компоненту льда и компоненту тетрамерных комплексов [16];

7) наблюдение в КР спектре воды уменьшение вклада спектральных компонент льда при нагревании до $99 \text{ }^\circ\text{C}$ с одновременным повышением вклада в полосе частот мономеров и малоразмерных комплексов [12, 13];

8) позднее [11] малоугловое рассеяние рентгеновских пучков подтвердило наши выводы и показало, что в воде (вплоть до температуры $90 \text{ }^\circ\text{C}$) существуют водородосвязанные комплексы со структурой подобной льду I_h ;

9) недавно [57] при выращивании льда из паров H_2O на поверхности сверхтекучего гелия было установлено, что лед образуется только в виде трех структурных форм: аморфного, кубического и гексагонального I_h , из которых, при нагреве выше температуры 200 K , остается один гексагональный лед, что соотносится с наблюдением структуры льда в воде [28] (см. п.4);

10) при столкновительной спонтанной структуризации молекул H₂O в молекулярном пучке при его охлаждении в сверхзвуковой струе [58] были выявлены только гексамерные структуры, что подтверждает их устойчивость и вероятность образования;

11) при этом, на стадии образования простейшего молекулярного комплекса, димера, из молекул H₂O [27] было установлено, что димеры из пара-пара спиновых изомеров H₂O имеют меньшие значения энергии, чем димеры из орто-орто изомеров.

Несомненно, что эта энергетически обусловленная способность свободных молекул H₂O образовывать водородосвязанные ансамбли [27], преимущественно, гексамерные структурные ансамбли в газовой фазе [58], в воде [11, 12, 28, 56] и при эпитаксиальном образовании кристаллов льда [57] дает основание полагать, что эта способность сохраниться при формировании гидратных оболочек белков и других биополимеров в воде. Это предположение обосновывается экспериментальными результатами ряда исследовательских групп. Более того, при формировании гидратных оболочек была обнаружена спиновая селективность связывания молекул H₂O как при образовании димеров [27]:

12) пропускание паров воды над поверхностью высушенных белков и ДНК [59] сопровождалось спин-селективным взаимодействием (связыванием) пара-изомеров H₂O с гидрофильной поверхностью биополимеров и нарушением равновесного 3:1 орто/пара отношения в сторону обогащения орто-изомерами паров H₂O;

13) позднее [26] мы обнаружили спиновую избирательность пара-изомеров H₂O при взаимодействии с белками в водных растворах по подавлению спектральных линий пара-H₂O в спектрах четырехфотонного рассеяния (см. рис. 6);

14) затем подобная селективность была выявлена нами также и в растворах ДНК [60, 61]

15) нелинейная бриллюэновская спектроскопия суспензии гидрофобных углеродных нанотрубок и растворов гидрофильных биомолекул [62] показала, что спин-селективное формирование гидратных слоев биомолекул [26, 59-61] сопровождается также увеличением бриллюэновского сдвига, что указывает на увеличение упругости раствора и скорости звука в нем, которое, скорее всего, обусловлено структурированием гидратных слоев;

16) спектральная компонента ($\sim 3200 \text{ см}^{-1}$) массивного льда *1h* доминирует в огибающей ОН полосы [63] комбинационного рассеяния в кристаллах белка лизоцима и тауматина, которые содержат до 70% воды. Причем, чем совершеннее структура кристалла по данным рентгеноструктурного анализа, тем выше доля этой компоненты;

17) в работе [64, 65] было показано, что молекулы H₂O в гидратных слоях антифризных белков (antifreeze protein) образуют структуру гексагонального льда *1h*.

Перечисленная выше совокупность экспериментальных данных дает основание допустить существование в воде устойчивых молекулярных комплексов со структурой льда *1h*, численность которых флуктуирует и находится в динамическом равновесии с менее структурированными комплексами и мономерами H₂O. Тогда, если структуры льда *1h* существуют в воде и любом водном растворе, включая кровь и плазму, то мономеры H₂O могут находиться в каналах этой структуры (**как в транспортных наноконтейнерах**) и вращаться свободно как в газе, что наблюдалось в экспериментах.

Более того, наличие именно свободных мономеров в льдоподобных каналах гидратных оболочек биомолекул может обеспечивать и доставку/эвакуацию и транспортную скорость мономеров H₂O через водные каналы [18] мембран до $3 \cdot 10^9$ молекул в секунду. Существенно, что такой механизм работает без нарушения закона сохранения энергии, которая необходима для разрыва водородной связи при освобождении мономера из комплекса молекул, как предполагали авторы работы [18]. Однако оставалось неясным, почему мономеры H₂O, двигаясь внутри канала со средней тепловой скоростью, не покидают его и вовлекаются в водородосвязанные комплексы, а остаются в

нем, как в ловушке, и проявляются в эксперименте. Принимая во внимание рассмотренные выше свойства воды и формирования льдоподобных структур в воде и растворах, мы предположили, что внутри канала могут существовать условия пленения и удержания мономеров H_2O .

Проведенный затем численный эксперимент [66] о движении ротатора с диполем в электрическом поле канала кристалла позволил получить нетривиальные решения, которые включают захват ротатора внутри канала и указывают на реальность такого режима. Несмотря на классический подход к анализу движения наночастиц (молекулярных ротаторов) в наноразмерных каналах, полученные решения имеют ясный физический смысл, согласуются с экспериментом и позволяют обосновать некоторые наблюдаемые процессы, не получившие ясной физической интерпретации. Так проникновение молекул H_2O в углеродные нанотрубки диаметром $\sim 10 \text{ \AA}$, которое не было ожидаемым [67], длительное пребывание и пульсирующие движения молекул [68] согласуются с полученным решением удержания и захвата [66]. Последующая регистрация движения молекул H_2O методом рассеяния нейтронов в углеродных нанотрубках при температурах до 8 К [52] без изучения характера движения указывают на то, что наноразмерные каналы могут быть контейнерами для локализации и доставки молекул H_2O . В других случаях, они могут быть проницаемы, что является, также, обоснованием движения молекул H_2O через каналы аквапориновых белков в биологических мембранах, которое не является очевидным (без привлечения квантового подхода) для каналов диаметром до 3 \AA [18].

Особый, на наш взгляд, интерес здесь представляет избирательность решения (характера движения) к незначительным вариациям параметров частицы на входе в канал: от отражения до проницаемости и захвата. Подобная чувствительность может быть использована для сепарации частиц (молекул) при их пропускании через «механический сепаратор-мембрану», собранную в виде пучка нанотрубок [52, 67, 68], или пленку нанополиэтилена с нанопорами [69].

Несомненно, весьма перспективным является учет проявления квантовых эффектов на характер движения в каналах частиц, отличающихся, например, только спиновой поляризацией [54]. Так сепарация спиновых изомеров орто- H_2O и пара- H_2O по времени удержания в каналах зарегистрирована экспериментально при пропускании паров воды через нанопористые фильтры [15], но физика этого явления (движение и орто-пара конверсия вблизи поверхности) остается до конца не выясненной [70].

Недавно авторам работы [71] удалось впервые экспериментально обосновать предложенную модель спиновой конверсии орто-пара изомеров молекул водорода H_2 и дейтерия D_2 на немагнитной поверхности льда. Учет механизма штарковского сдвига уровней [37], который создает смешанные квантовые состояния двух изомеров в полях с напряженностью 10^{11} В/м и градиентом 10^{20} В/м , позволил адекватно описать наблюдаемую конверсию. Такие параметры достижимы на масштабах атомно-молекулярных слоев поверхности [71] обычного льда. Отсюда непосредственно следует, что квазижидкий слой, который существует на поверхности льда до температуры $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ [72] и являлся одной из аномалий воды неизвестной природы, имеет квантовую основу. Его механизм образования обусловлен конверсией пара-орто спиновых изомеров H_2O в условиях неравновесности объемной воды по спиновой температуре с перегревом до $240 \text{ }^\circ\text{C}$ [24]. Несомненно, что этот механизм конверсии будет принят нами во внимание при решении задачи движения ротатора (молекул) в порах или каналах кристаллов с учетом их квантовых отличий по спиновому моменту.

Выводы

Таким образом, суммирование и анализ экспериментальных данных, полученных на принципиально новых установках: рентгеновских спектрометрах пятого поколения [11] с использованием узконаправленных и почти монохроматических X-пучков, низкочастотной четырехфотонной спектроскопии крыла Релея [24-26], ЯМР спектроскопии воды и представления спектров в единицах протонной плотности [23], а также спектрометров комбинационного рассеяния [12, 13, 16, 30, 31, 41, 42], ИК [43] и микроволнового [49] поглощения дают основание сделать заключение о влиянии фактора объективно существующих двух спиновых модификаций молекул H₂O (орто- и пара-спиновых изомеров) [15, 33-37] на свойства воды как раствора жидкостей, образующихся при конденсации этих изомеров. При этом часть молекул H₂O находится в свободном состоянии мономеров [11] с нарушением равновесного (3:1) орто/пара отношения [15] в сторону трехкратного (1:1) уменьшения орто-изомеров при комнатной температуре [24]. Стремление термодинамической системы к равновесному состоянию и возможность спонтанной пара-орто конверсии [33-37, 71] проявляются в колебаниях концентрации орто-пара изомеров над поверхностью воды [43] и, соответственно, аномальных флуктуациях (см. Рис. 3) центра ОН полосы в воде и его осцилляциях [41], а также в обогащении на (15-17) % воды орто-изомерами [23] при кавитационном испарении [24, 30, 31].

На основе этих представлений удалось непротиворечиво объяснить многие известные аномалии воды (квантовую природу особых точек [17] и квазижидкого слоя [72]), ряд экспериментально наблюдаемых особенностей в биофизике клетки в нативных условиях (куриное яйцо) и в водных растворах (скачок «текучести» эритроцитов в микрокапиллярах и раствора гемоглобина в окрестности особой точки 36.6 °C).

Впервые, насколько нам известно, предпринята попытка обосновать физический механизм недавно обнаруженного явления повышения биологической активности дрожжевых клеток [22, 45] в питательном растворе на воде, обогащенной орто-изомерами H₂O, которое проявляется как замедление их старения [46].

Модифицирована известная [1, 4] клатратная модель, в соответствии с которой экспериментально обосновано существование структуры (каналы или клетки) льда *Ih* в воде и любом водном растворе, включая кровь и плазму, с мономерами H₂O внутри (**как в транспортных наноконтейнерах**). При этом показано, что наличие именно свободных мономеров в льдоподобных каналах гидратных оболочек биомолекул может обеспечивать и доставку/эвакуацию и транспортную скорость мономеров H₂O через водные каналы [18] мембран до 3*10⁹ молекул в секунду. Существенно, что такой механизм работает без нарушения закона сохранения энергии, которая необходима для разрыва водородной связи при освобождении мономера из комплекса молекул, как предполагали авторы работы [18]. Численный эксперимент показал существование нетривиальных решений удержания и пленения мономеров-ротаторов в каналах подобных льду *Ih*.

Работа выполнялась при частичной поддержке гранта РФФИ 11-02-00034а.

Литература

1. For a review, *Water – A Comprehensive Treatise*, Ed. F.Franks, Plenum, New York, 1972; *The structure and Properties of Water*, Ed. D.Eisenberg and W.Kausman, Oxford Univ., Oxford, 1969; *Water Science Reviews*, Ed. F.Franks, Cambridge University Press, 1985; *Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and Hydrogen of Ions*, Samoilov O.Ya., Consultants Bureau, New York, 1965; *Физические свойства и структура воды*, Зацепина Г.Н., Изд. Московского Государственного Университета, Москва, 1998. – 184 с.; M. Chaplin, *Water Structure and Science*, www.btinternet.com/martin.chaplin/phase.html.
2. *Röntgen W.C.* Ueber die Constitution des flüssigen Wassers // *Ann. d. Phys. u. Chem. N.F.*, 1891, **XLV**, 91-97.
3. *Наберухин Ю.И.* К столетию статьи Рентгена о структуре воды // *Ж. структ. Химии*, 1992, **33**(6), 5-7.
4. *Л. Полинг.* Природа химической связи // *Мир*, Москва, 1960, 320 стр.

5. *I. D. Sokolov* In: Coll. of Works "Hydrogen Bond"// Ed. I.D. Sokolov. Nauka, Moscow, 1981, [in Russian].
6. *Bernal J.D. and Fowler R.H.*// J. Chem. Phys., 1933, **1**, 515.
7. *Pople J.A.*// Proc. Roy. Soc., 1951, **205**, 163-178.
8. *Stanley H.E. and Teixeira H.J.*// 1980, J. Chem. Phys., **73**, 3403.
9. *Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I.* Thermodynamic functions of liquid water calculated from the temperature evolution of the vibration spectrum contour// Spectrochimica Acta, Part A: Mol. & Biomolecular Spectroscopy, 2005, **61**(8), 1789-1794 ().
10. *Malenkov G.* Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties// Topical Review. J. Phys. Condens. Matter. 2009, **21**(28), 283101.
11. *Huang H.C., Wikfeldt K.T., Tokushima T., Nordlund D., Harada Y., Bergmann U., Niebuhr M., Weiss T.M., Horikawa Y., Leetma M., Ljungberg M. P., Takahashi O., Lenz A., Ojamae L., Lyubartsev A. P., Shin S., Pettersson L. G. M., and Nilsson A.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2009, **106**(36), 15214, www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0904743106.
12. *Pershin S.M., Bunkin A.F., Lukyanchenko V.A., Nigmatullin R.R.* Detection of the OH band fine structure in liquid water by means of new treatment procedure based on the statistics of the fractional moments// Laser Phys. Lett., 2007, **4**(11), 808-813.
13. *Першин С.М., Бункин А.Ф., Лукьянченко В.А.* Эволюция спектральной компоненты льда в ОН полосе воды при температуре от 13 до 99 °C// Квант. Электроника, 2010, **40**(12), 1146-1148.
14. *Vezzoli G. C., Dachille F., Roy R.*// J. Polymer Sci. 1969, **A 17**, 1557.
15. *Tikhonov V.I., and Volkov A.A.* Separation of Water into Its Ortho and Para Isomers// Science, 2002, **296**, 2363.
16. *Pershin S.* Two Liquid Water// Physics of Wave Phenomena, 2005, **13**(4), 192-208.
17. *Pershin S.* Coincidence of rotational energy of ortho-para molecules and translation energy near specific temperatures in water and ice// Phys. of Wave Phenomena, 2008, **16**(1), 15-25.
18. *Murata K., Mitsuoka K., Hirai T., Walz T., Agre P., Heymann J.B., Engel A., Fujiyoshi Y.* Structural determinants of water permeation through aquaporin-1// 2000, Nature, 407, 599-602.
19. *Artmann G.M., Kelemen C., Porst D., Buldt G., and Chien S.* Temperature Transitions of Protein Properties in Human Red Blood Cells// Biophys. J., 1998, **75**, 3179-3185.
20. *Artmann G.M., Digel I., Zerlin K.F., Maggakis-Kelemen Ch., Linder Pt., Porst D., Kayser P., Stadler A.M., Dikta G., Artmann A.T.* Hemoglobin senses body temperature// Eur Biophys J. 2009, **38**, 589-595.
21. *Zerlin K.F., Kasischke N., Digel I., Maggakis-Kelemen Ch., Artmann A.T., Porst D., Kayser P., Linder Pt., Artmann G.M.* Structural transition temperature of hemoglobins correlates with species' body temperature// Eur Biophys J., 2007, **37**, 1-10.
22. *Першин С.М., Исмаилов Э.Ш., Сулейманова З.Г., Абдулмагомедова З.Н., Загирова Д.З.* Повышение биологической активности дрожжевых клеток в питательном растворе на воде, обогащенной орто-изомерами H₂O// Phys. of Wave Phenomena, 2012, **20**(3), 223-230.
23. *Pershin S.M., Bunkin A.F., Anisimov N.V., and Pirogov Yu.A.* Water Enrichment by H₂O ortho-Isomer: Four-Photon and NMR Spectroscopy// Laser Physics, 2009, **19**(3), 410-413.
24. *Pershin S.M. and Bunkin A.F.* Temperature Evolution of the Relative Concentration of the H₂O Ortho/Para Spin Isomers in Water Studied with Four-Photon Laser Spectroscopy// Laser Physics, 2009, **19**(7), 1410-1414.
25. *Bunkin A.F., Nurmatov A.A., Pershin S.M., and Vigasin A.A.* J. Ram. Spectrosc.// 2005, **36**, 145-147.
26. *Bunkin A.F., Nurmatov A.A., Pershin S.M.* Когерентная четырехфотонная спектроскопия низкочастотных либраций молекул в жидкости// УФН, 2006, **176**, №8, 883-889.
27. *Kuyanov-Prozument K., Choi M. Y., and Vilesov A.F.* Spectrum and infrared intensities of OH-stretching bands of water dimers// J. of Chem. Phys., 2010, **132**, 014304.
28. *Linesh K.B., and Frenken J.W.M.* Experimental Evidence for Ice Formation at Room Temperature// Appl. Phys. Lett., 2008, **101**, 036101.
29. Физические величины. Справочник под ред. И.С.Григорьева и Е.З. Мейлихова-М.; Энергоатомиздат, 1991. -1232 с. ISBN 5-283-04013-5
30. *Pershin S.M. and Bunkin A.F.* Modification of water in ultrasonic cavitation field// Phys. of Wave Phenomena, 2004, **12**(1), 1-5.
31. *Bunkin A.F., Pershin S.M., Раишковиц Л.Н.* Изменение формы спектра комбинационного рассеяния валентных ОН-колебаний молекул воды в ультразвуковом кавитационном поле// Опт. и спектр., 2004, **96**(4), 568-572.
32. *Rao M. L., Sedlmayr S. R., Roy R., and Kanzius John* Polarized microwave and RF radiation effects on the structure and stability of liquid water// CURRENT SCIENCE, 2010, **98**(11), 1500-1504.
33. *Buntkowsky G., Limbach H.-H., Walaszek B., Adamczyk A., Xu Y., Breitzke H., Schweitzer A., Gutmann T., Wachtler M., Frydel J., Emmeler Th., Amadeu N., Tietze D.* Mechanism of Ortho/Para-H₂O Conversion in Ice// Z. Phys. Chem. (2008), **222**. 1049-1054.

34. Michout X., Vasserot Anne-Marie, Abouaf-Marguin L. Temperature and time effects on the rovibrational structure of fundamentals of H₂O trapped in solid argon: hindered rotation and RTC satellite// *Vibr. Spectrosc.*, 2004, **34**, 83-93.
35. Chapovsky P.L. and Hermans L.J.F.// *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1999, **50**, 315-345.
36. Cosleou J., Herlemont F., Khelkhal M., Legrand J., and Chapovsky P.L. Nuclear spin conversion in CH₃F induced by an alternating electric field// *Eur. Phys. J. D*, 2000, **10**, 99-104.
37. Moro R., Bulthuis J., Heinrich J., and Kresin V.V. Electrostatic deflection of the water molecule: A fundamental asymmetric rotor// *Physical Review*, 2007, **A 75**, 013415.
38. Першин С.М., Крутянский Л.М., Лукьянченко В.А. Об обнаружении неравновесных фазовых переходов в воде// *Письма в ЖЭТФ*, 2011, **94**(2), 131-136.
39. Pershin S.M. Ortho/Para H₂O Conversion in Water and a Jump in Fluidity of Erythrocytes through a Microcapillary at the Temperature 36.6 +/- 0.3^oC// *Phys. of Wave Phenomena*, 2009, **17**(4), 241-250.
40. Pershin S.M. Двухжидкостная вода: орто-пара H₂O(D₂O) и скачок деформируемости эритроцитов при 36.6 в H₂O и 37.4^oС в D₂O// тезисы докладов симпозиума "Молекулярная структура воды и её роль в механизмах биоэлектромагнитных явлений", Изд-во Института теоретической и экспериментальной биофизики РАН, г. Пущино, Моск. обл., 5–8 июля 2011; <http://www.biophys.ru>
41. Pershin S.M. Harmonic oscillations of the concentration of H-bond in liquid water// *Laser Physics*, 2006, **16**(7), 1-7.
42. Bunkin A.F., Lyakhov G.A., Pershin S.M., and Suyazov N.V.// *J. Ram. Spectrosc.*, 2000, **31**, 857-861.
43. Morré D.J., Orczyk J., Hignite H., and Kim C. Regular oscillatory behavior of aqueous solutions of CuII salts related to effects on equilibrium dynamics of ortho/para hydrogen spin isomers of water// *J. Inorganic Biochemistry*, 2008, **102** (2), 260-267.
44. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика. Часть 1. 5-е издание. Москва: Физматлит, 2002.
45. Исмаилов Э.Ш., Першин С.М., Минхаджеев Г.М., Абдулмагомедова З.Н., Рабаданов Г.А. Возможности использования кавитационно-обработанной воды в биотехнологии// тезисы докладов симпозиума "Молекулярная структура воды и её роль в механизмах биоэлектромагнитных явлений", Изд-во Института теоретической и экспериментальной биофизики РАН, г. Пущино, Моск. обл., 5–8 июля 2011; <http://www.biophys.ru>
46. Ünal E., Kinde B., Amon A. Gametogenesis Eliminates Age-Induced Cellular Damage and Resets Life Span in Yeast// *Science*, 2011, **332**(6037), 1554–1557; DOI: 10.1126/science.1204349.
47. Ляценок А.К., Дуняшев Л.В., Дуняшев В.С. Пространственная структура воды во всей области ближнего порядка// *Ж. Структурной химии*, 2006, **47**, S36-S53.
48. Bunkin A.F., Pershin S.M. Observation of rotation resonances of ortho and para spin-isomers of the H₂O molecule in hexagonal ice using four-photon laser spectroscopy// *Physics of Wave Phenomena*, 2010, **18**(4), 237.
49. Woods K.N., Wiedemann H. The influence of chain dynamics on the far-infrared spectrum of liquid methanol-water mixtures// *J. Chem. Phys.* 2005, **123**, 134507-134511; and *Chem. Phys. Lett.* 2004, **393**, 159-165.
50. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Benner D.Ch., Brick M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C., Chance Jr.K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Hartmann J.-M., Jucks K.W., Maki A.G., Mandin J.-Y., Massie S.T., Orphal J., Perrin A., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Tolchenov R.N., Toth R.A., Auwera J.V., Varanasi P., and Wagner G. The HITRAN 2004 Molecular Spectroscopic Database// *J. Quant. Spectr. Radiant. Transfer* 2005, **96**, 139-156, www.elsevier.com/locate/jqsrt
51. Nibbering E.T.J., Elsaesser T. Ultrafast vibrational dynamics of hydrogen bonds in the condensed phase// *Chem Rev.*, 2004, **104**, 1887–1914.
52. Kolesnikov A.I., Zanotti J.-M., Loong Ch.-K. and Thiyagarajan P. Anomalously Soft Dynamics of Water in a Nanotube: A Revelation of Nanoscale Confinement// *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**(3), 035503.
53. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости// Л.: Из-во АН СССР, 1945

QUANTUM DIFFERENCE OF ORTHO-PARA SPIN-ISOMERS H₂O AS A PHYSICAL BASIS OF WATER ANOMALY PROPERTIES

S.M. Pershin

Wave Research Center of Prokhorov general physics institute, Russian Academy of Sciences

pershin@kapella.gpi.ru

Received 18.06.2012

Quantum differences of the ortho (with magnetic moment) and para (without magnetic moment) spin-isomers of H₂O molecules, which we have observed in water for the first time to our best knowledge, are analyzed as the basic factor that determines physical water properties. It was revealed, that the values of water critical temperature T_c (4, 19, 36.6 °C and etc.) satisfy to the resonance condition: $kT_c \approx h\Omega$, where the kinetic energy of molecules is equal to the energy of the rotational quantum. Predictive property of this condition was checked for critical temperature values of heavy water (D₂O) and of normal water as well. On the basis of this condition the biophysical mechanism of the jump of erythrocytes permeability through a microcapillary 1.3 μm in diameter at the temperature 36.6 °C in aqueous solution on normal water and at 37.4 °C on heavy water is proposed and discussed. The physical processes which stimulate the beginning of hen egg nucleus division at the temperature 37.5 °C are also presented and discussed.