

Двухжидкостная вода: орто-пара $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ и скачок деформируемости эритроцитов при 36.6 в H_2O и 37.4 $^\circ\text{C}$ в D_2O

С.М.Першин

Научный центр волновых исследований ИОФ им. А.М.Прохорова РАН,
Вавилова 38, 119991, Москва, Россия, pershin@kapella.gpi.ru

Из существующих моделей воды наиболее известными являются смешанная (вода как смесь двух жидкостей) и с непрерывным распределением водородных связей (Ю. Наберухин, Г. Маленков). При этом модель двухжидкостной воды, одна из которых содержит льдоподобные каркасы, первым, по-видимому, предложил Рентген в 1891. Затем она была поддержана (Бернал и Фауллер) и расширена включением в рассмотрение клатратов (О.Я. Самойлов, Дж. Попл, Л. Поуллинг) и других комплексов. Новые данные по рассеянию X-пучков (А. Nilsson et al.) и рамановской спектроскопии (Першин С. и др.) о наблюдении устойчивых спектральных компонент гексамерного льда 1h и тетрамерных комплексов в воде и их температурной эволюции до 99 $^\circ\text{C}$ также поддерживают модель воды, как смеси двух жидкостей. На основе экспериментальных данных эта же модель была дополнена понятием смеси плотной и рыхлой воды (Roy R. et al. (1969) J Polymer Sci A 17:1557; H. Stanely; Kawamoto T, et al. (2004) J Chem Phys 120:5867), упорядоченной и разупорядоченной (R. Shen). Отсюда интуитивно ясно, что существуют какие-то базовые различия двух молекул H_2O , которые проявляются в воде и обеспечивают применимость двухструктурной модели. Есть ли такие отличия? Есть и весьма существенные.

Недавно обнаруженные нами (А.Бункин и др.) методом четырехфотонной спектроскопии вращательные спектры орто и пара спин-изомеров H_2O в воде формируют принципиально новое представление о двухжидкостной воде. Так наличие двух мономеров H_2O , отличающихся физическими свойствами: орто- H_2O всегда вращается в отличие от пара- H_2O , которые имеют основной уровень с нулевой вращательной энергией, должно проявляться в образовании двух жидкостей при их конденсации. При этом пара изомерам H_2O , поскольку они могут не вращаться, энергетически более выгодно образовывать льдоподобные структуры, чем орто- H_2O . Действительно, Vilesov A. et al. теоретически показал и экспериментально обосновал, что пара-пара H_2O димеры имеют квантовые состояния с энергией, меньшие, чем орто-орто H_2O димеры.

Известно (Limbach H-H. et al., and X. Michout et al.), что орто-пара взаимная конверсия происходит при возбуждении в неоднородном магнитном поле, например, молекулы триплетного O_2 и образовании смешанных квантовых состояний (П. Чаповский), когда энергетические уровни орто-пара H_2O практически совпадают. На этом основании мы предположили, что наблюдаемый скачок проницаемости эритроцитов через микрокапилляры (рис. 1a) в окрестности 36.6 и 37.2 $^\circ\text{C}$ в растворе на базе H_2O и D_2O , соответственно (G. Artmann et al.), обусловлен пара-орто конверсией этих молекул в поле триплетного кислорода при столкновительном возбуждении в условиях, тепловая энергия kT совпадает с энергией кванта вращательного перехода $h\Omega$ молекул H_2O или D_2O (рис.2). Отсюда ясно, что замена H_2O в растворе на D_2O приводит к смещению температуры скачка (рис. 1a) на 37.4 $^\circ\text{C}$, что совпадает с частотой вращательного перехода в D_2O , поскольку обогащение раствора орто-изомерами $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ приводит к разрыхлению гель-подобного гидратного слоя гемоглобина и более плотной его упаковки. Этот механизм орто-пара конверсии при $kT_b = h\Omega$ применим для объяснения корреляции температуры структурного перехода в растворе гемоглобина 14 организмов и температуры их тел (рис. 1b и 1c).

Работа выполнялась при частичной поддержке грантов РФФИ 09-02-01173, 08-02-00008, 10-02-90301-Вьет_a.

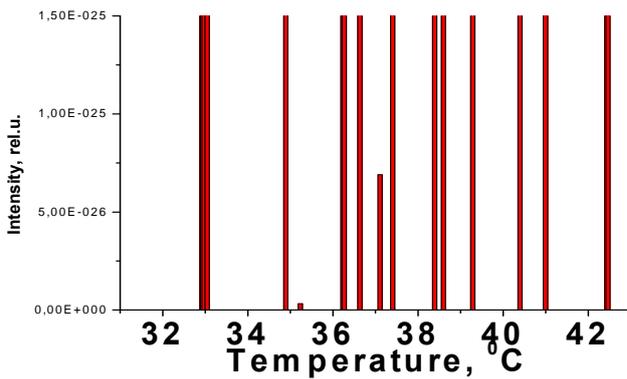
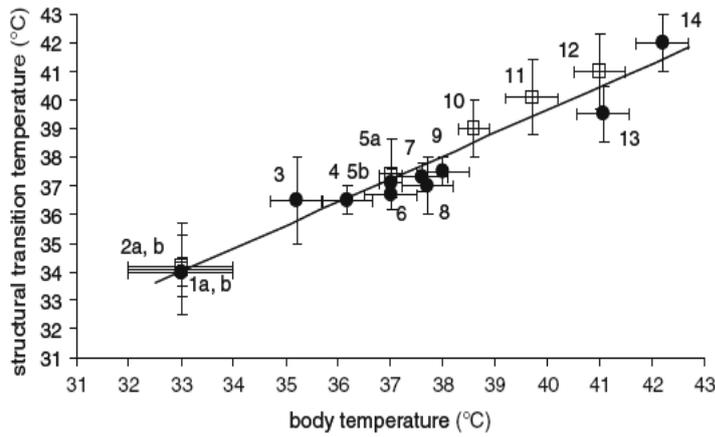
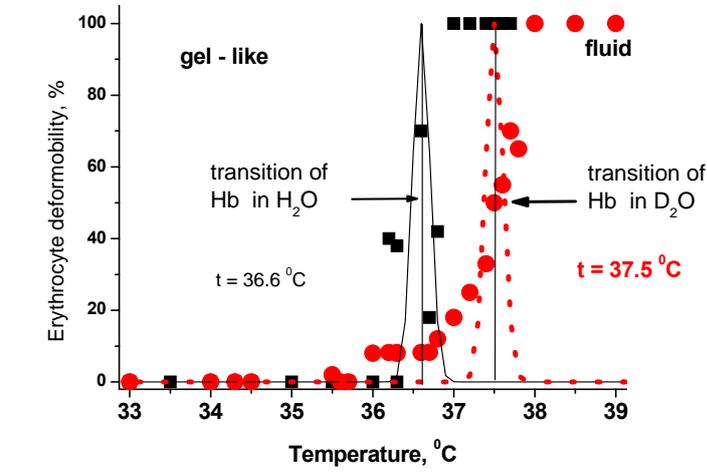


Рис.1. (А) - скачок деформируемости эритроцитов в физрастворе на базе H_2O (квадраты) и D_2O (круги) и линии вращательных переходов в воде (линия) и D_2O (точки); (В)- корреляция температуры структурного перехода (слипания) в растворе гемоглобина и температуры тела 14 организмов; (С)- частоты вращательных резонансов орто и пара- H_2O в единицах температуры (кТ)

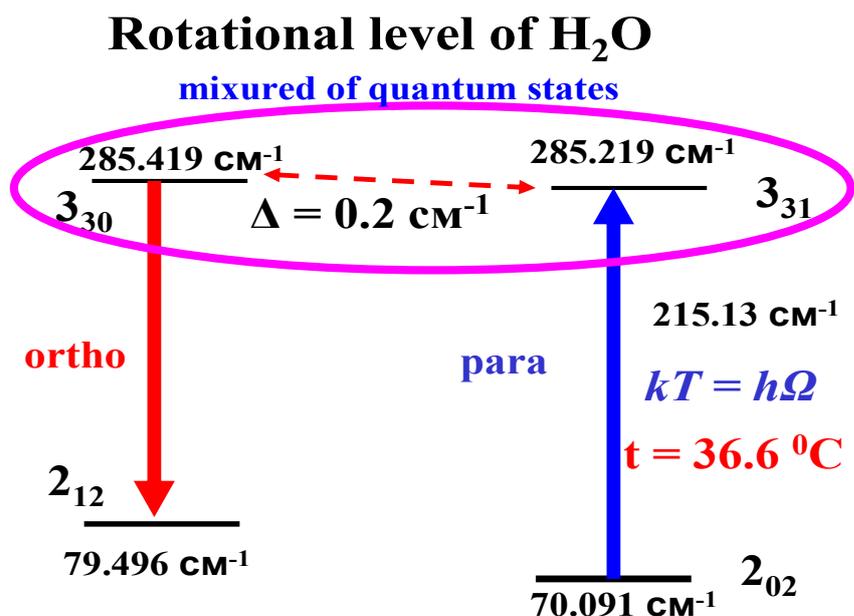


Рис.2. Совпадение энергии вращательного кванта ($h\Omega$) пара-Н₂О и тепловой энергии kT при 36.6 °С. Смешанное квантовое состояние уровней 285.419 и 285.219 cm^{-1} (орто/пара-Н₂О).

Литература

1. Röntgen W.C. // Ann. Phys. Chem. N.F. – 1891. – XLV. – S. 91 – 97.
2. Vezzoli GC, Dache F, Roy R (1969) J Polymer Sci A 17:1557; also see Inorg Chem 8: 2658 (1969).
3. G. Artmann et al. Hemoglobin senses body temperature, Eur Biophys J., **38**, 589 (2009)