



"МИС-РТ"-2021 Сборник №76-2-1
<http://ikar.udm.ru/mis-rt.htm>

4⁰C :

МАКСИМУМ

ПЛОТНОСТИ И

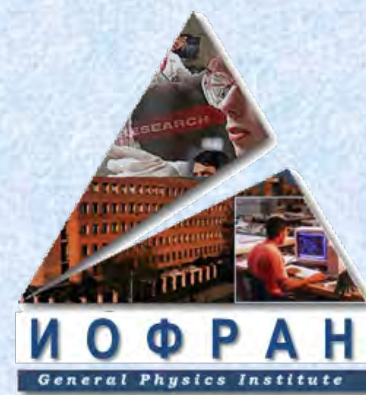
СИЛЫ Архимеда



Квантовая природа значений температур особых точек воды

-73, -42, 4, 19, 36.6, 48, 60 °C

Орто-пара конверсия?



Сергей Першин

Институт Общей Физики им. А.М. Прохорова РАН,

pershin@kapella.gpi.ru

СОДЕРЖАНИЕ

- Известно около 70 особых точек: М. Chaplin, www.btinternet.com/martin.chaplin/phase.html
- 4 °С – максимум плотности,
- реверсия конвекции в объёме,
- 4-кратный резонанс орто-пара конверсии Н₂О
- 19 °С – Ягужинский Л.С. -фосфорилирование
- 36.6 °С – минимум C_p , температура тела, деление ядра в яйце
- ФИЗИКА ЯВЛЕНИЯ:
- РЕЗОНАНС ВРАЩАТЕЛЬНЫХ КВАНТОВ И ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ В ОКРЕСТНОСТИ ОСОБЫХ ТОЧЕК: орто-пара конверсия спин-изомеров Н₂О

Транспорт мономеров H_2O :

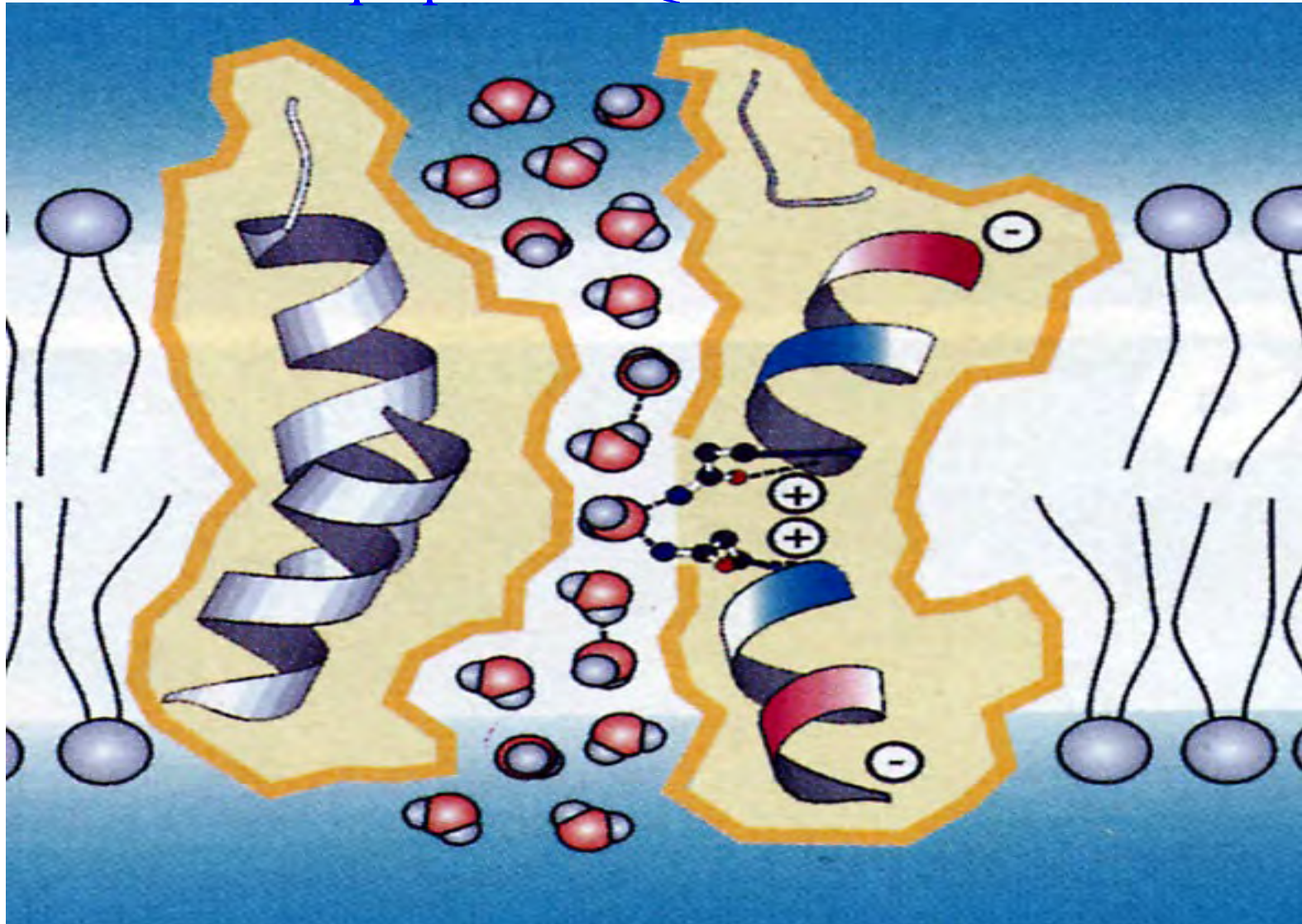
скорость $3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$

Diameter aquaporine AQP-1 channel = 3 \AA^0

Peter
Agre et al.

Nature,
407,
599-602,
(2000).

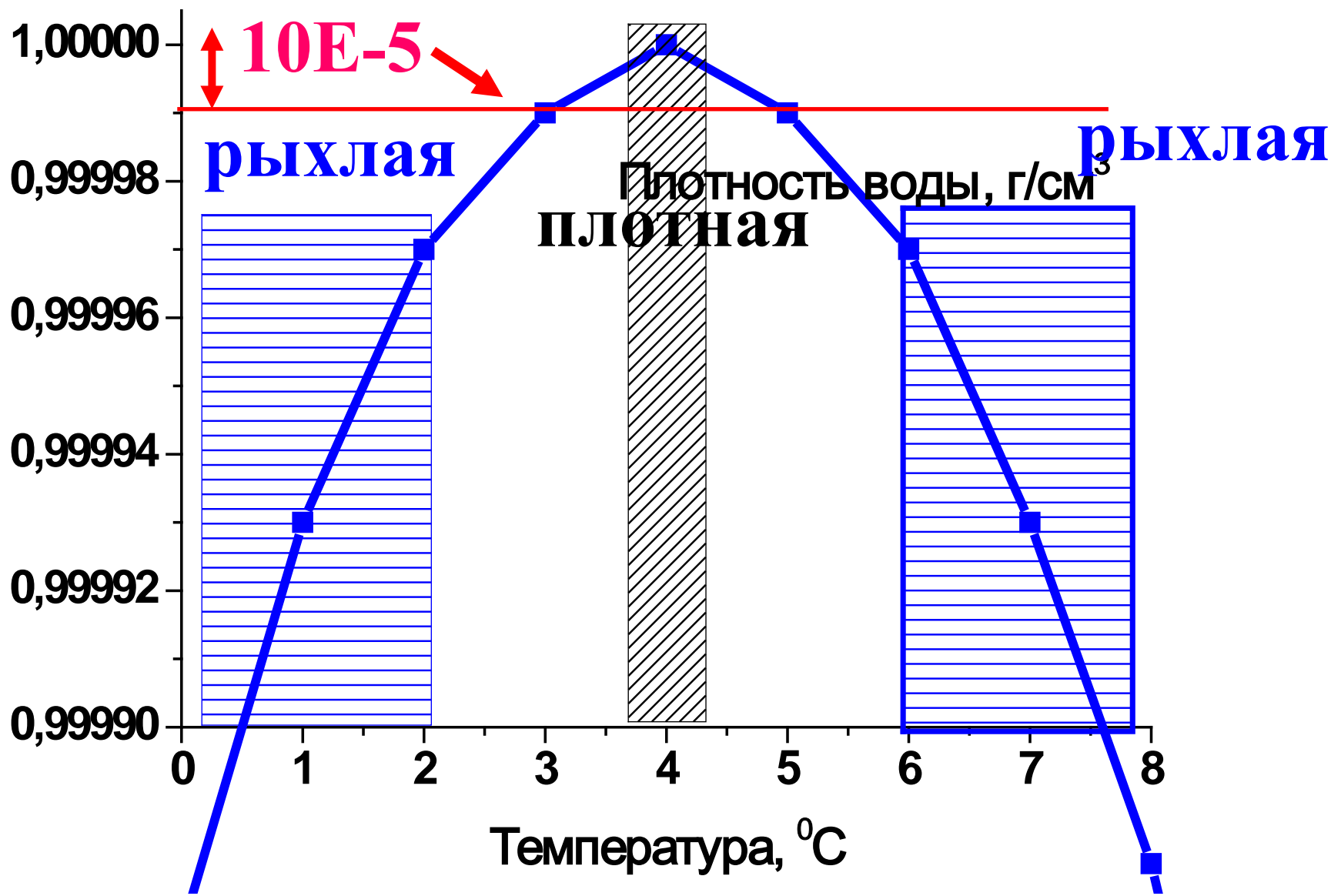
Nobel
Prize,
2003



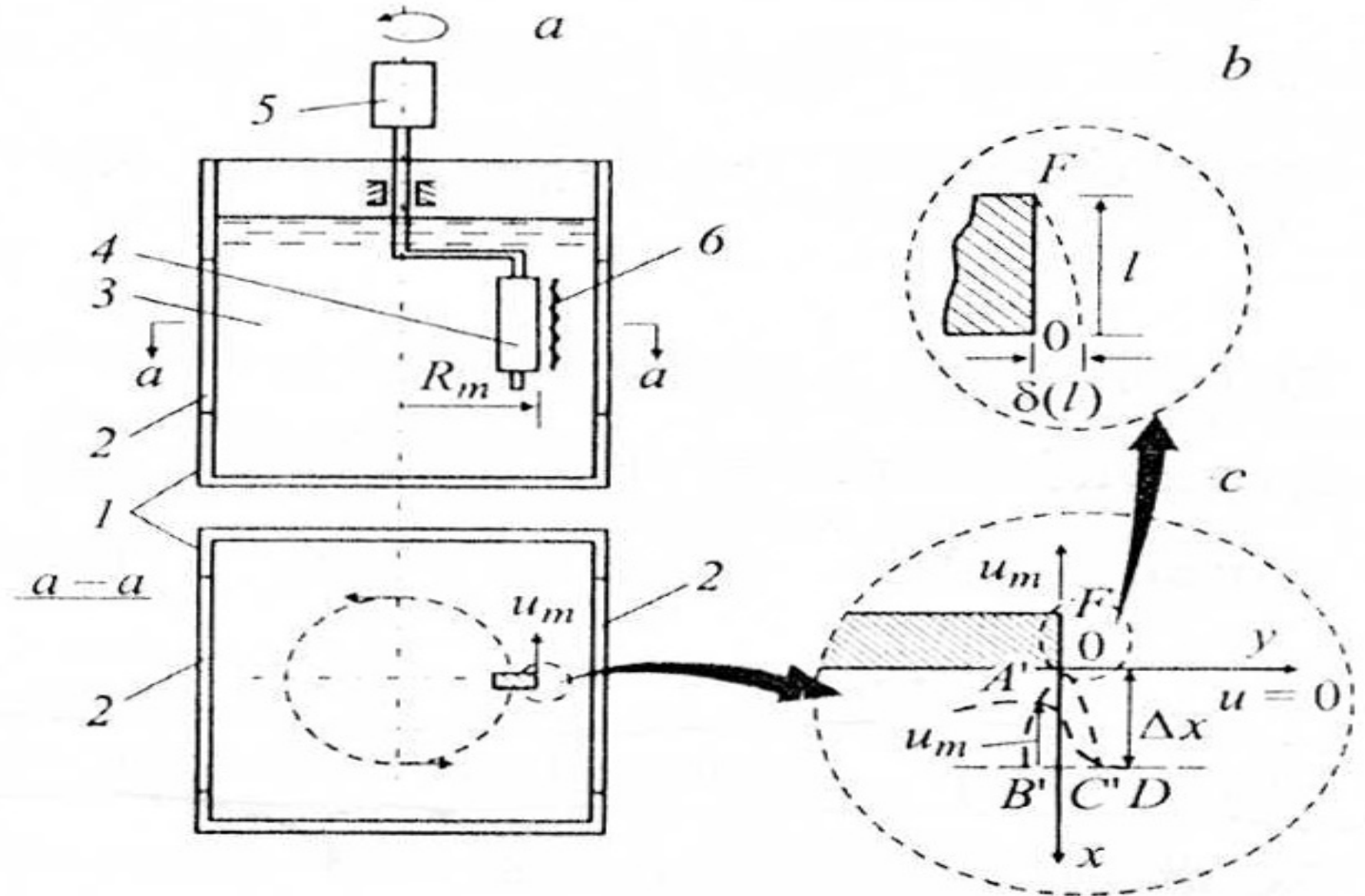
Мономеры H_2O в воде и растворах

- (2005) Bunkin A., Nurmatov A., Pershin S., Vigasin A.A. *J. Ram. Spectrosc.* 36, 145-147
- (2006) А.Ф. Бункин, А.А. Нурматов, С.М. Першин, *УФН*, 176, 883-889
- (2009) S. M. Pershin and A. F. Bunkin, Temperature Evolution of the Ortho/Para H_2O in Water, *Laser Physics*, 19(7), 1410–1414
- Неустойчивость Релея-Тейлора:
- слоистые среды – облака не падают, жидкости

Аномалия плотности воды при 4 °С



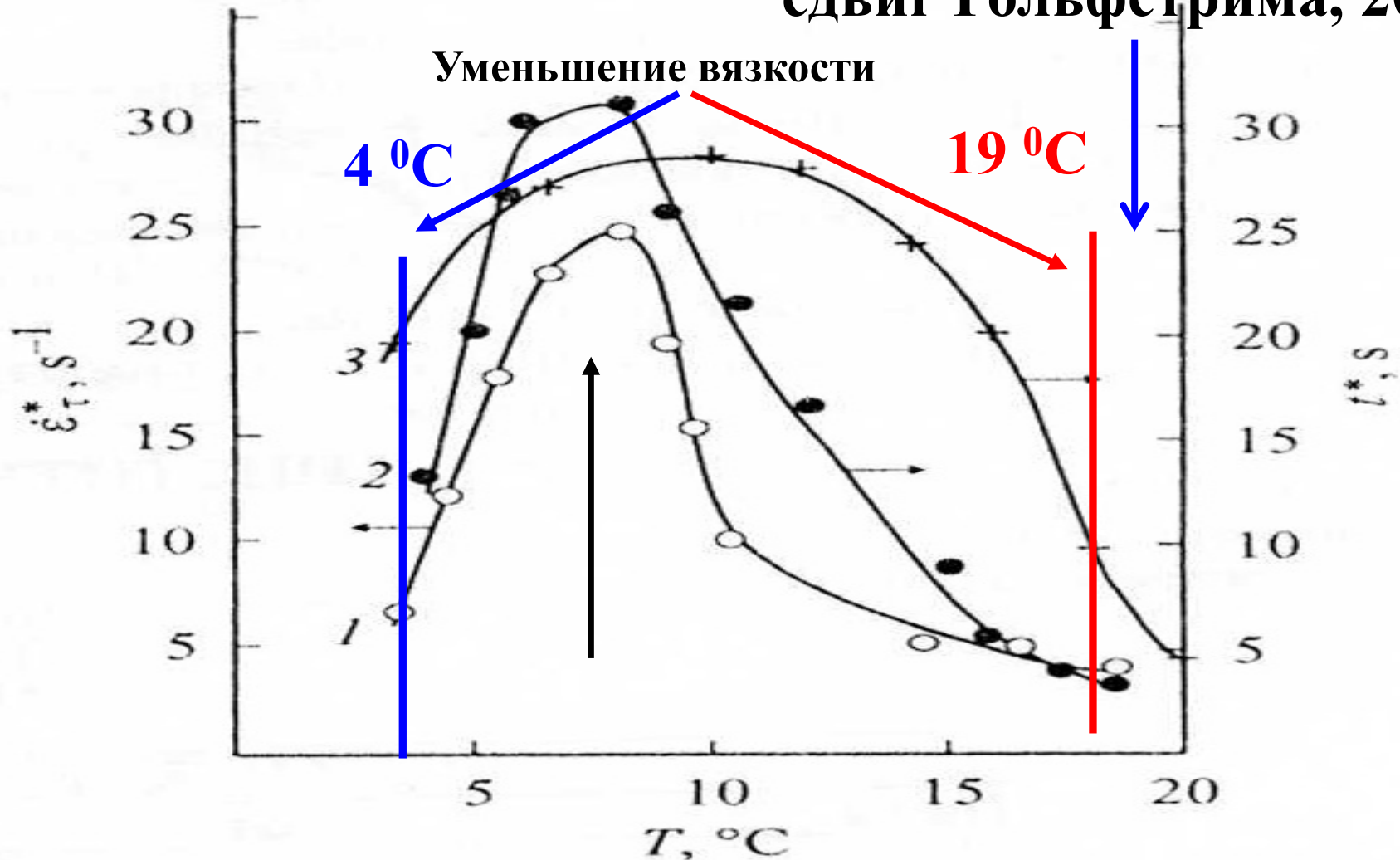
С.В.Стебновский, О сдвиговой прочности воды, ЖТФ, 74(1), 21-24 (2004)



Кратное снижение вязкости воды при 4 °С и 19 °С

С.В. Стебновский, ЖТФ, 74(1), 21-24 (2004)

сдвиг Гольфстрима, 2011



Обнаружение в воде неравновесных фазовых переходов

Л. Н. Батуров, И. Н. Говор¹⁾, А. С. Обухов*, В. Г. Плотниченко⁺, Е. М. Дианов⁺

Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 2, с. 92 – 94

2011 г. 25 января

«...при охлаждении и нагреве от 3 до 5 °С

обнаружены **неравновесные**

фазовые переходы,

что свидетельствует **о наличии** в воде

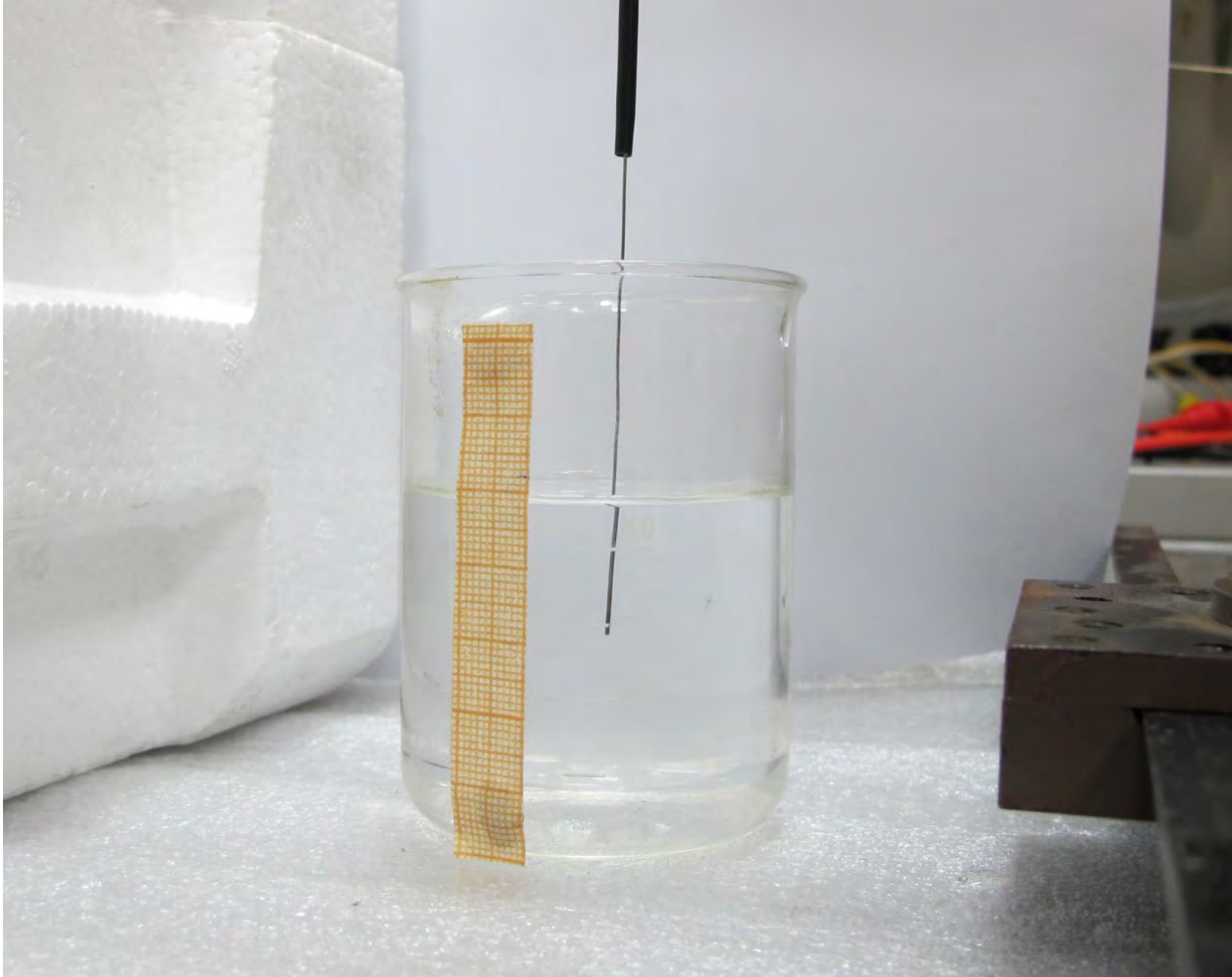
надмолекулярных структур.»

Мы проверили эти выводы и опубликовали свои

С.М. Першин, Л.М. Крутянский, В.А. Лукьянченко,

Письма в ЖЭТФ, 94(2), 131-136, (2011); **июль**

Эксперимент



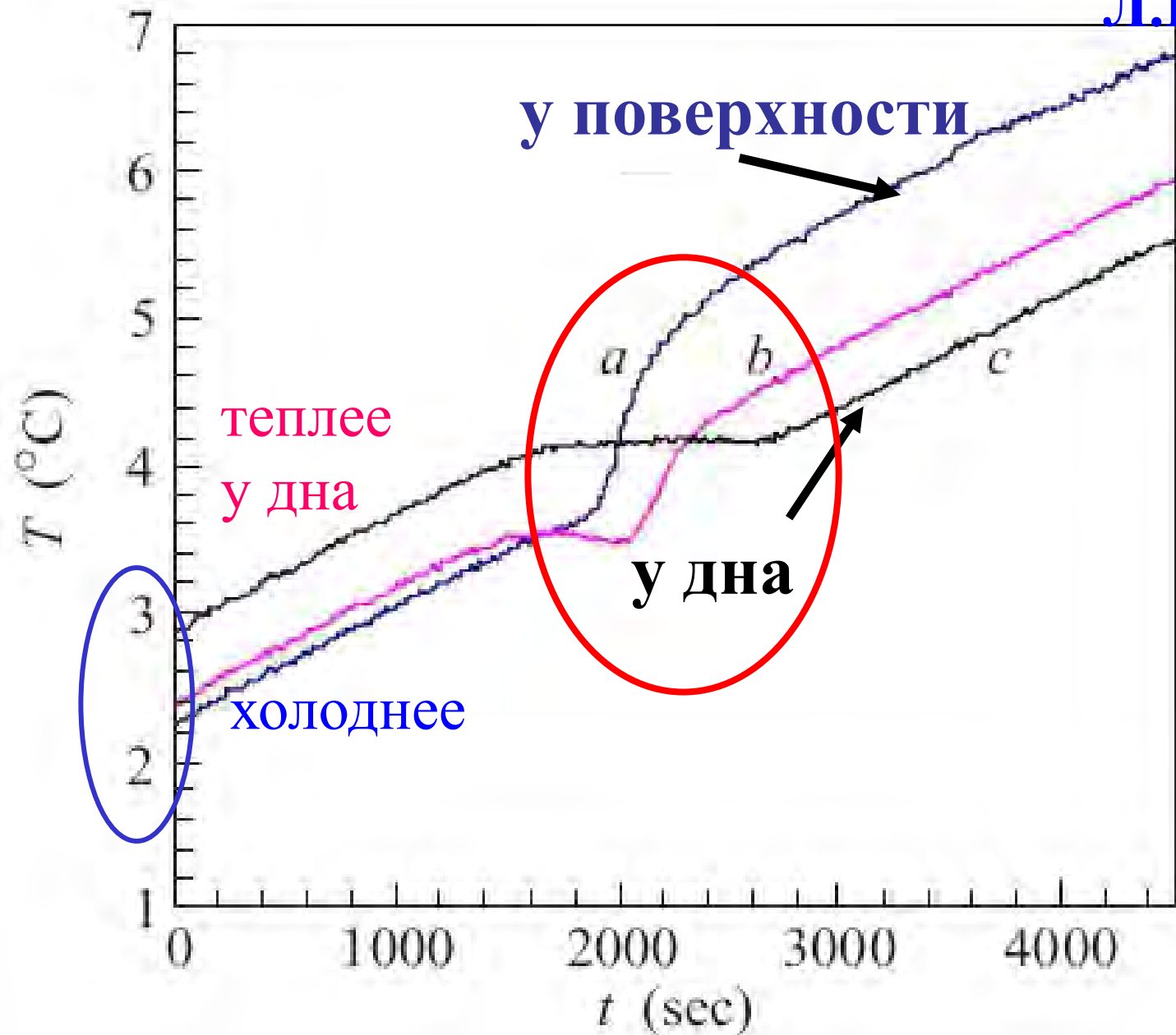
Температура воды на оси стакана

Л. Батуров и др.

Письма в
ЖЭТФ,
93(2),
92 (2011)

С. Першин

Письма в
ЖЭТФ,
94(2),
131-136,
(2011); июль

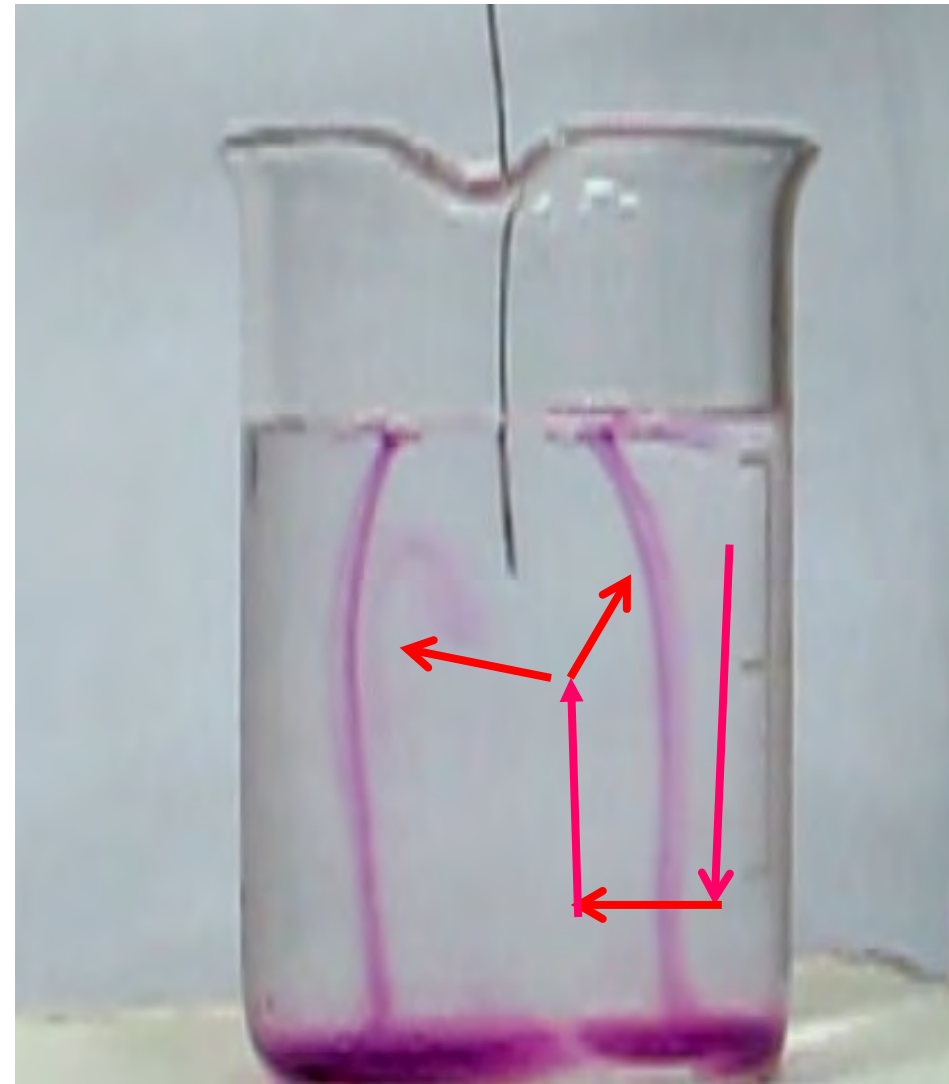
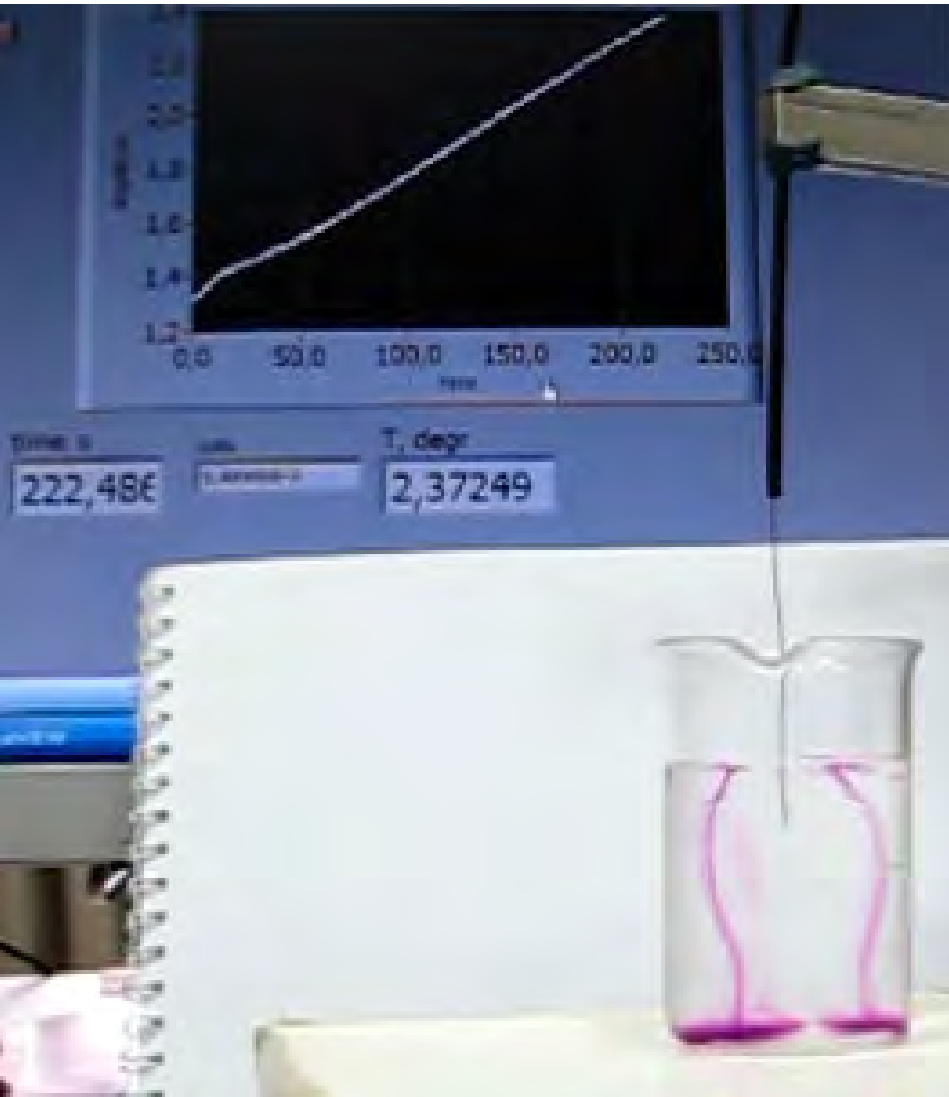


Реверсия конвекции конвекции



222 секунды – 2.37°C

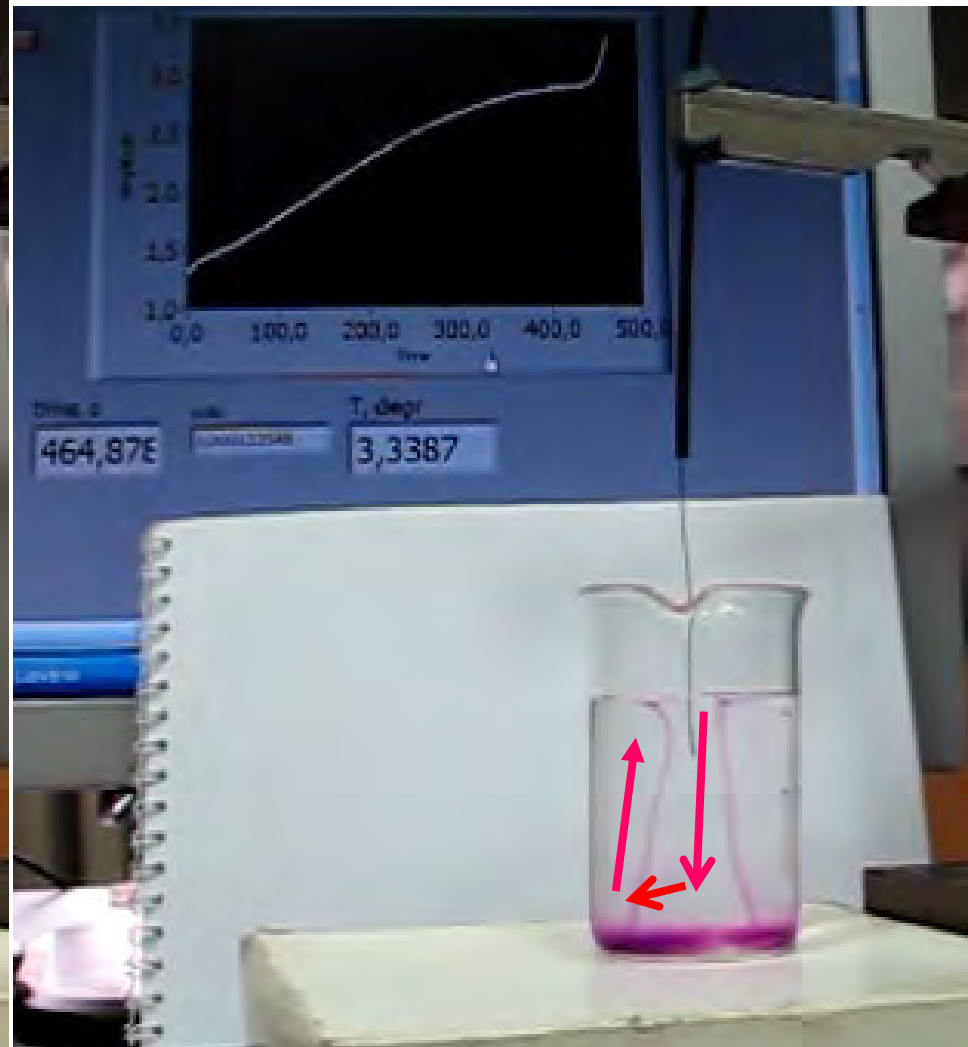
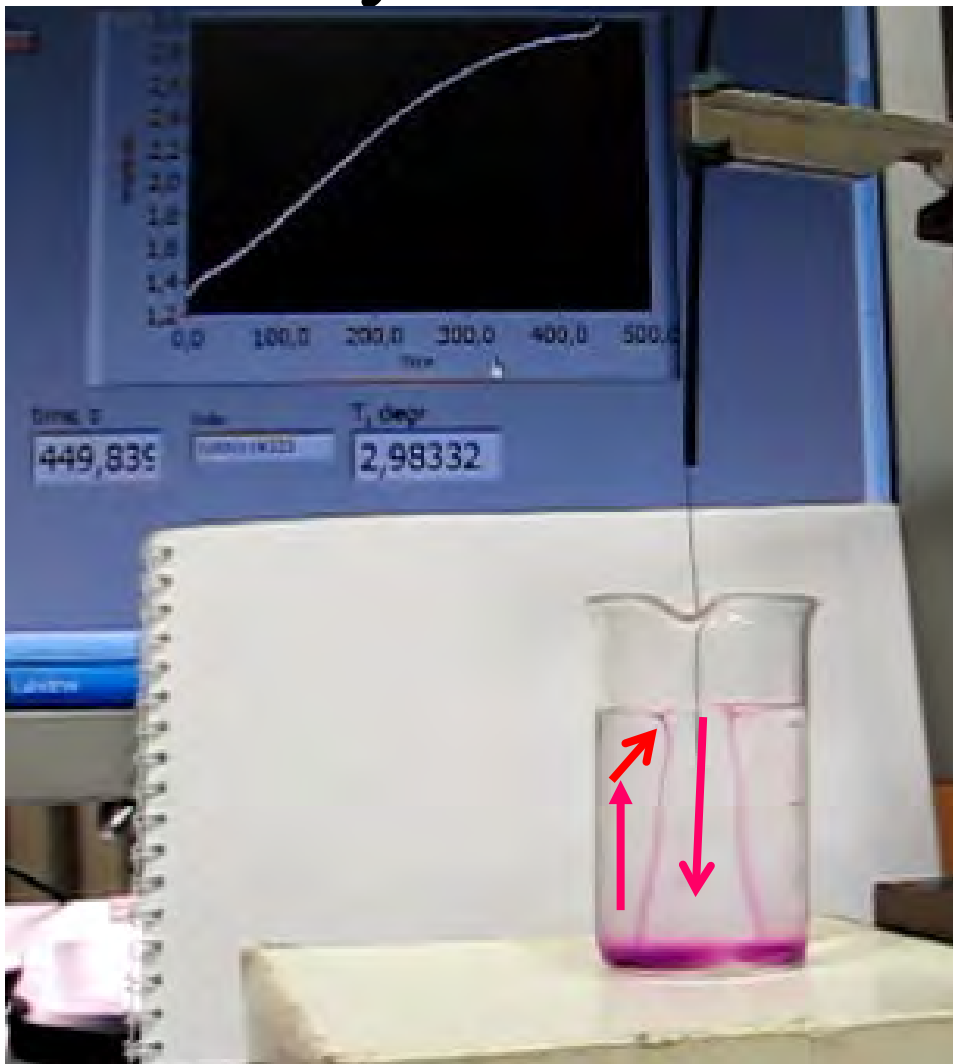
400 с – 2.8°C



Запуск конвекции: **снижение по стенками и подъём по оси**

450 секунд – $2.98\text{ }^{\circ}\text{C}$

465 секунд – $3.34\text{ }^{\circ}\text{C}$



**Неустойчивость Релея-Тейлора и реверсия конвекции:
снижение по оси, подъём по стенкам**

Физика явления?

- Обрушение неустойчивости

Релея – Тейлора и

- реверсия конвекции
- при числе Атвуда $\leq 1E-5$ (!!!)
- «Потеря» трения и вязкости в окрестности $4^{\circ}C$!!! Отсюда увеличение проводимости и опт. одн.
- Облака не падают!! 100 тонн на км²

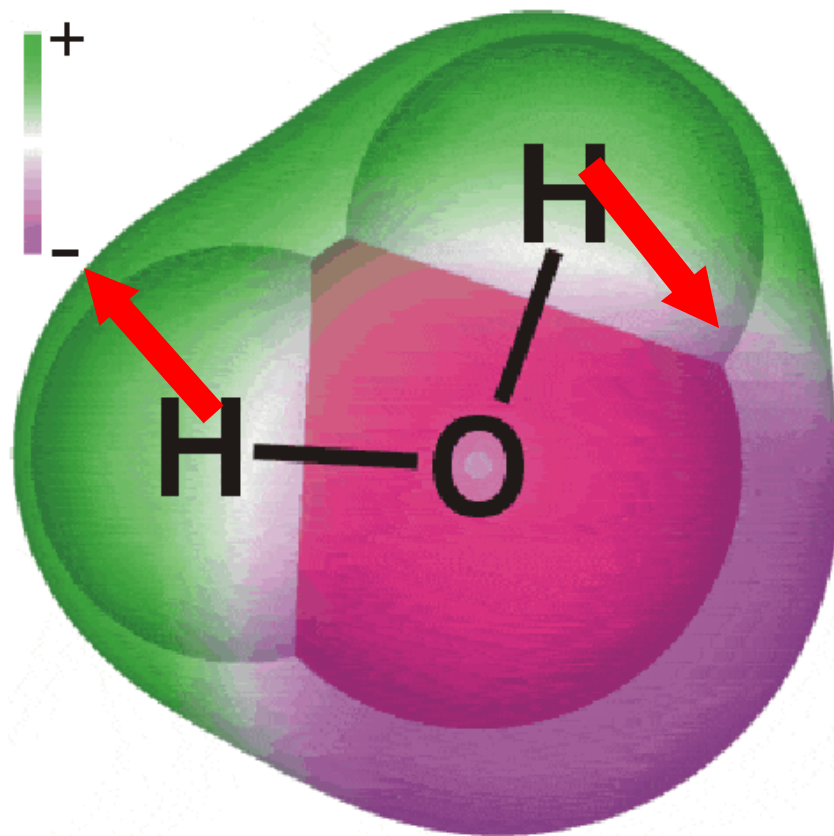
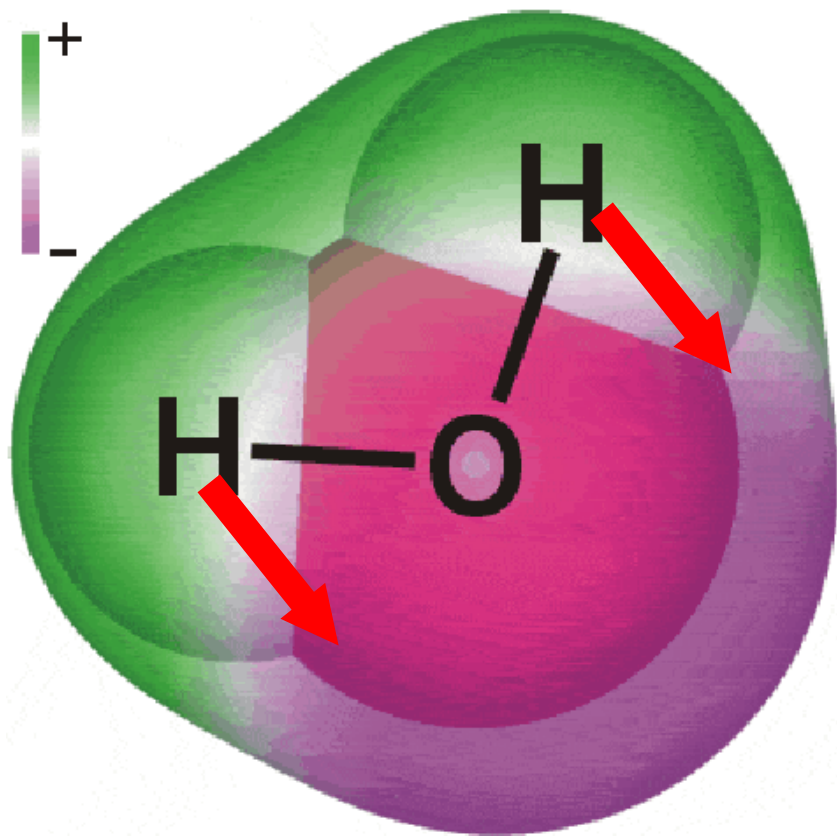
Shape and Charge Distribution of H₂O Molecule.

Ortho-

(3 : 1)

Para-

in vapor

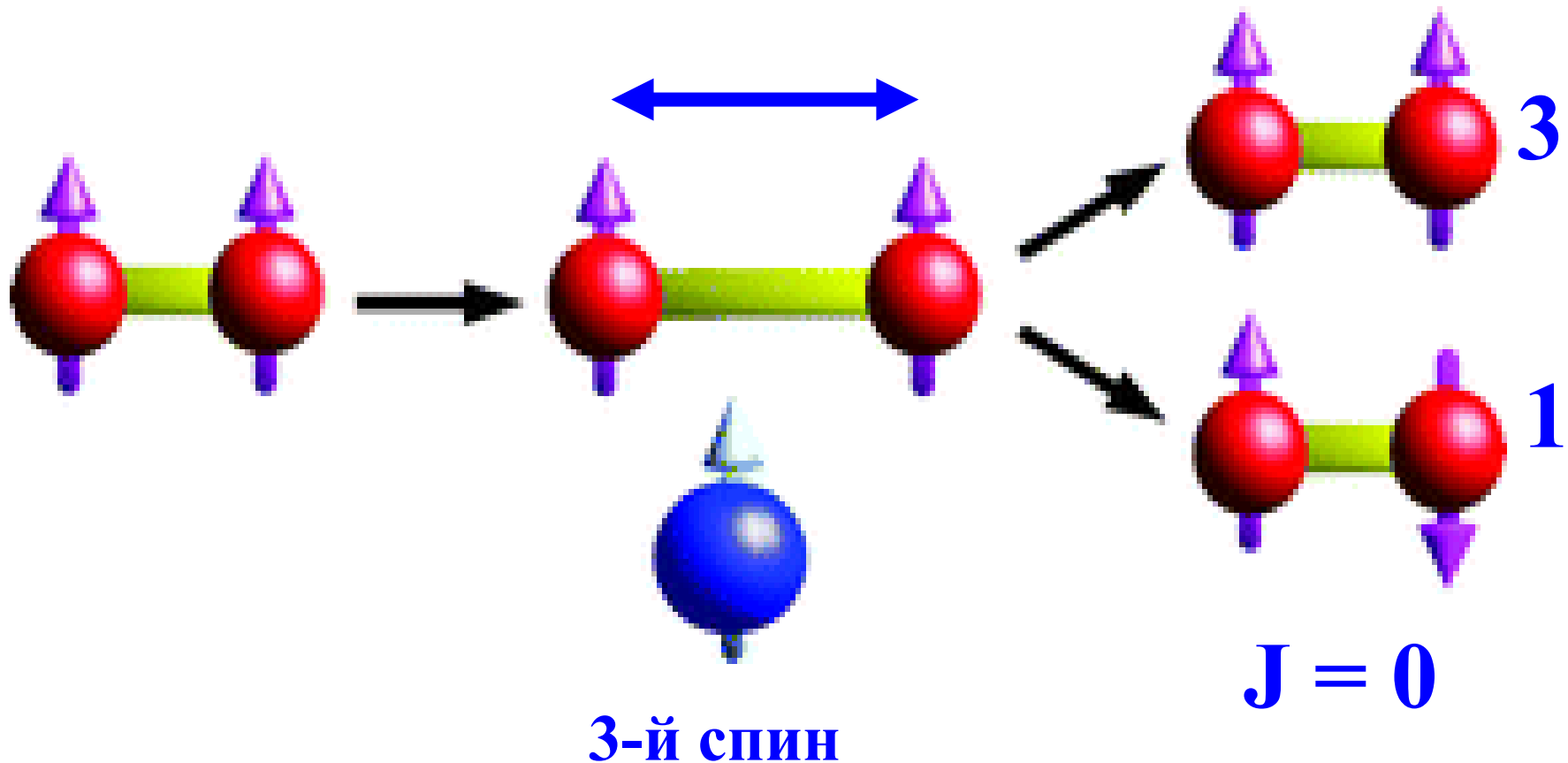


Mechanism of nuclear spin initiated ortho-H₂ to para-H₂ conversion

G. Buntkowsky,* **H.-H. Limbach** et al.

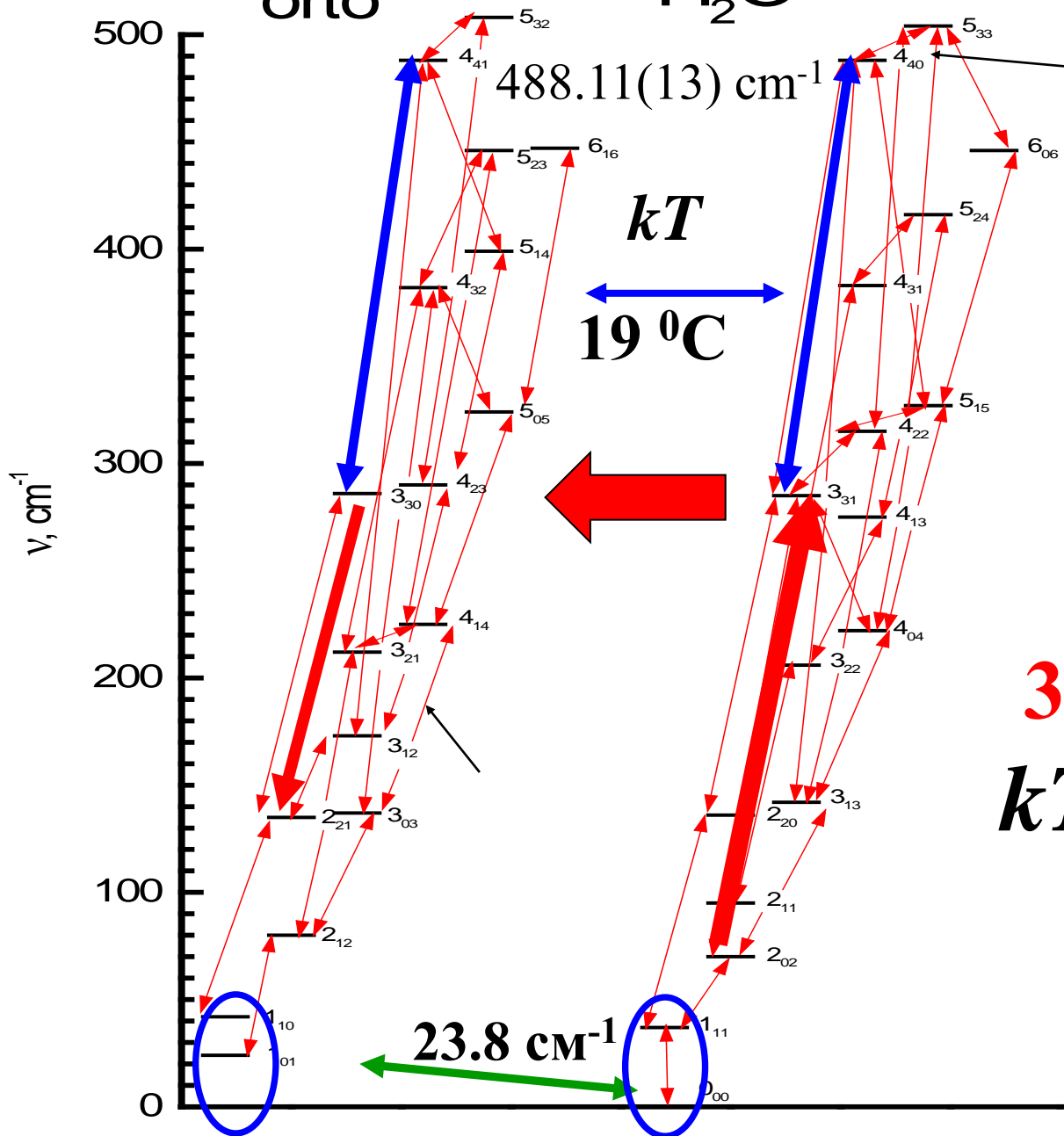
Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 1929 (2006)

$J = 1$



orto H_2O para

Energy Diagram



3.2109

Орто-Н2О
всегда
вращается!

$$3_{31} - 2_{02}$$

$$kT_c = h\Omega$$

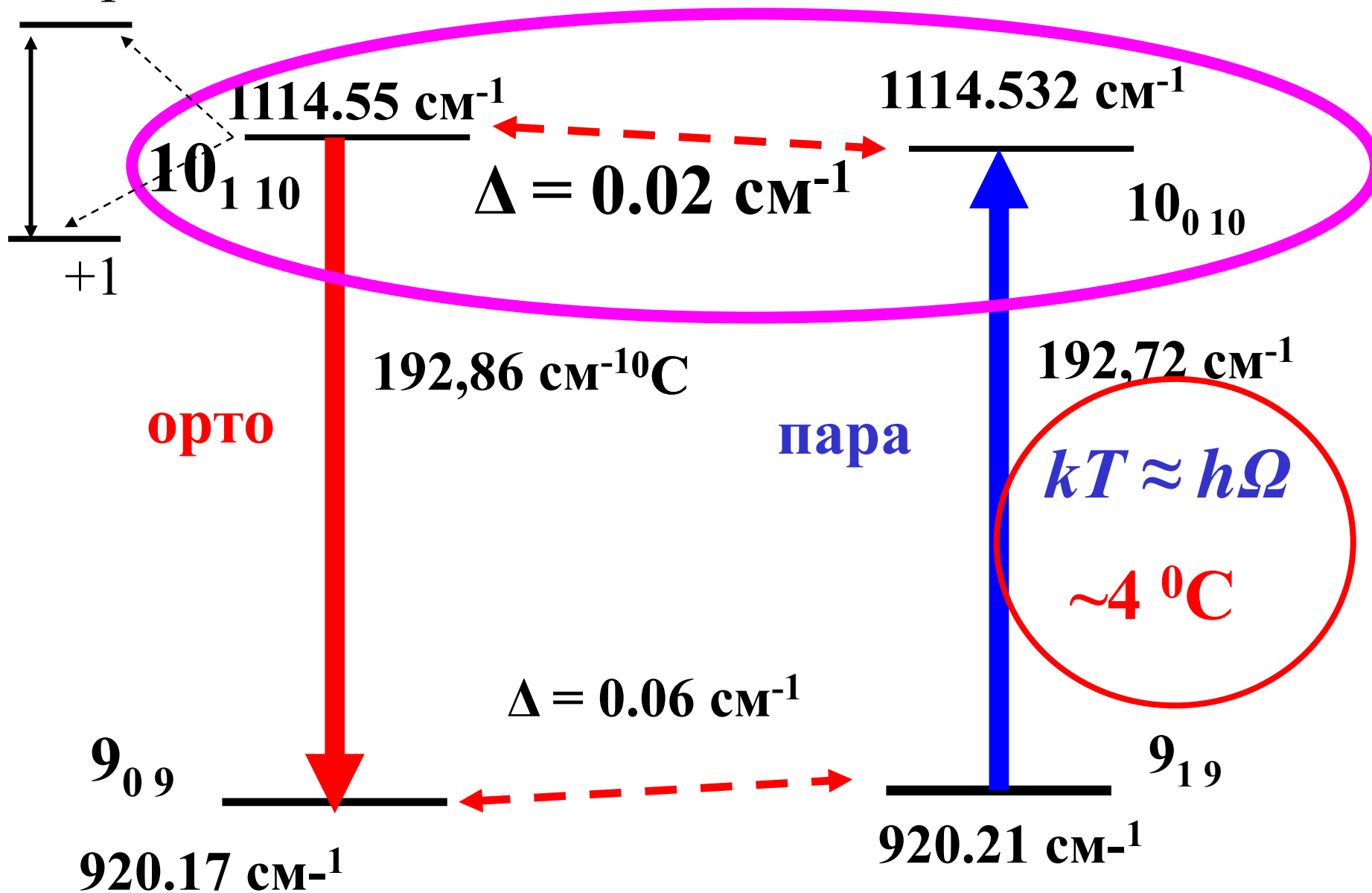
$$36.6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

23.8 cm^{-1}

4-кратный резонанс !!!

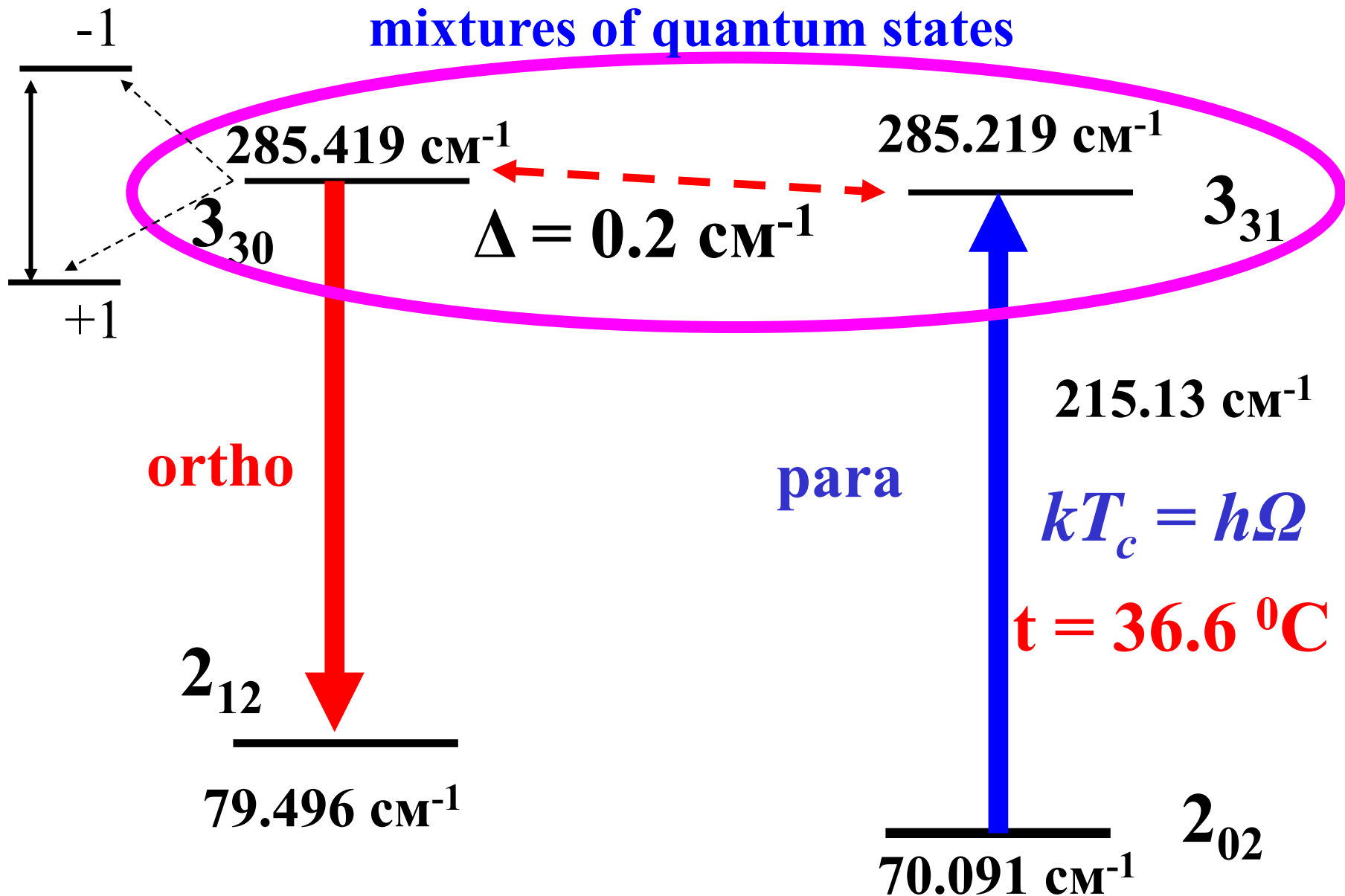
Схема уровней орто-пара H_2O

$-1 \Delta \approx 10^{-5} kT$ в поле Земли

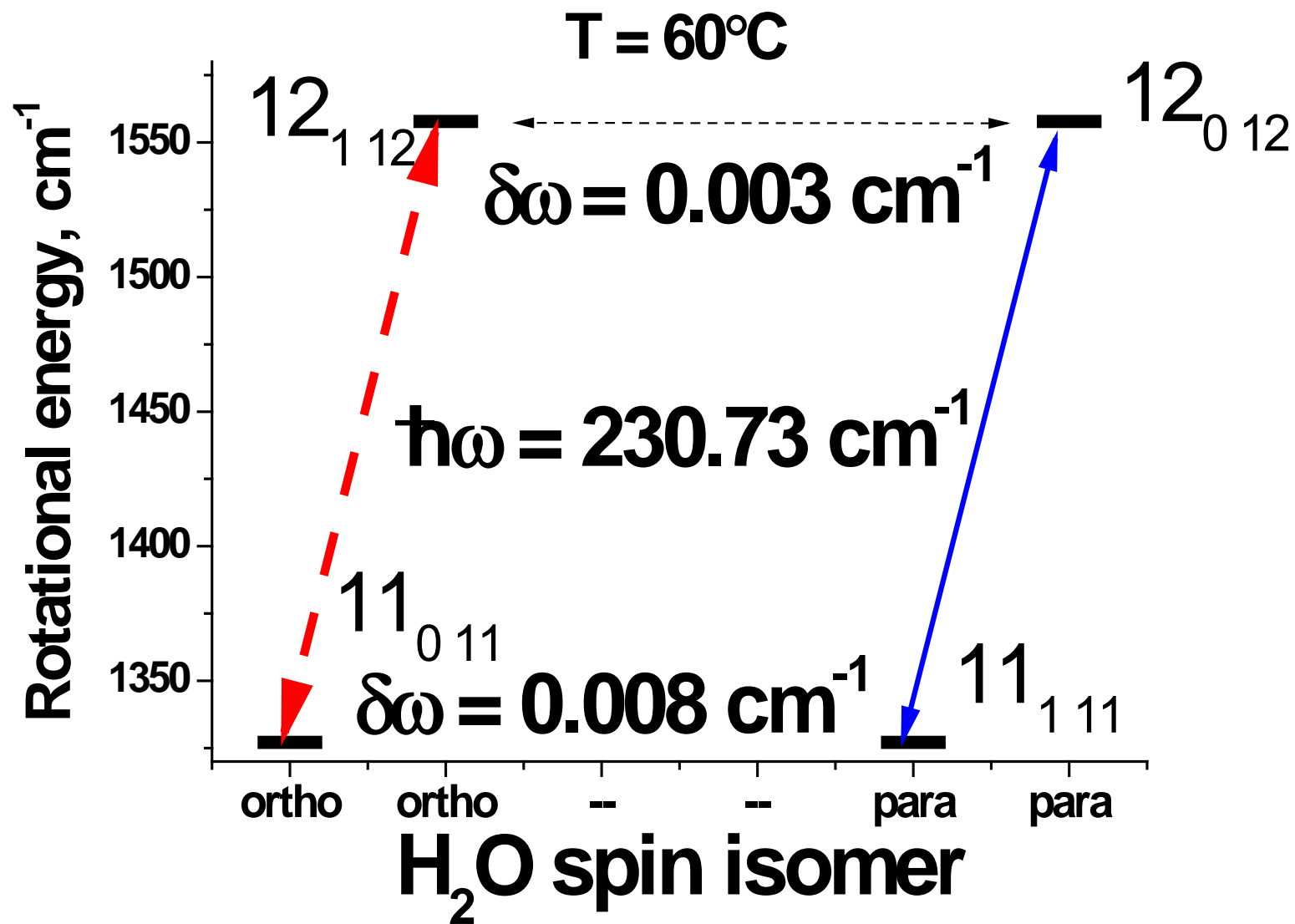


Rotational level of H₂O

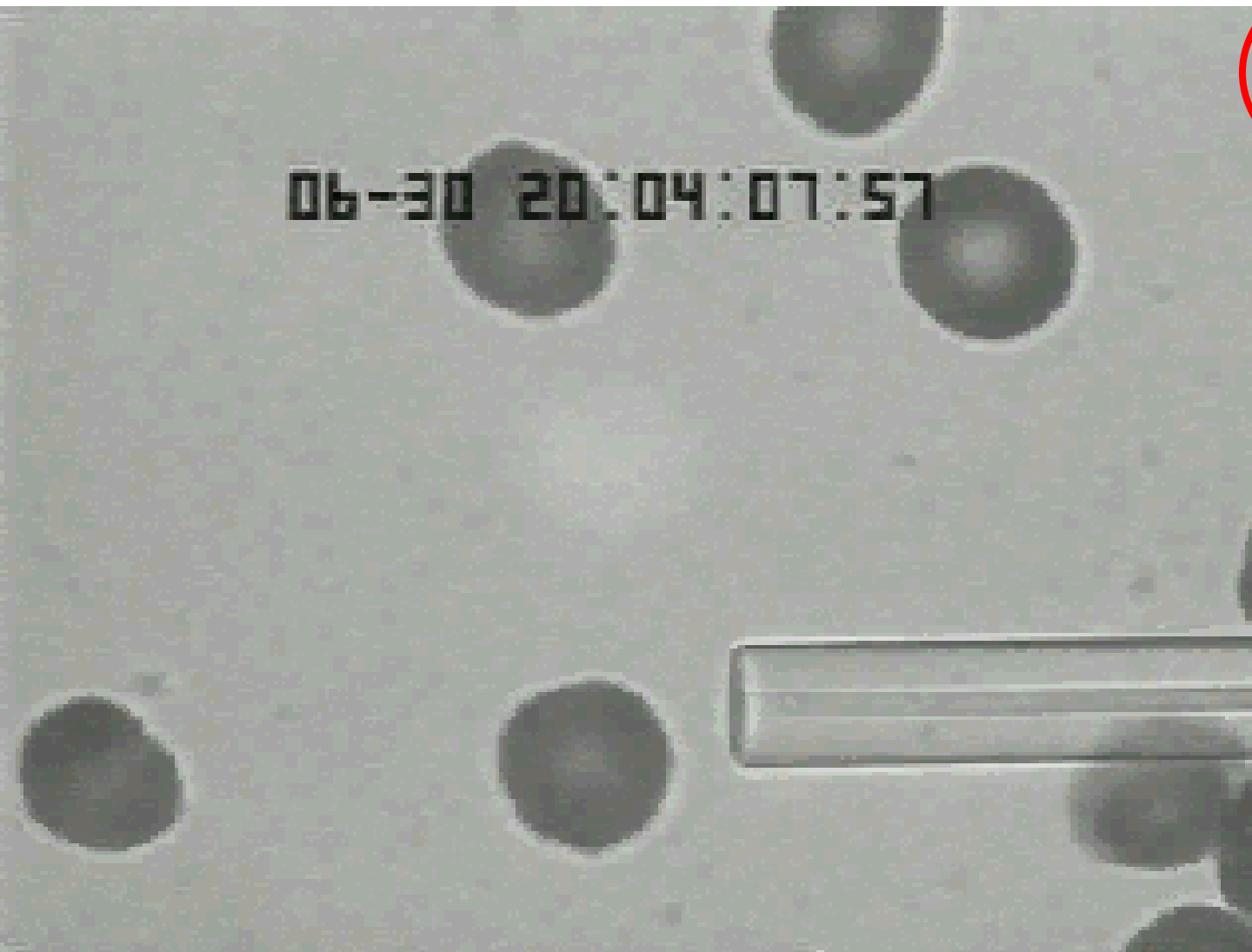
mixtures of quantum states



Вода 60 °C



Erythrocyte penetration through microcapillary $\varnothing \sim 1.2 \mu\text{m}$



temperature

36 °C

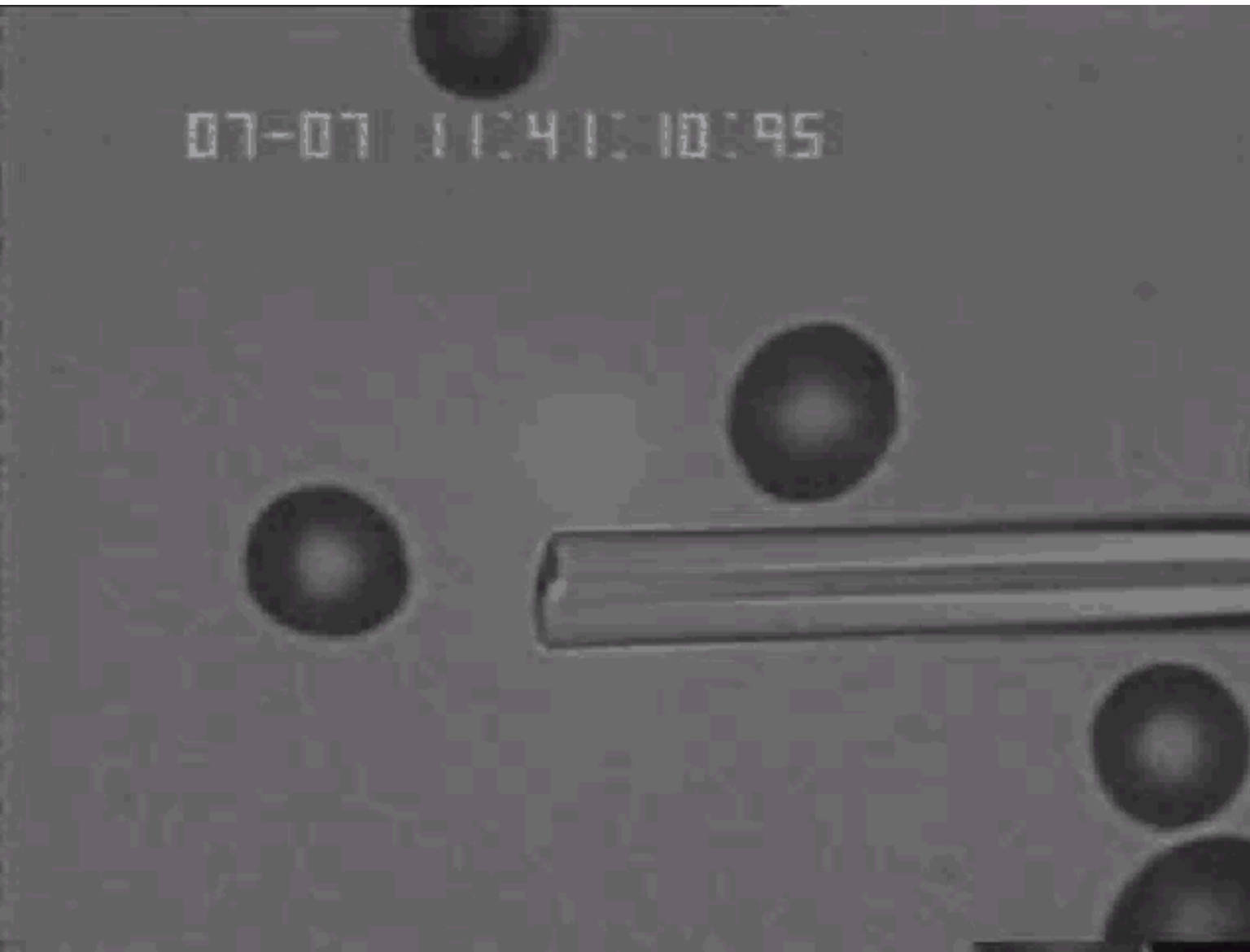
*GM. Artmann
et. al*

Pressure:
~2.3 кПа
~ 0.2 atm

Проницаемость эритроцитов

Темпе-
ратура

37 °C



Орто/пара-отношение



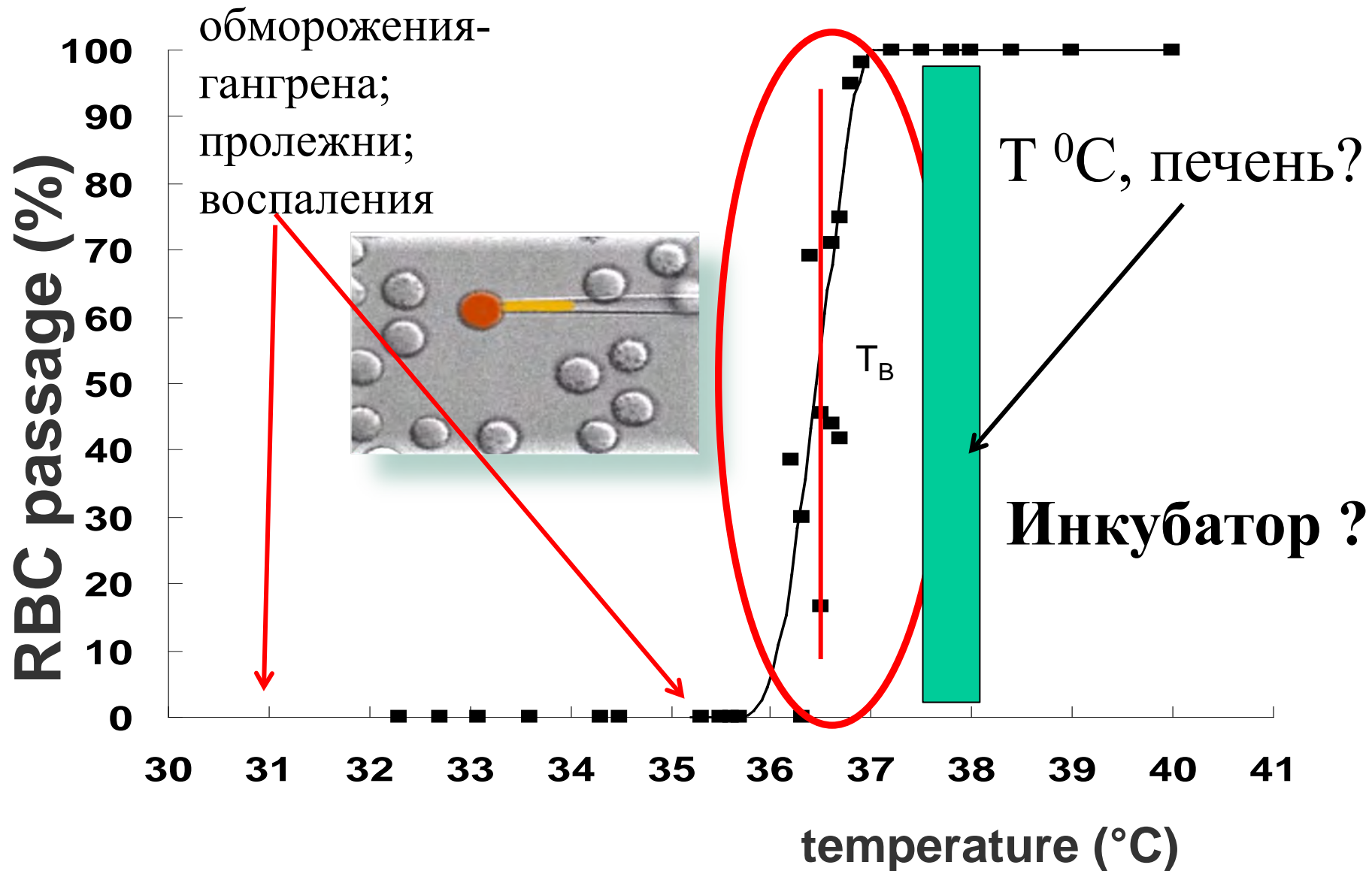
**П.Л. Чаповский
и др.
ЖЭТФ, т.129,
86 (2006)**

**Используется
в измерении
температуры
хвоста комет**

Рис. 3. Равновесное орто/пара-отношение для молекул H_2O как функция температуры

The Effect Occurs Step-like at Body Temperature

GM. Artmann et al. Biophys. J., 75, 3179 (1998)



Выводы

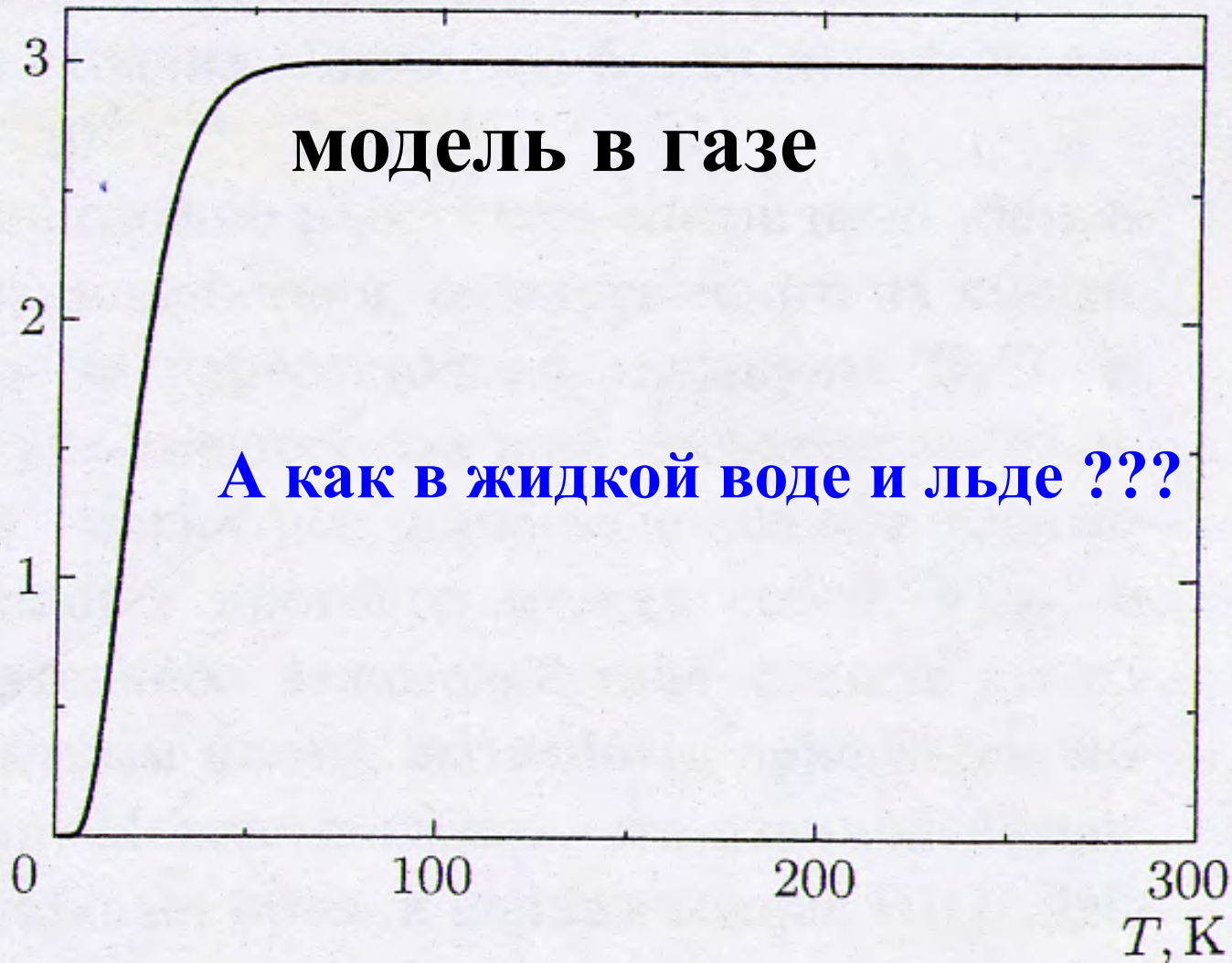
- Значения температур особых точек T_s воды и льда **не случайны, а детерминированы** резонансным совпадением величины энергии вращательных **квантов** дублетов орто-пара переходов $h\Omega_{mn}$ с тепловой энергией kT_s

- $$h\Omega_{mn} \approx kT_s$$

- Рассмотрена аналогия с периодическим законом Менделеева Д.И.

Спасибо за внимание

Орто/пара-отношение



**П.Л. Чаповский
и др.
ЖЭТФ, т.129,
86 (2006)**

**Используется
в измерении
температуры
хвоста комет**

Рис. 3. Равновесное орто/пара-отношение для молекул H_2O как функция температуры

Архимед прав



Как понимать физику явления?

- **Обрушение неустойчивости**
 - Релея – Тейлора и**
 - реверсия конвекции**
 - при числе Атвуда $\leq 1E-5$**
- **«Потеря» трения и вязкости в окрестности 4 °С!!! Отсюда увеличение проводимости**
- **Облака не падают!! 100 тонн на км²**

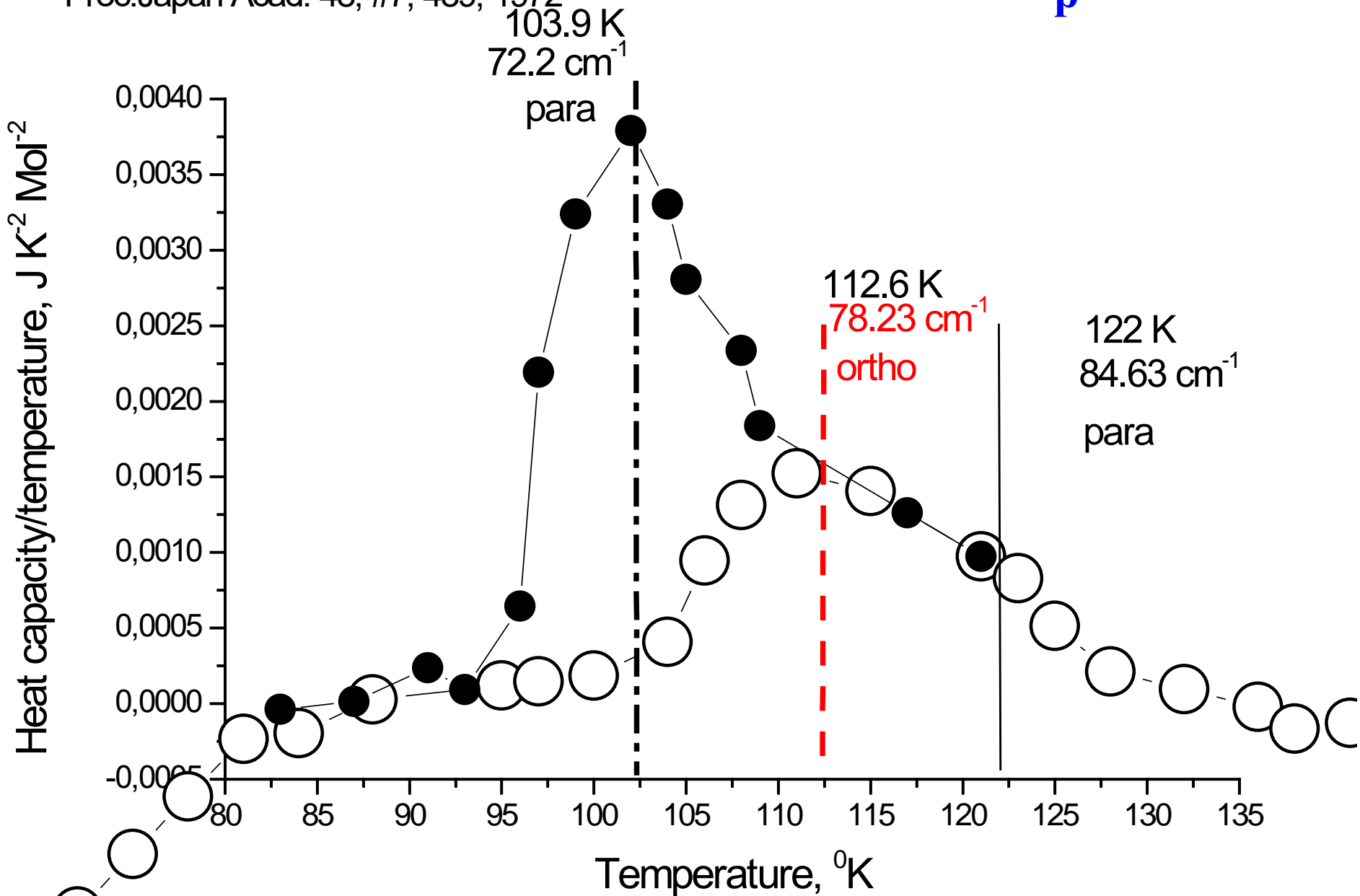
Орто-пара спин-изомеры H₂O

- Мы обратили внимание на квантовые отличия спин-изомеров H₂O, которые впервые обнаружили в воде методом 4-фотонной спектроскопии (С.А. Ахманов, Н.И. Коротеев, А.И. Холодных и др. Письма в ЖЭТФ (1972))
- (2005) Bunkin A.F., Nurmatov A.A., Pershin S.M., and Vigasin A.A. *J. Ram. Spectrosc.* 36, 145-147
- (2008) S.M.Pershin,
- Coincidence of Rotational Energy of H₂O Ortho-Para Molecules and Translation Energy near Specific Temperatures in Water and Ice, *Phys. of Wave Phenomena*, 16(1), 15-25

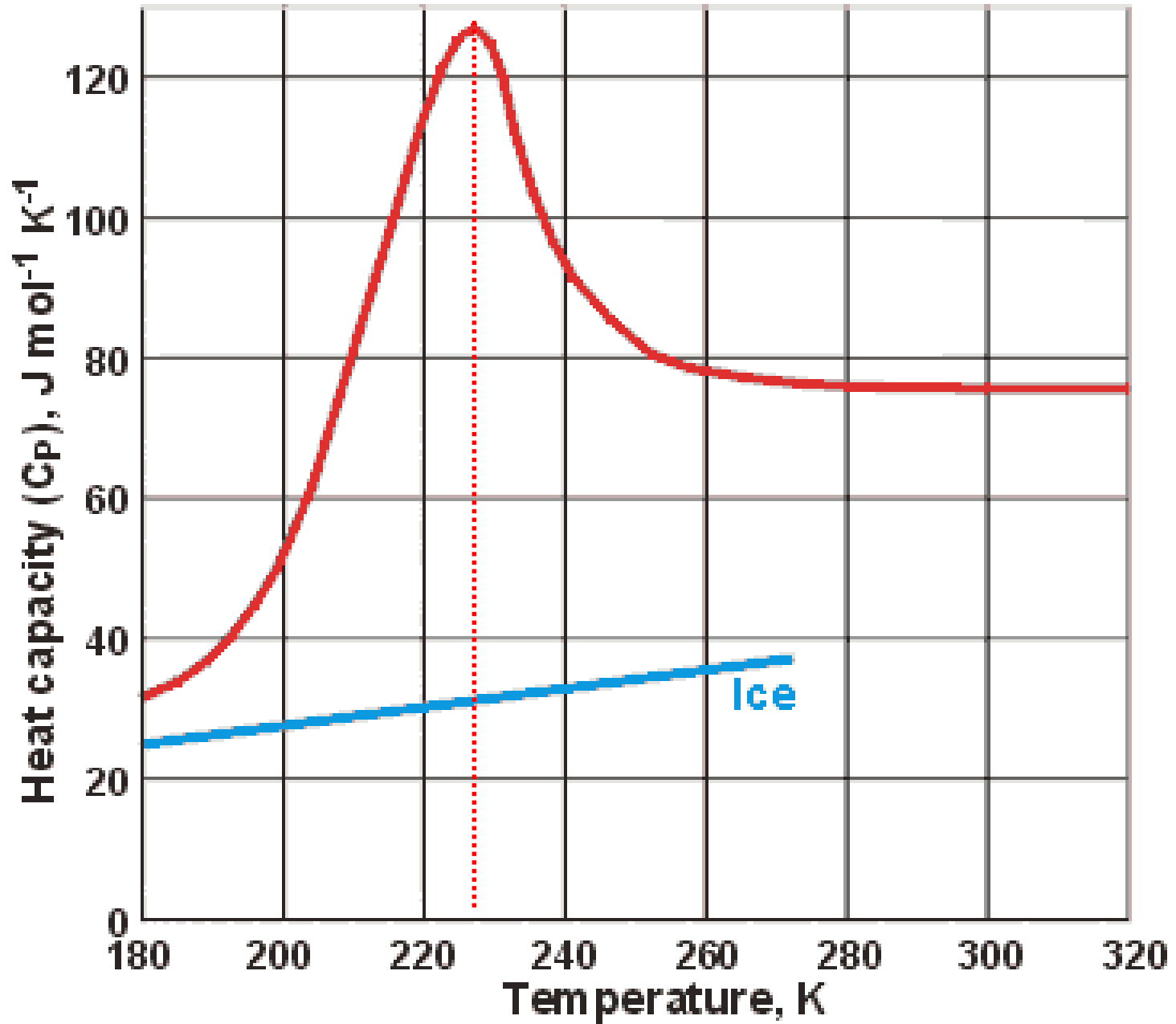
Haida O., Matsuo T., Suga H., Seki S.

Relaxation proton ordering and glassy crystalline state in hexagonal ice,
Proc. Japan Acad. 48, #7, 489, 1972

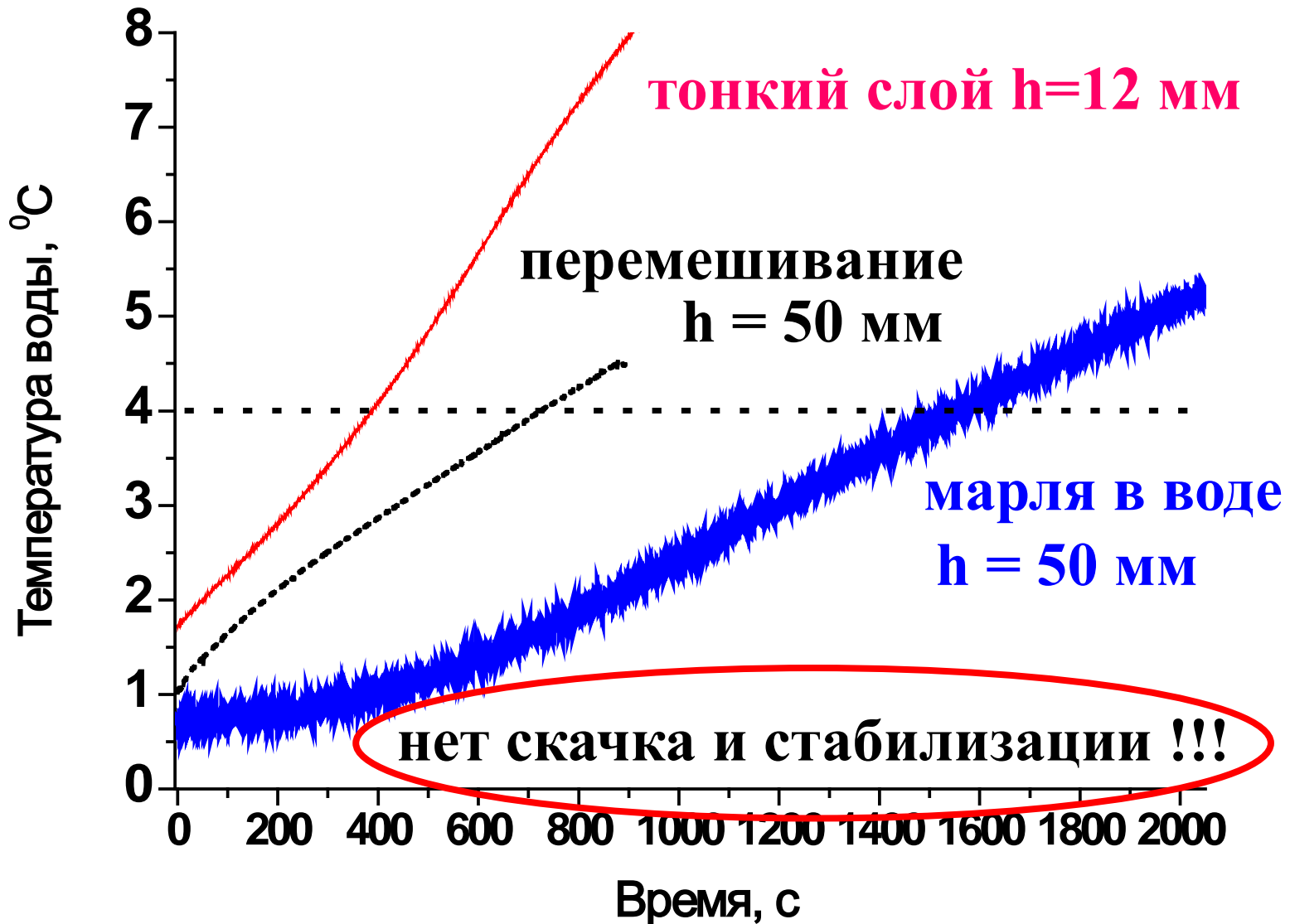
Эволюция C_p льда



Максимум теплоемкости воды при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$

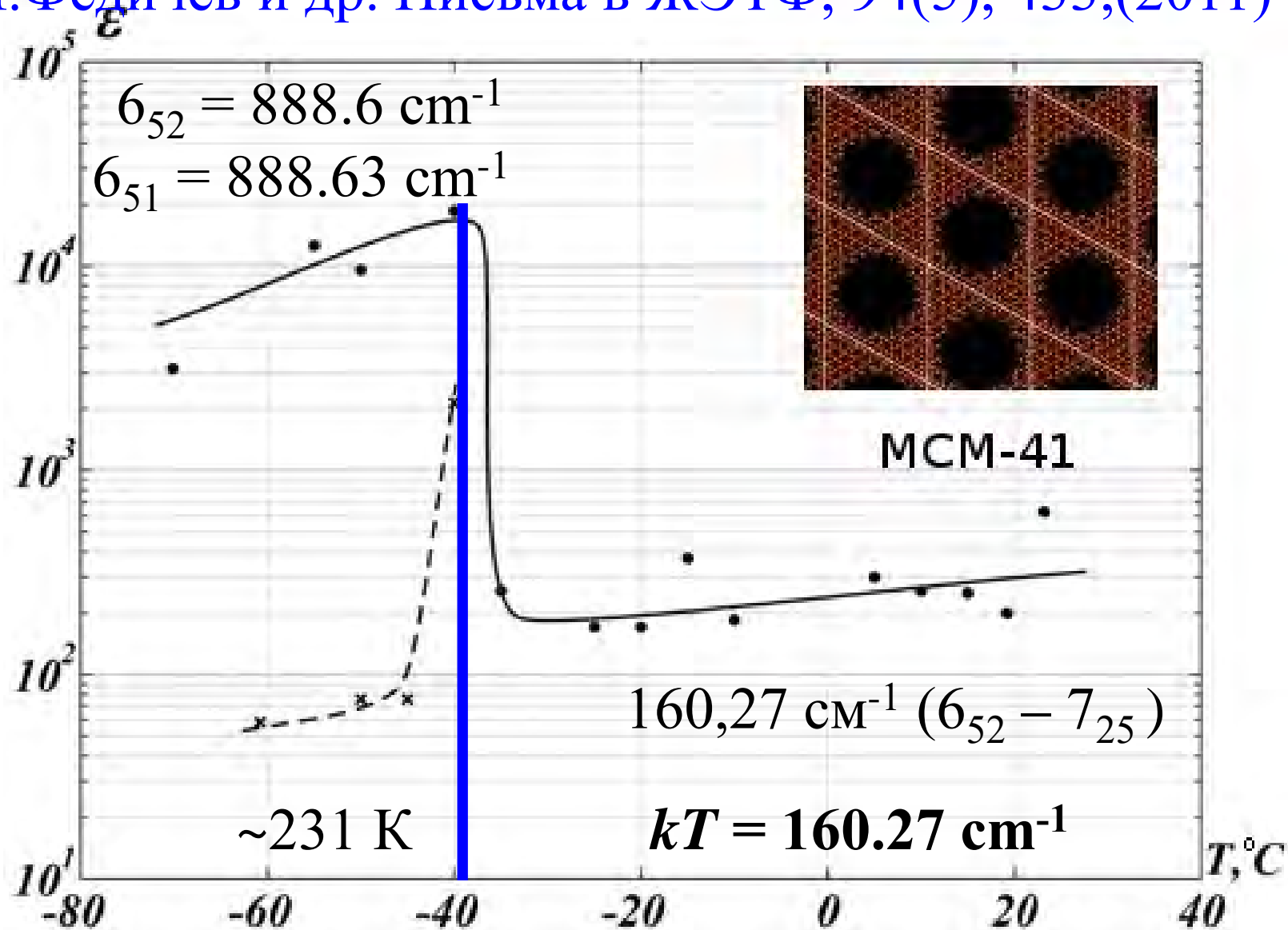


**Мы изменили условия для разделения роли
диффузии и конвекции: t °C воды на оси
цилиндрического объема (диаметр = 60 мм)**

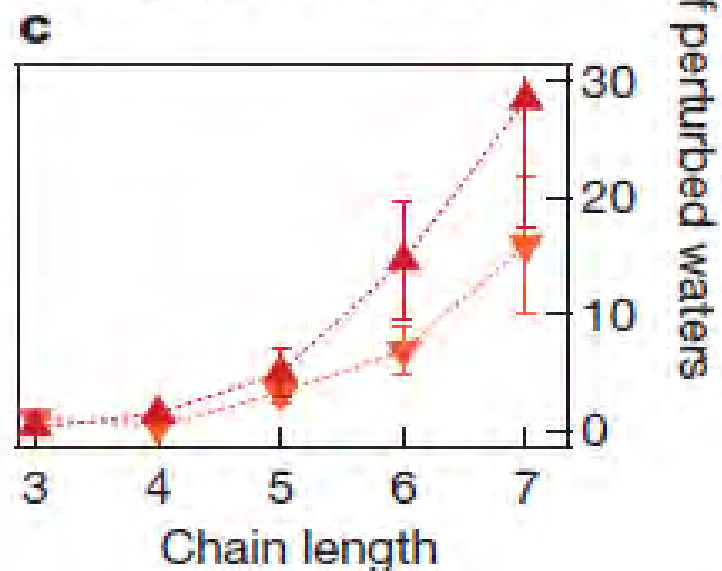
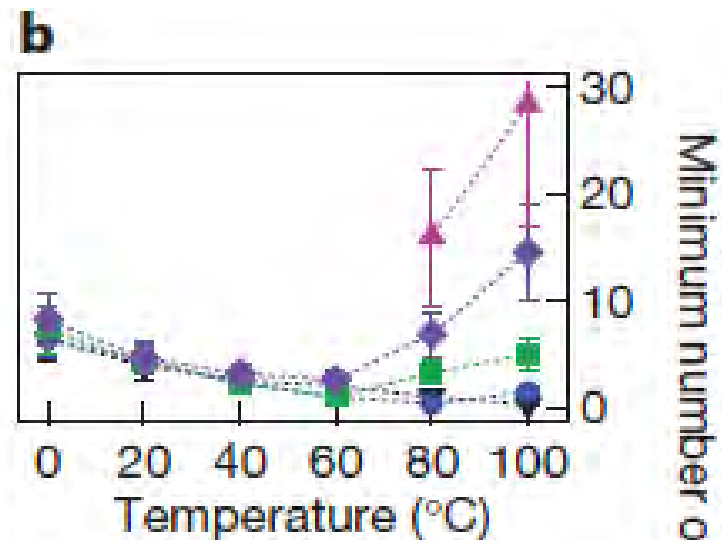
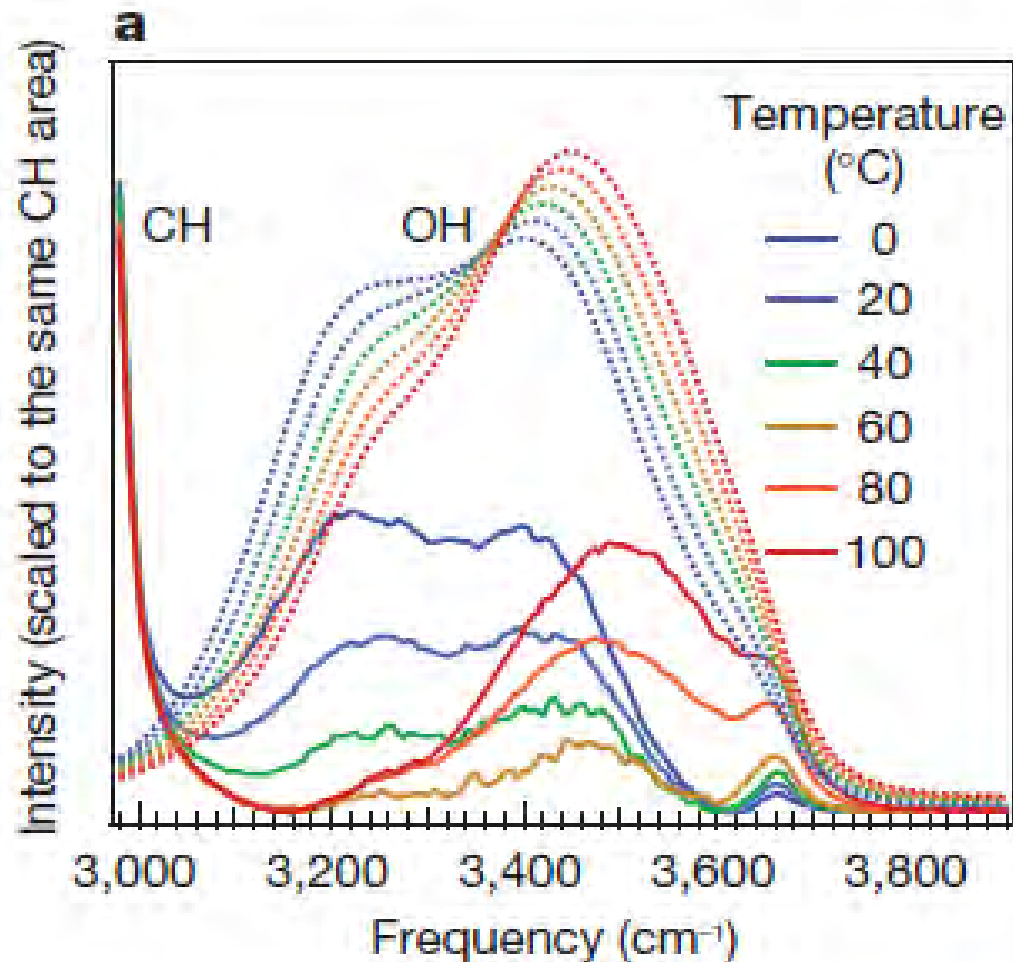


Скачок диэлектрической константы переохлажденной воды

П.Федичев и др. Письма в ЖЭТФ, 94(5), 433,(2011)

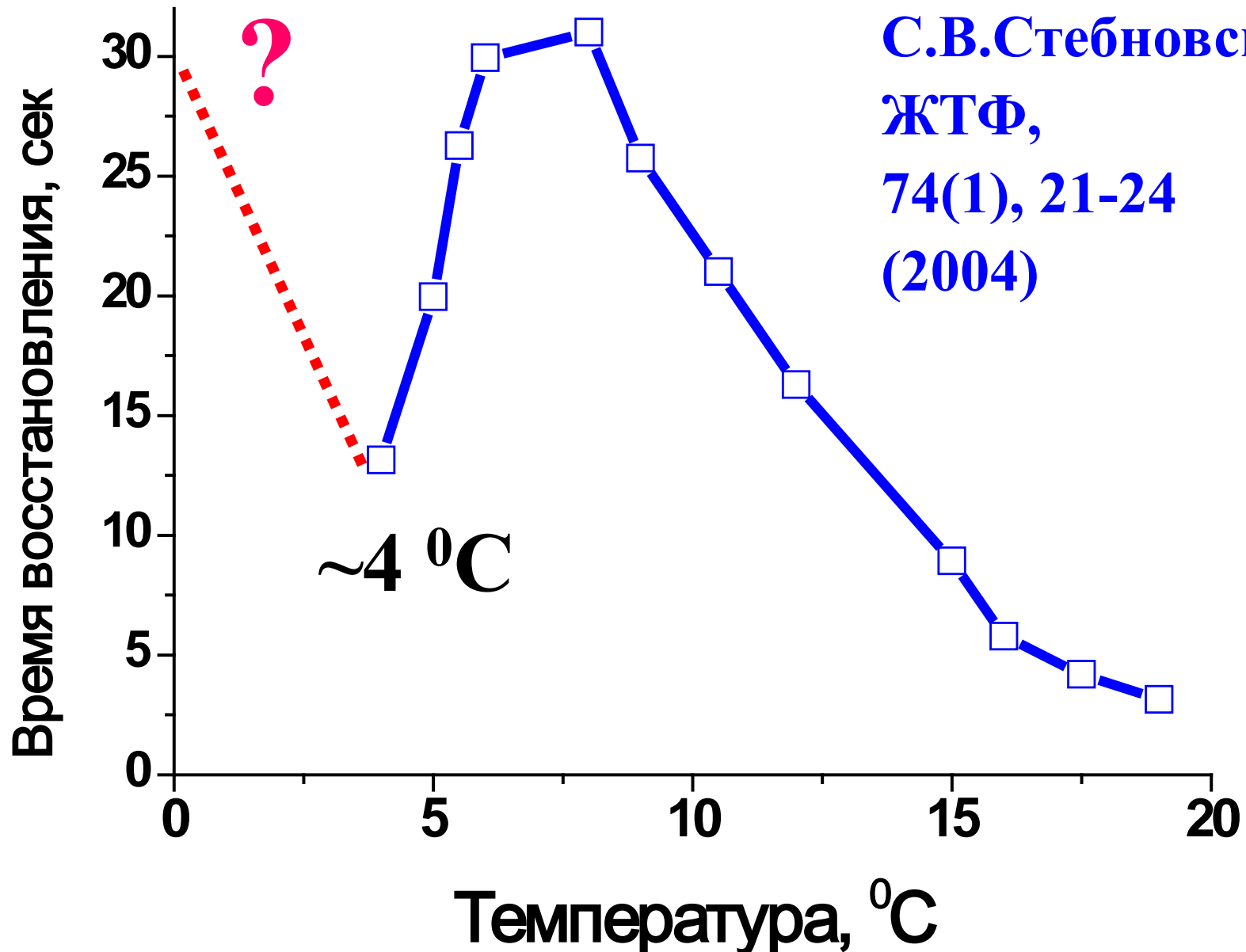


J. Davis, K. Gierszal, P. Wang & D. Ben-Amotz,
**Water structural transformation at molecular
hydrophobic interfaces**, Nature, **491**, 582 (2012)



«Сдвиговая прочность» ВОДЫ

С.В.Стебновский
ЖТФ,
74(1), 21-24
(2004)



Бондаренко Н.Ф. Физика движения подземных вод, Ленинград, 1973, с. 61

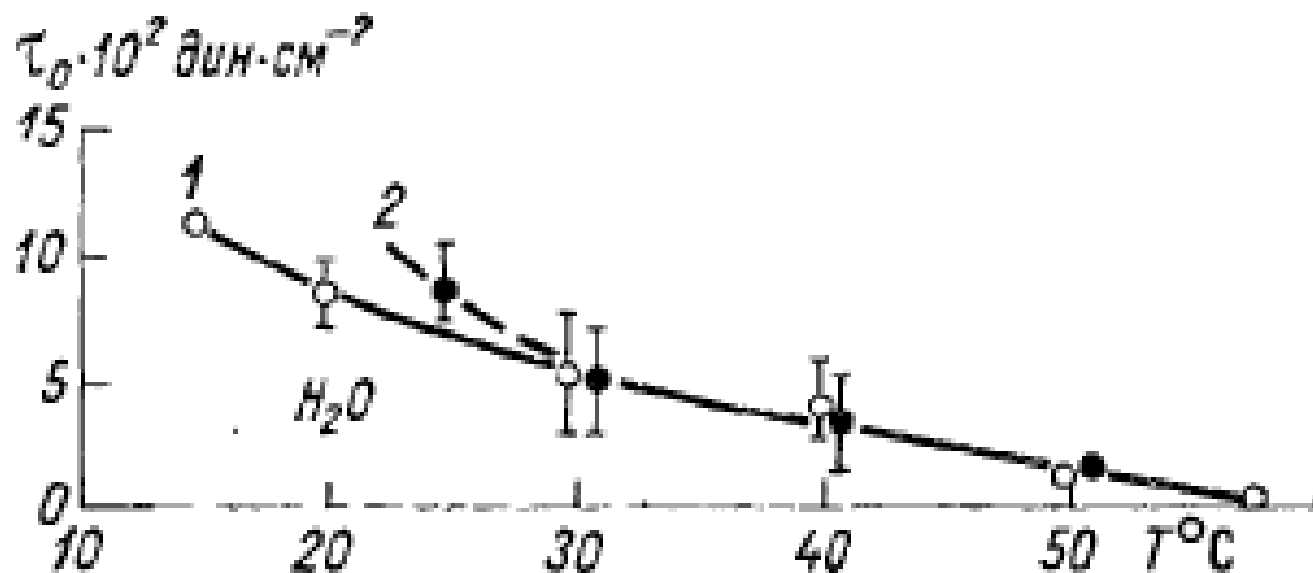
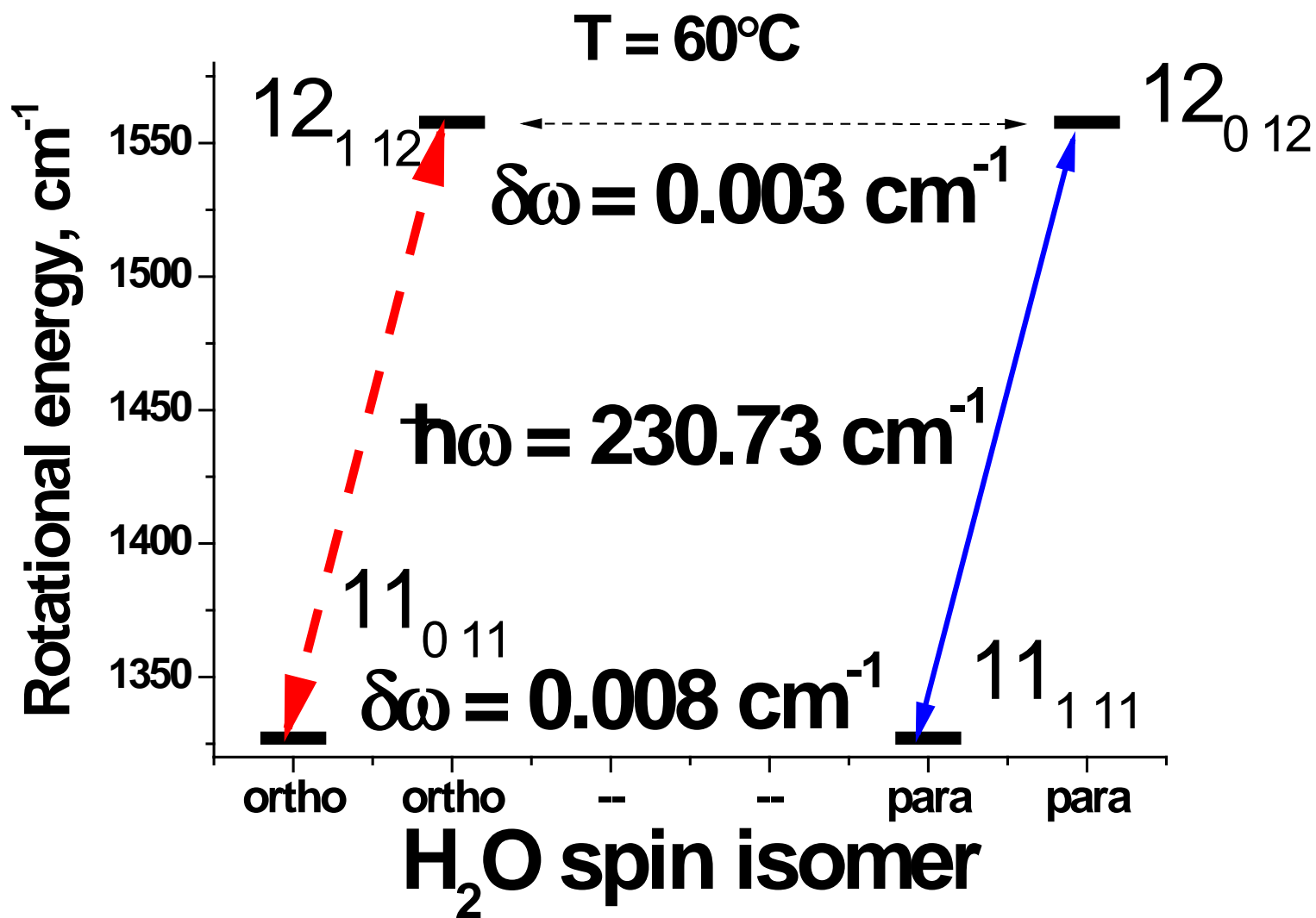


Рис. III.13. Температурная зависимость предельного напряжения сдвига τ_0 .

1 — вода, 2 — спирт этиловый.

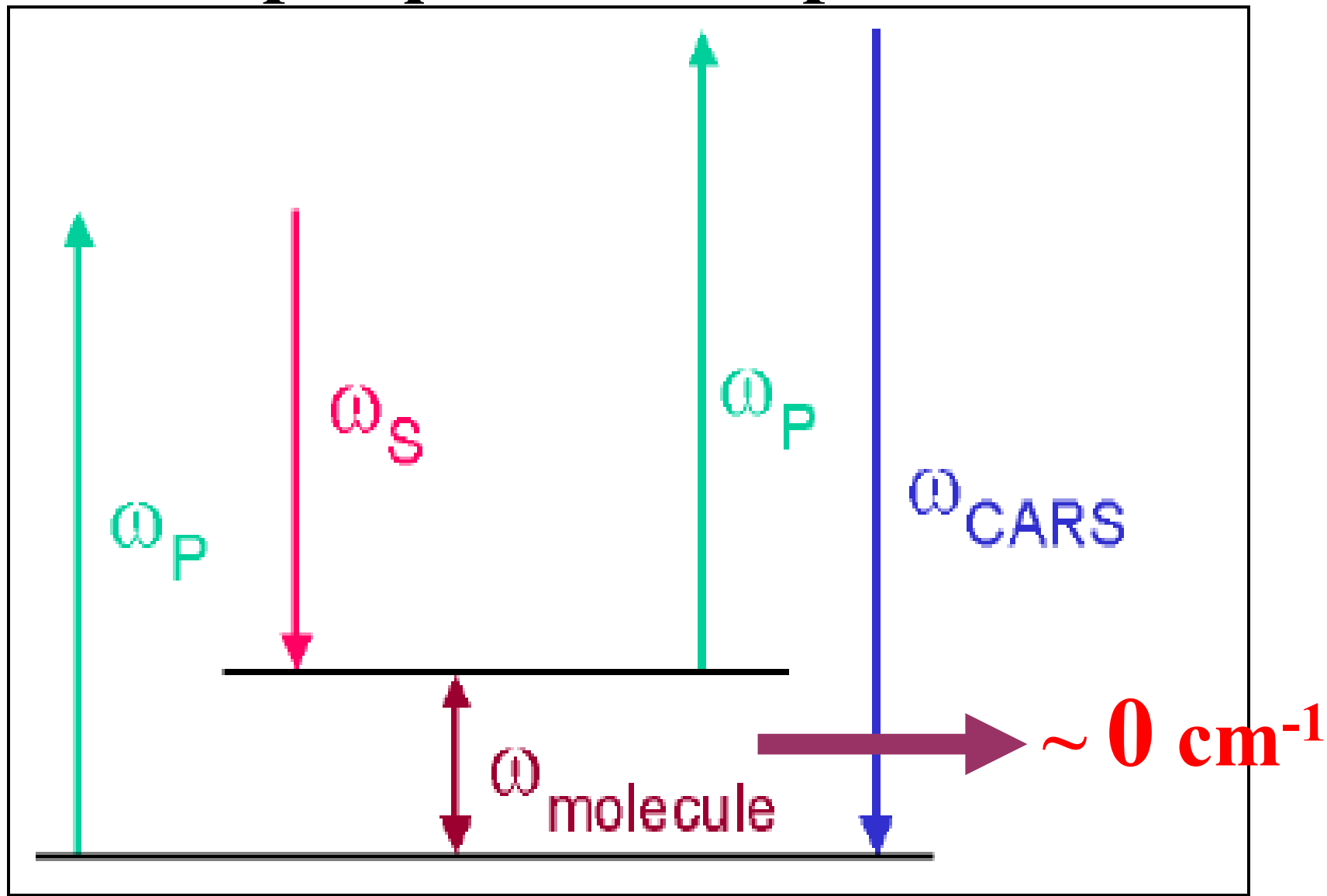
Орто-пара конверсия при 60 С



МОТИВЫ

- **Случайны ли значения температур особых точек воды и льда ?**
- **микро-физика аномалий воды и льда в области особых температур - экстремумов термодинамических параметров**

Спектроскопия четырёхфотонного рассеяния



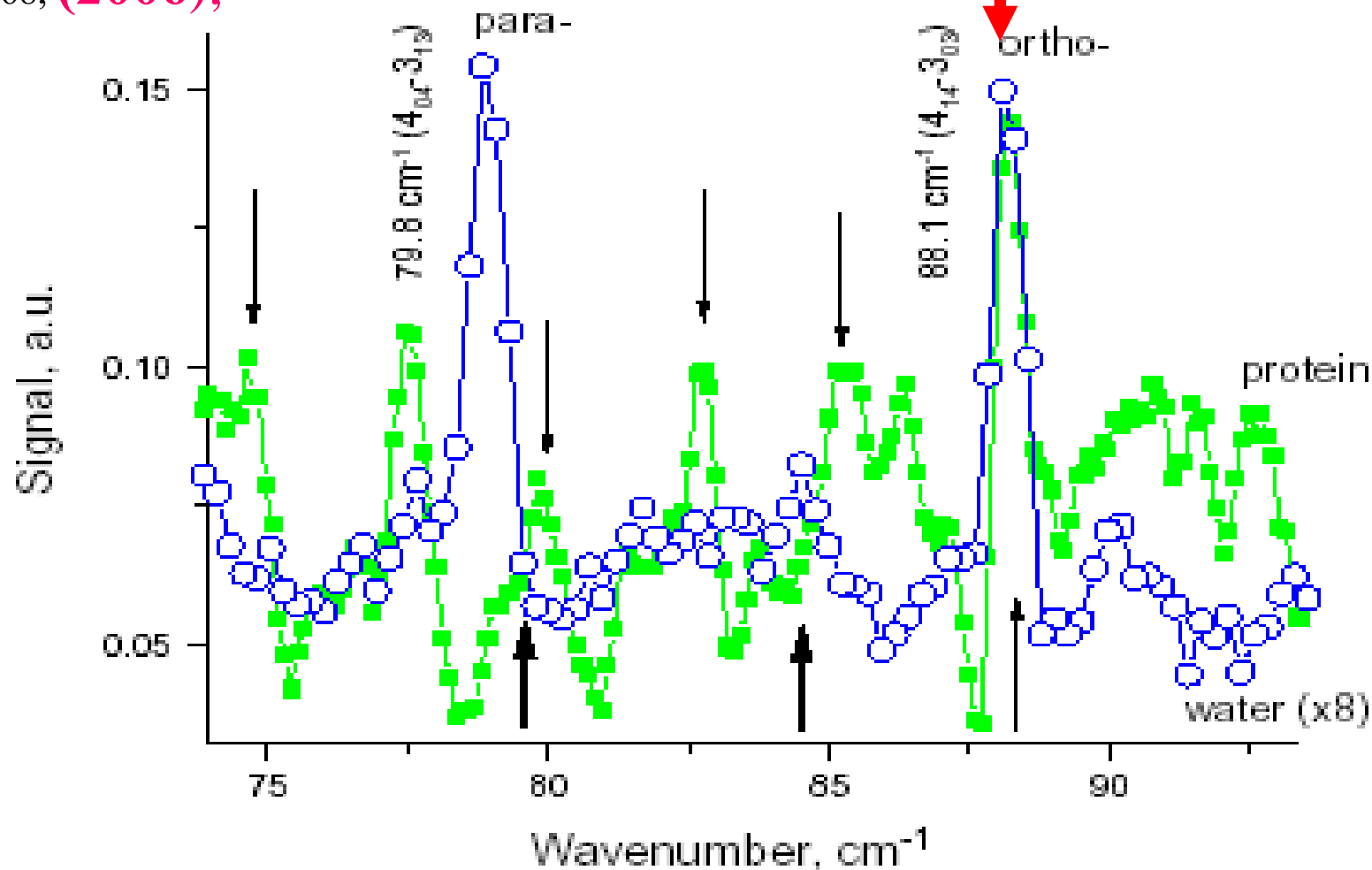
Орто-пара водород

- Плавление
- $t_{\text{орто}} = -254.52 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (орто- H_2); $\sim 18.7 \text{ K}$
- $t_{\text{пара}} = -259.27 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (пара- H_2); $\sim 14 \text{ K}$
- Скрытая теплота
- $\Delta H_o = 0.197 \text{ кДж/моль}$ (орто)
- $\Delta H_p = 0.117 \text{ кДж/моль}$ (пара)

- При орто-пара конверсии выделяется энергия
- **1 400 Дж/моль (источник энергии!!)**
- при наличии катализатора

Селективное **обогащение** воды *орто-изомерами* в растворе белков

A.F. Bunkin, A.A. Nurmatov, S.M. Pershin, Four-photon spectroscopy of *ortho/para* spin-isomer H₂O molecule in liquid water in sub-millimeter range, *Laser Phys. Lett.* 16, 468, (2006);



ЯМР: измерение протонной плотности 15.02.08г. на МРТ «Bruker» МГУ



12% орто-Н₂O обогащение кавитационной воды

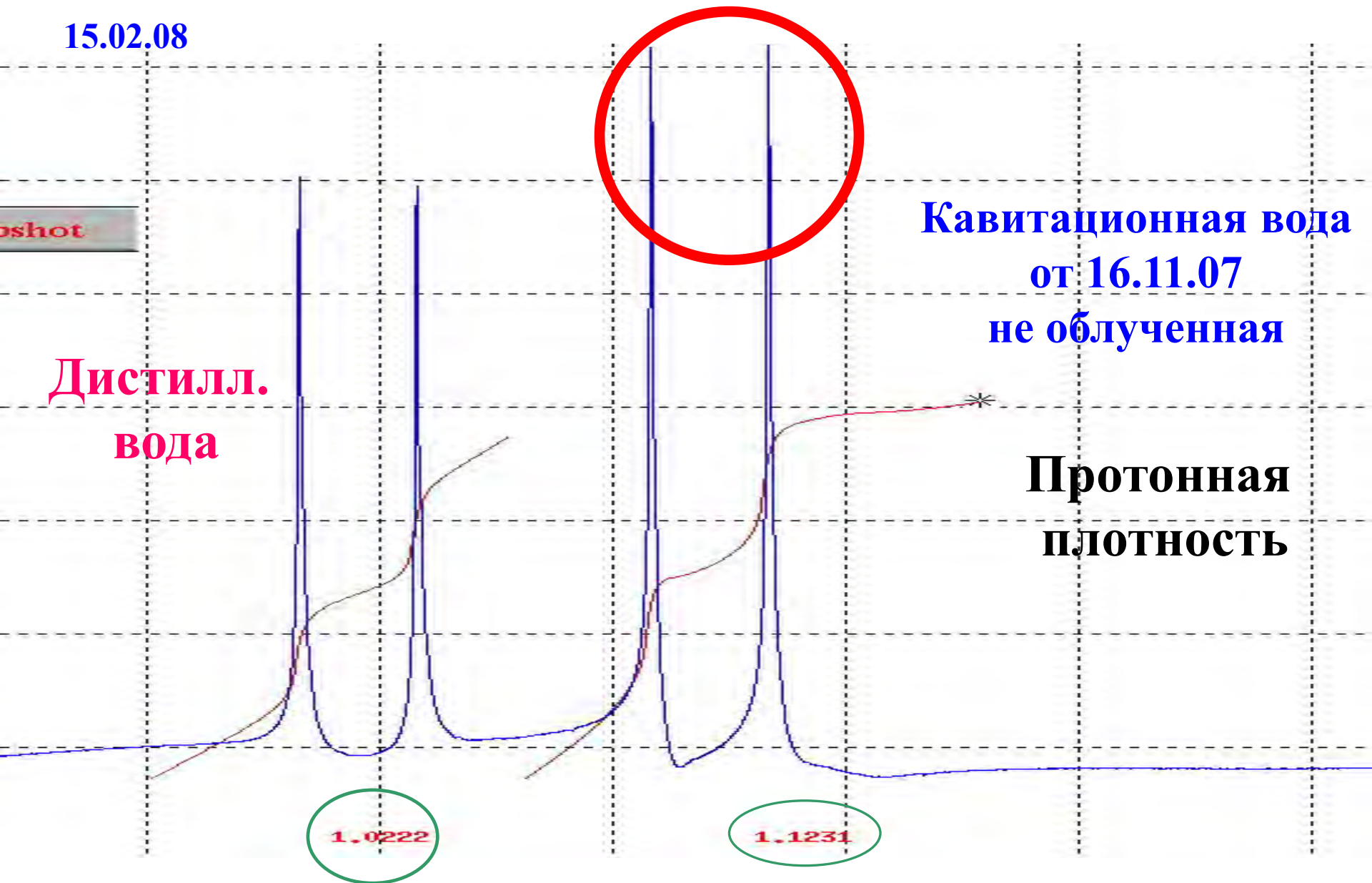
15.02.08

shot

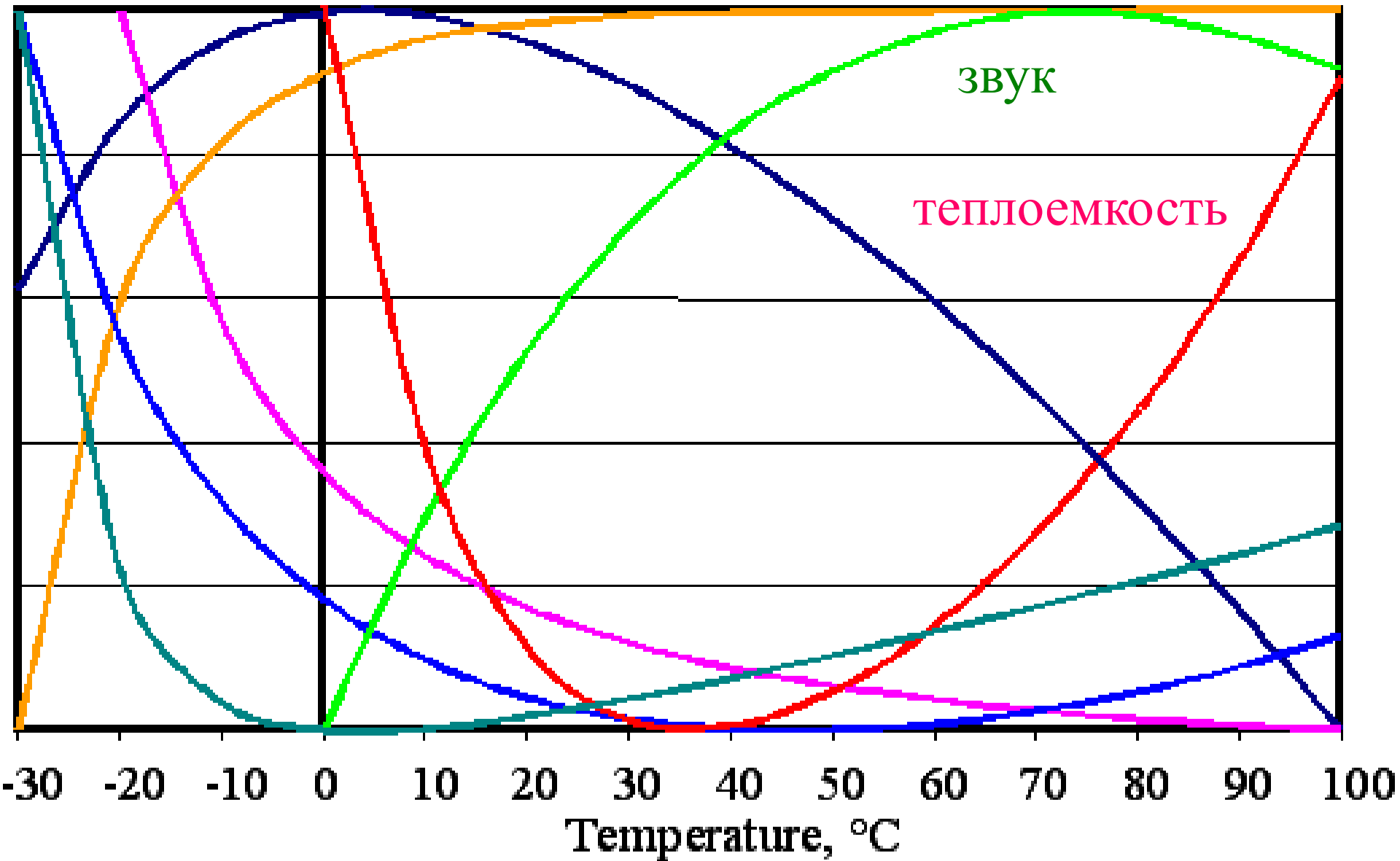
Дистилл.
вода

Кавитационная вода
от 16.11.07
не облученная

Протонная
плотность



Температурная зависимость параметров воды



Проверка гипотезы

- Установлено совпадение энергии вращательных квантов ($h\Omega$) орто-пара спин-изомеров молекул H_2O с их тепловой энергией (kT)

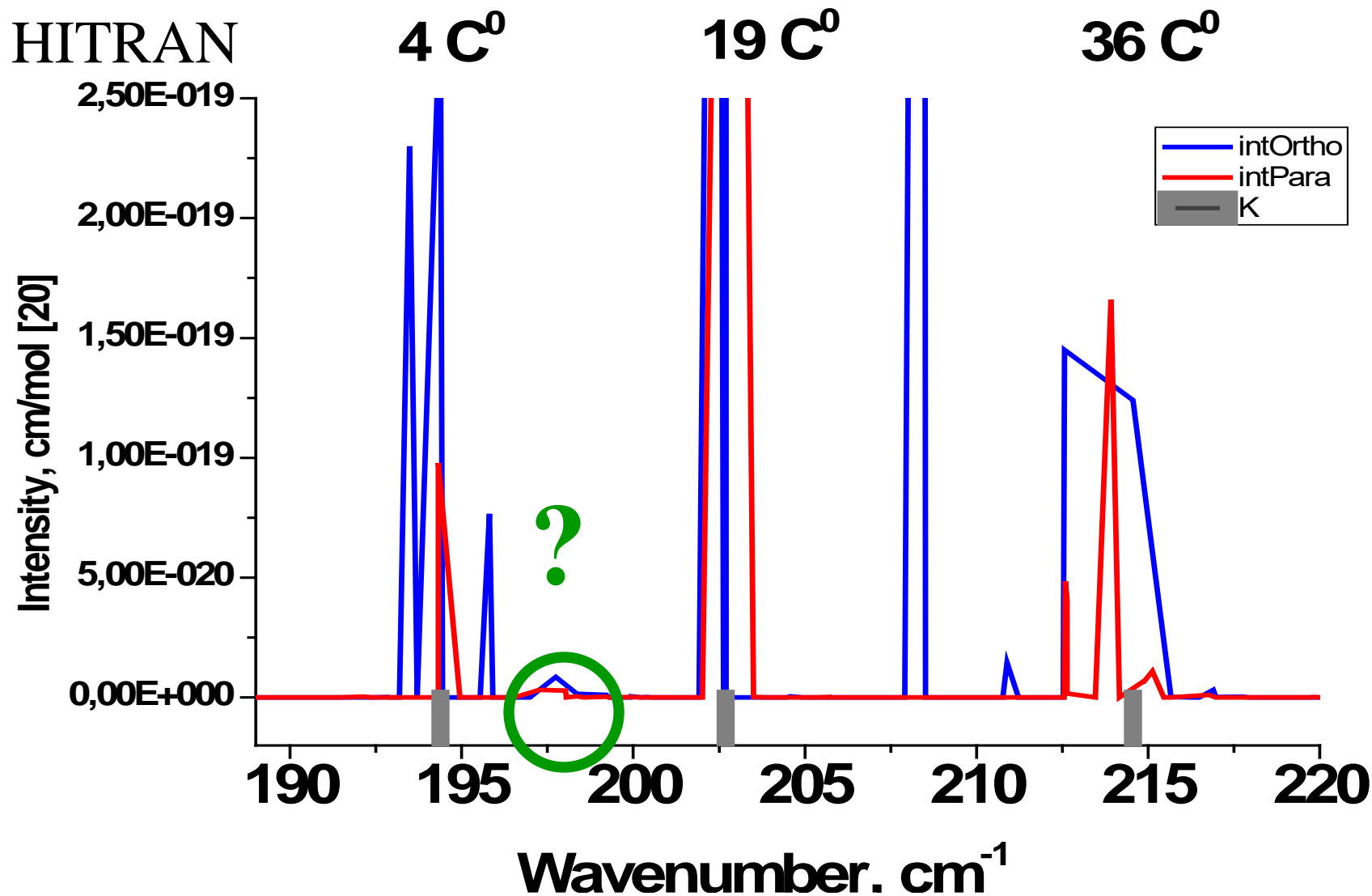
$$h\Omega \approx kT$$

в окрестности температур

4, 19, 37, 76 °C

аномалии термодинамических параметров воды

Область +4 – +40 °C



Закономерность ???

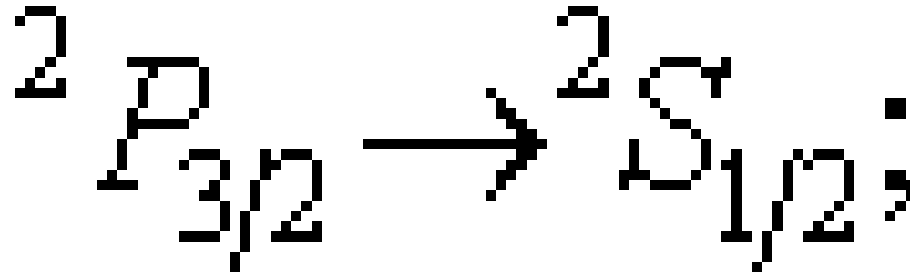
Рассмотрена аналогия с периодическим **законом Менделеева Д.И.:**

есть особая точка - должны быть орто/пара резонансы H_2O ;

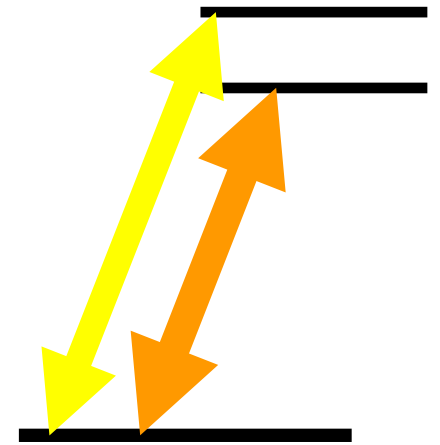
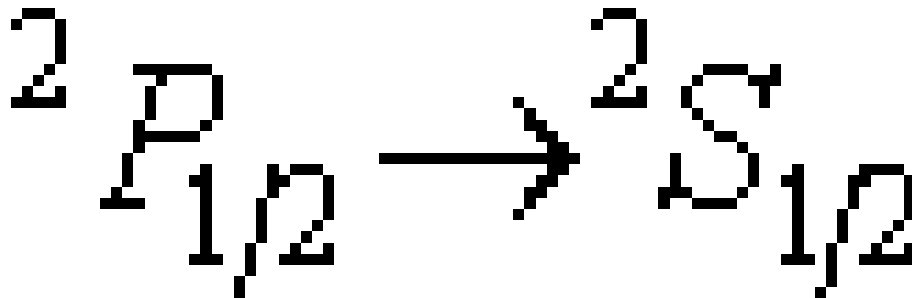
- **есть орто/пара резонансы H_2O - должна быть особая точка**
- **S.M.Pershin, Coincidence of Rotational Energy of H_2O Ortho-Para Molecules and Translation Energy near Specific Temperatures in Water and Ice, *Phys. of Wave Phenomena*, 2008, 16(1), 15-25**

НИКОГО НЕ УДИВЛЯЕТ КВАНТОВАЯ ПРИРОДА ЖЕЛТОГО ДУБЛЕТА НАТРИЯ

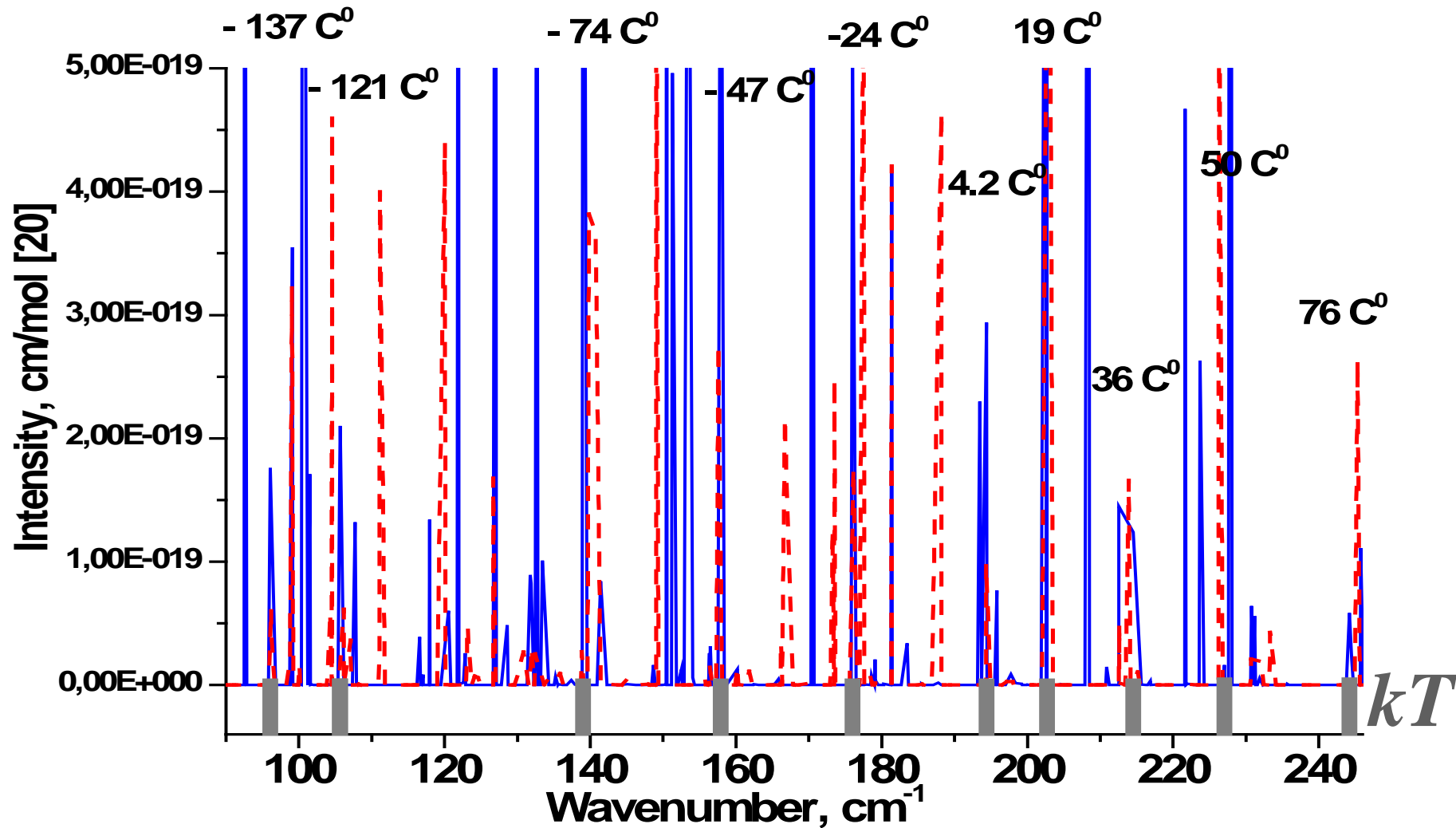
589.6 нм



589.0 нм



Совпадение энергии kT и энергии $h\Omega$ вращения орто/пара изомеров в области критических температур



Орто/пара переходы и T/°C особых точек H₂O

К / °C	(kT), cm ⁻¹	($h\Omega_{mn}$), cm ⁻¹	<i>ortho, para</i> переходы	Specific points
136/-137 (1)	~96	96,06731 96,2092 96,23129	$6_{3.4} - 6_{2.5}$ $6_{1.5} - 6_{0.6}$ $6_{4.2} - 6_{3.3}$	Amorphous ice
140/-133 (2)	~99	99,0268 99,0952	$2_{2.0} - 1_{1.1}$ $5_{1.4} - 4_{2.3}$	Glass transition
150/-123 (3)	~105	105,590 105,659 104,572	$4_{4.1} - 4_{3.2}$ $6_{2.5} - 6_{1.6}$ $5_{1.5} - 4_{0.4}$	Ultraviscous water
199/-74 (4)	~139	138,991 138,826 139,7	$7_{0.7} - 6_{1.6}$ $8_{1.7} - 8_{0.8}$ $7_{1.7} - 6_{0.6}$	Crystallization of quasi-liquid layer on the ice surface

Орто/пара переходы и T/°C особых точек H₂O

226/-47 (5)	~158	157,9191 157,5845	$8_{1.8} - 7_{0.7}$ $8_{0.8} - 7_{1.7}$	Singular temperature, homogeneous nucleation
249/-24 (6)	~176	176,00571 176,14636	$9_{0.9} - 8_{1.8}$ $9_{1.9} - 8_{0.8}$	changing of self-diffusion and viscosity
277/4 (7)	~194	194,3816 194,32226	$10_{1.10} - 9_{0.9}$ $10_{0.10} - 9_{1.9}$	maximum density
292/19 (8)	~203	202,68913 202,91484	$4_{4.1} - 3_{3.0}$ $4_{4.0} - 3_{3.1}$	Shear viscosity anomaly

309/36- 37,5 (9)	~215 216	212,56009 212,58538 212,63271 214,55447 216,772	$11_{0.11} - 10_{1.10}$ $11_{1.11} - 10_{0.10}$ $10_{1.9} - 9_{2.8}$ $10_{2.9} - 9_{1.8}$ $12_{1.11} - 12_{0.12}$	minimum of specific heat of capacity
323/50 (10)	~226	227,02306 226,27193	$7_{4.3} - 7_{1.6}$ $5_{4.2} - 4_{3.1}$	minimum of isothermal compressibility
333/60 (11)	~232	230,73777 230,72682	$12_{1.12} - 11_{0.11}$ $12_{0.12} - 11_{1.11}$	minimum of shift strength
347/76 (12)	~243	245,34018 245,75524	$6_{3.3} - 5_{2.4}$ $4_{3.2} - 3_{0.3}$	maximum of sound velocity

П. Чаповский
и др.
ЖЭТФ,
т.129,
86
(2006)

Квантовая
релаксация

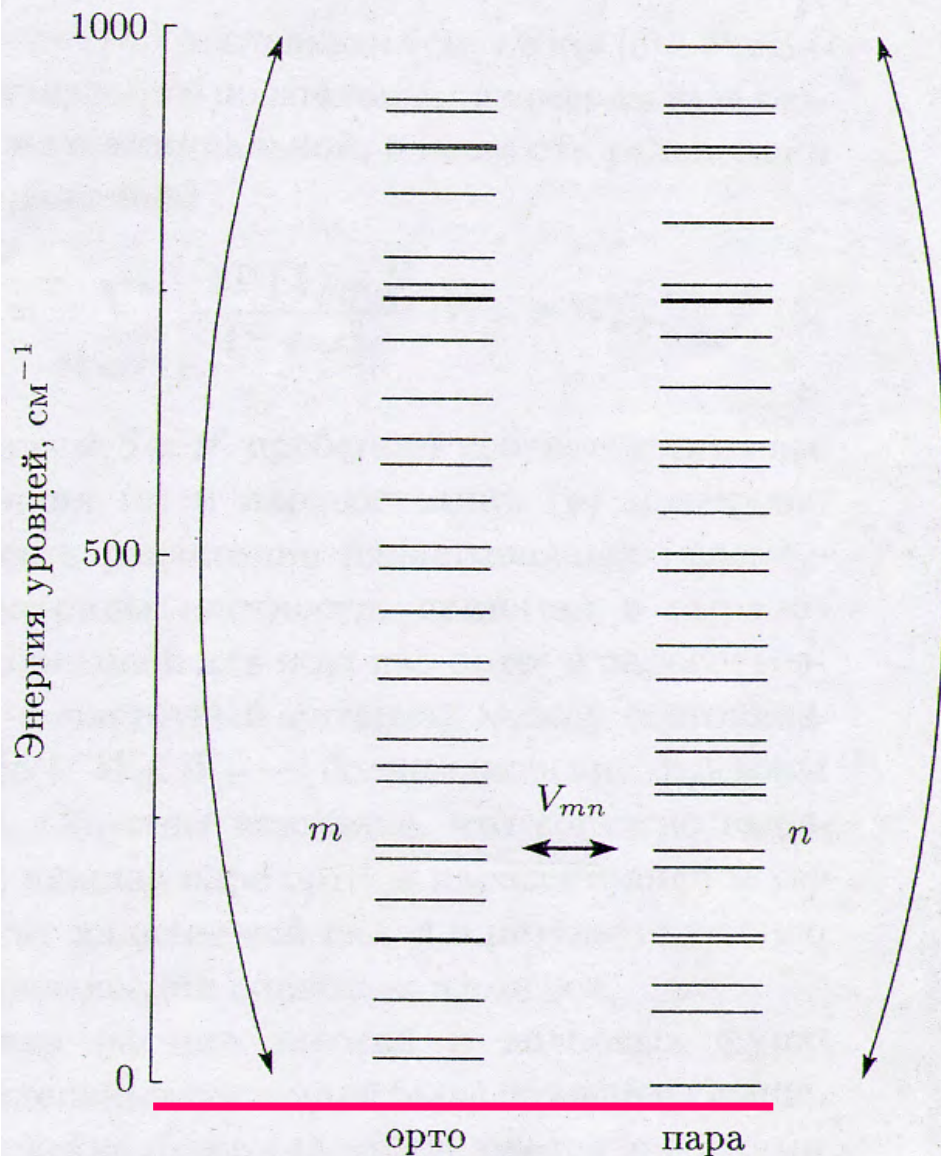


Рис. 2. Орто- и парауровни основного колебательного состояния молекулы H_2O . На схеме отмечена пара уровней наиболее важная для спиновой конверсии H_2O



**Гипотетическая температура замерзания
воды (-70.....-80) °C**

(Bernard Cabane, Rodolphe Vuilleumier)

**Кристаллизация квазижидкого слоя на
поверхности льда при
температуре (-74) °C**

(Y.R. Shen, 2001, APL)

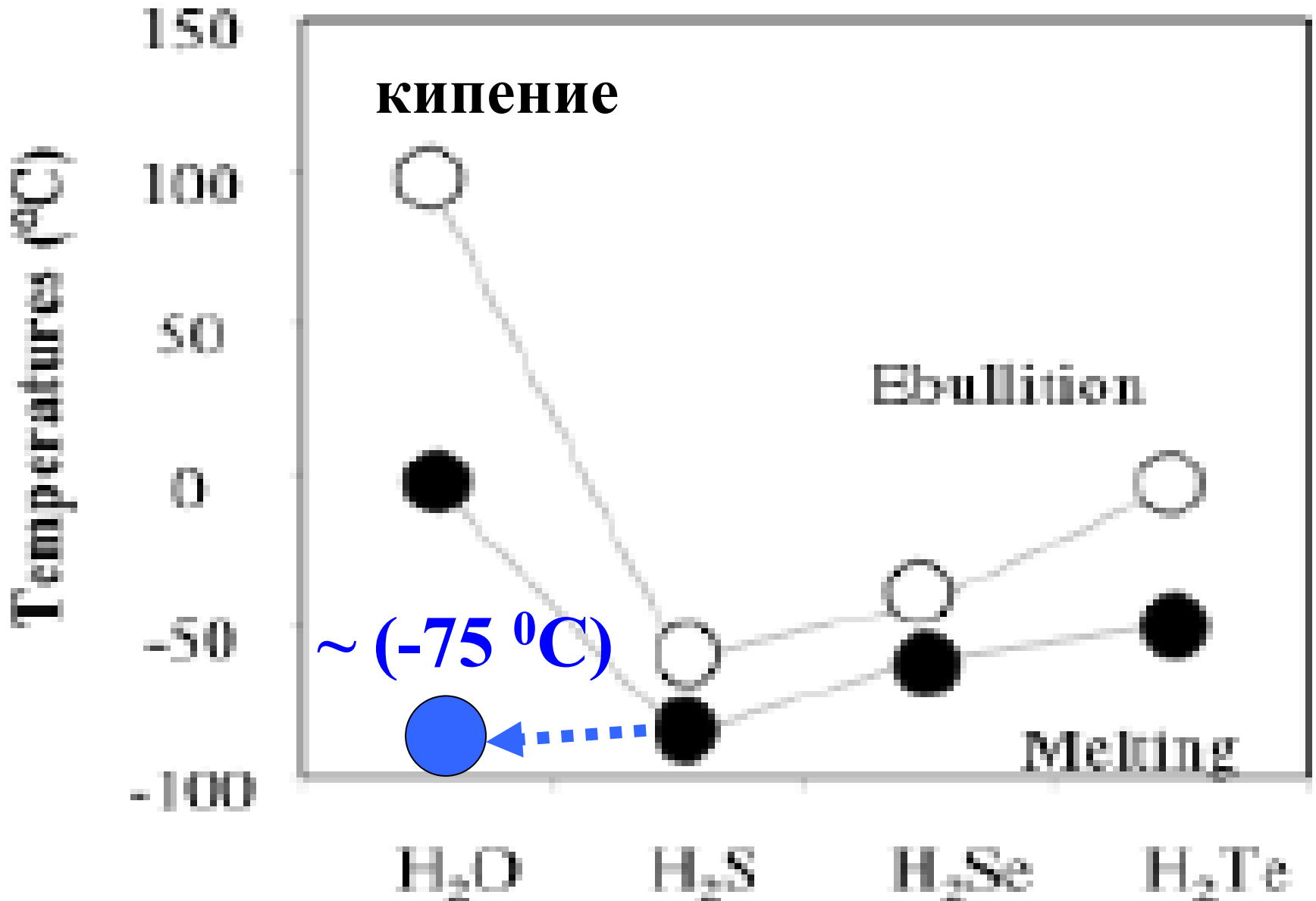
Выводы (1)

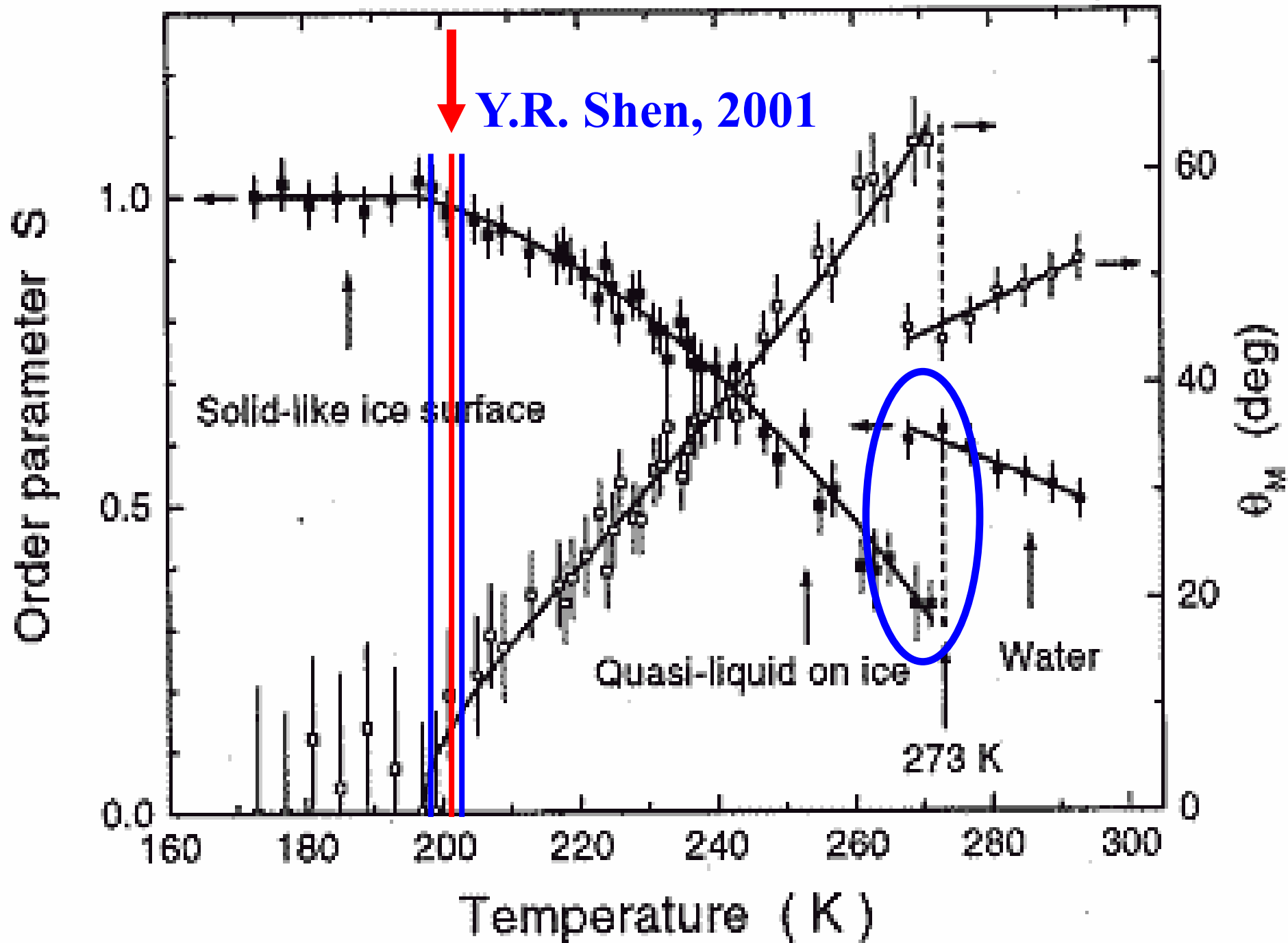
- Значения температур особых точек T_s воды и льда **не случайны, а детерминированы** резонансным совпадением величины энергии вращательных **квантов** дублетов орто-пара переходов $h\Omega_{mn}$ с тепловой энергией kT_s

- $$h\Omega_{mn} \approx kT_s$$

- Рассмотрена аналогия с периодическим законом Менделеева Д.И.

Точки кипения/расплава гомологов воды



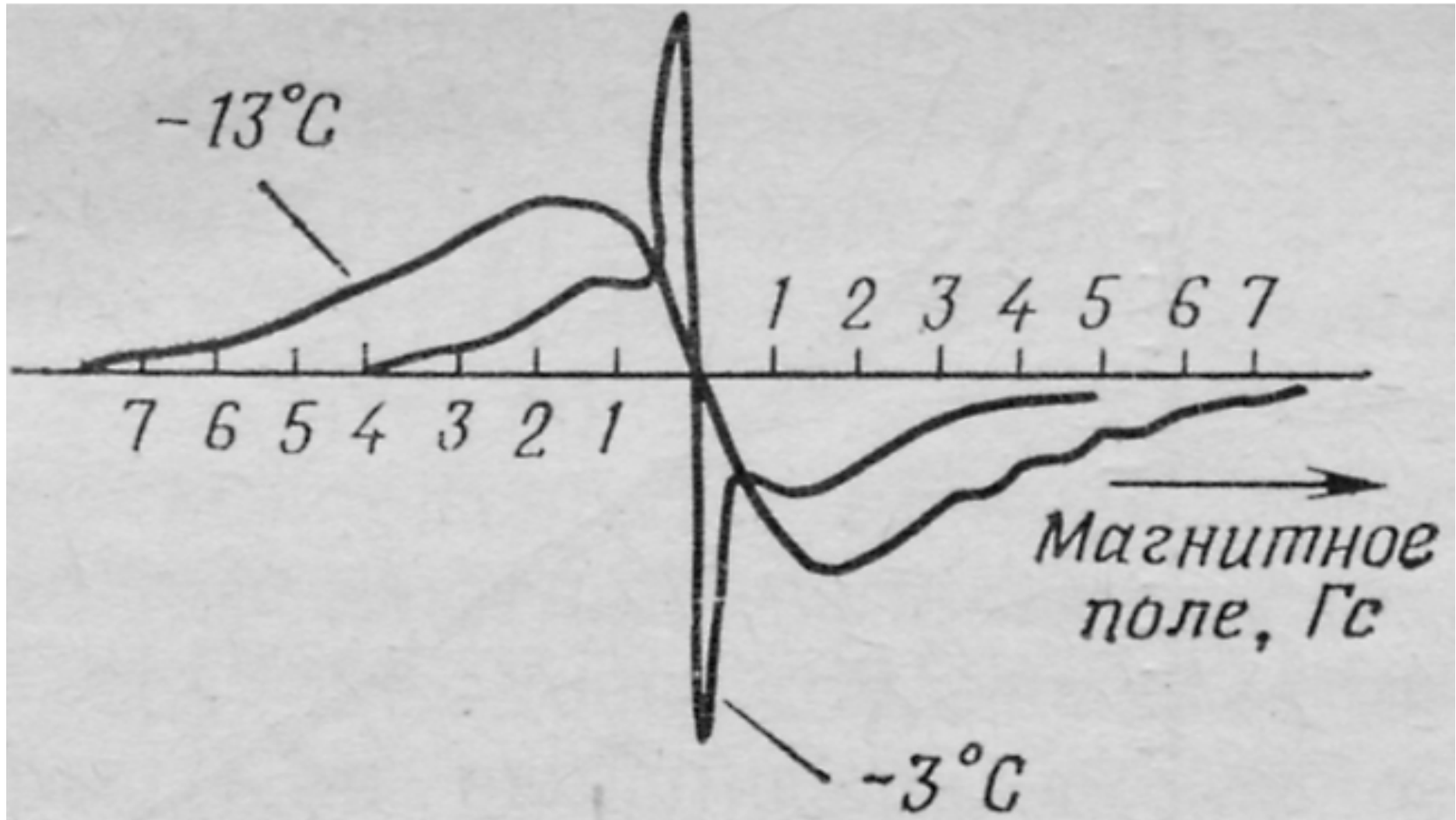


Экстремум проводимости воды в особой точке $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$

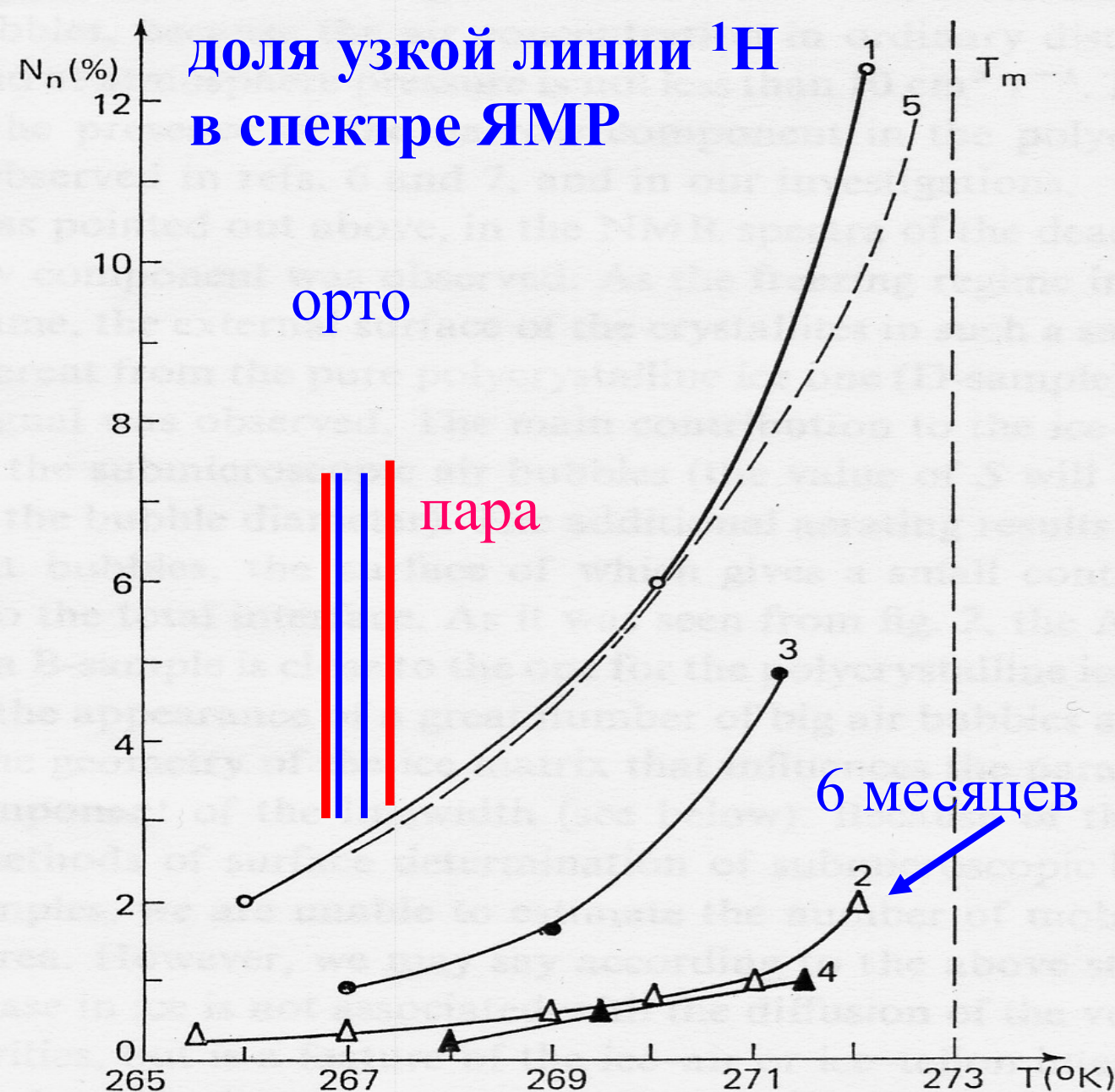
Temp T/ $^{\circ}\text{C}$	Tempera- ture, cm^{-1}	Ortho - Para, cm^{-1}	Transition level	Specific point
267 K/ $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$	~ 185.39 cm^{-1}	183.41745 183.46416 185.4806 188.18858	$4_{22} - 3_{13}$ $5_{3.2} - 5_{0.5}$ $4_{32} - 3_{21}$ $5_{3.3} - 4_{2.2}$	maximum of electro- conductivity and molecular mobility in layer on the ice surface

Орто-Н₂О в квази-жидком слое льда (¹Н ЯМР льда с тефлоновыми шариками)

МГУ, В.И. Квливидзе и др. (Surf. Sci. 44, 60 (1974))



В.И. Квливидзе и др. *Surf. Sci.* 44, 60 (1974)



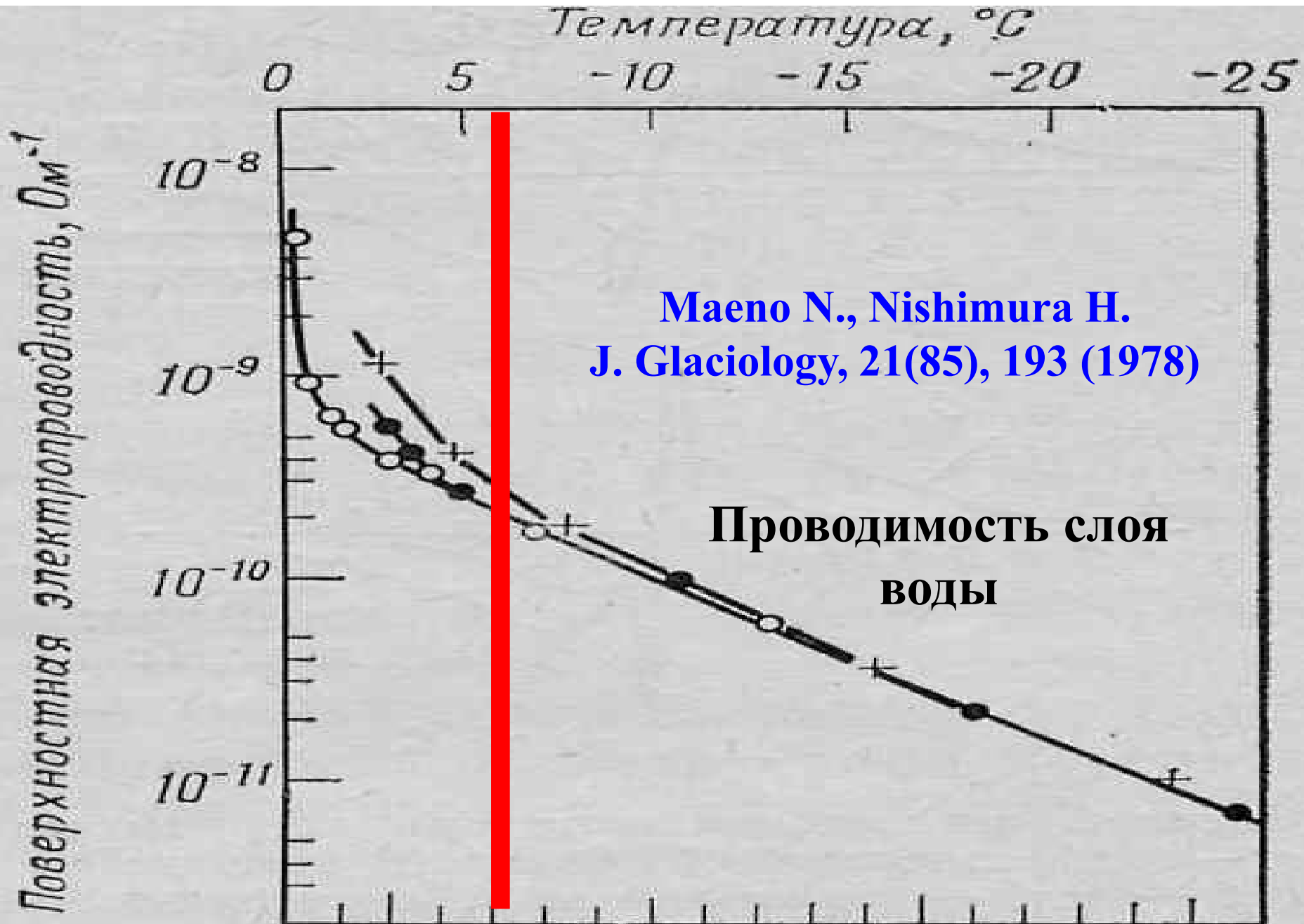
3- тефлоновые
шарики, 30 м²/г

2-лед с
воздушными
пузырями

4 – дистиллят
0.1 м²/г d=10 μ

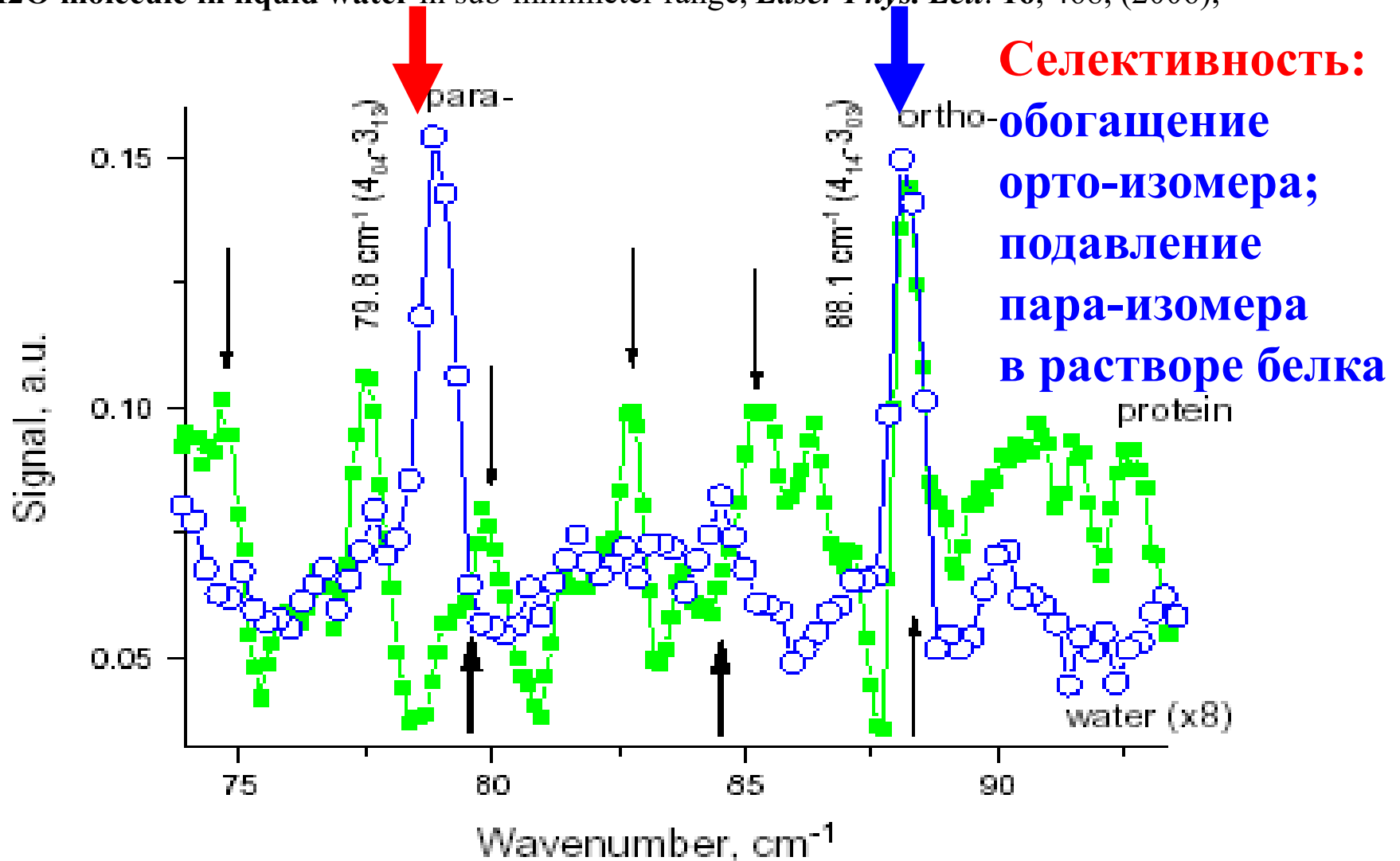
1 – «лед-шуба»
на стенке
Дюара с
жидким азотом

Н.Маэно «Наука о льде», М.«Мир», 1988г.



«Свободное» вращение H_2O в воде *орто-пара* изомеры H_2O в воде !!!!

A.F. Bunkin, A.A. Nurmatov, S.M. Pershin, Four-photon spectroscopy of *ortho/para* spin-isomer H_2O molecule in liquid water in sub-millimeter range, *Laser Phys. Lett.* 16, 468, (2006);



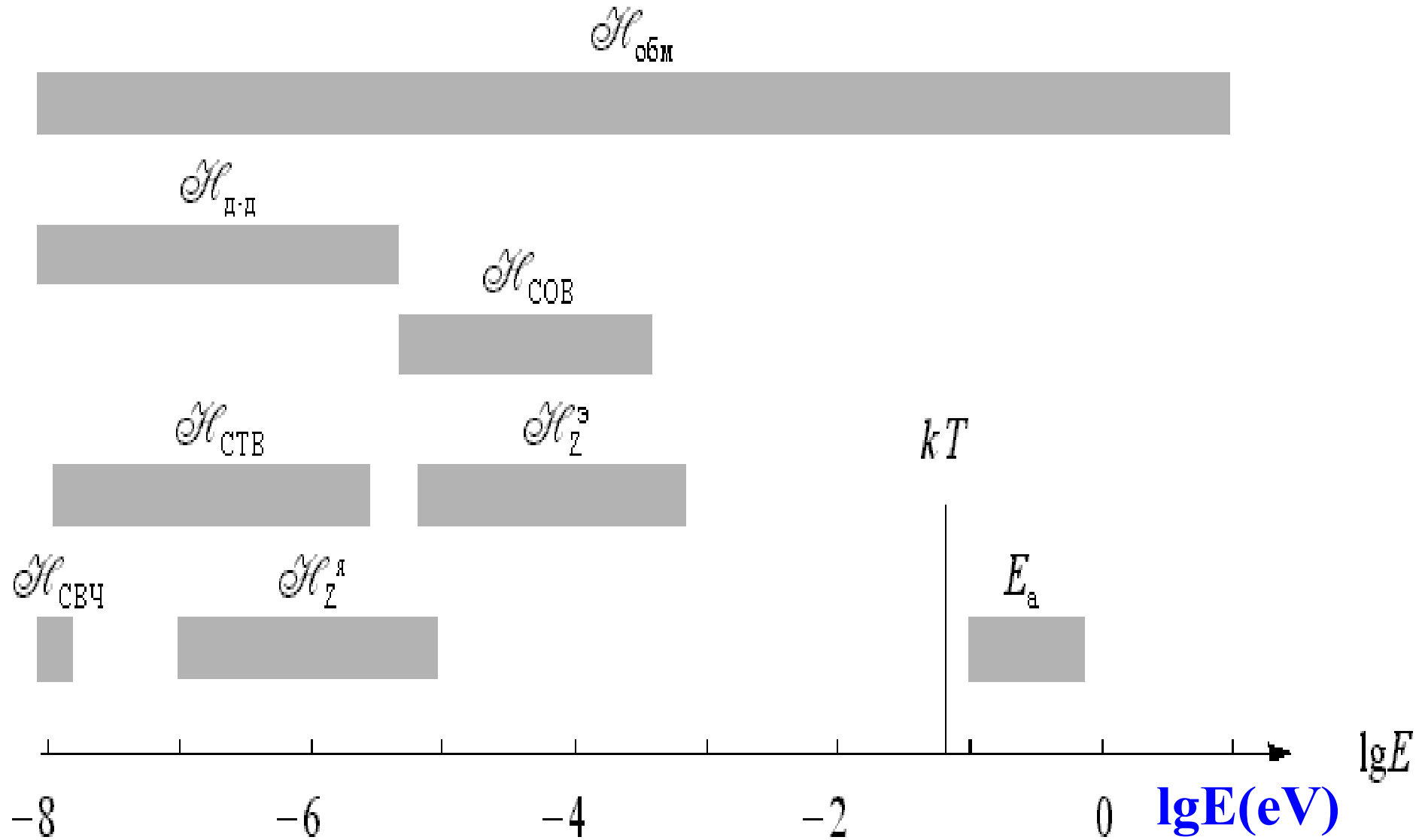
Тяжелая вода D₂O

- The two specific temperatures have been used:

<p>133 K/ -140 °C</p>	<p>~92 o cm⁻¹ p</p>	<p>96.243 cm⁻¹ 93.634 cm⁻¹ 89.672 cm⁻¹ 87.664 cm⁻¹</p>	<p>4_{3.1} – 3_{2.2} 4_{3.2} – 3_{2.1} 4_{2.2} – 3_{1.3} 4_{2.3} – 3_{0.3}</p>	<p>maximum of specific heat capacity and glass transition</p>
<p>284 K / 11.2 °C</p>	<p>~198 cm⁻¹</p>	<p>199.23 cm⁻¹ 194.88 cm⁻¹</p>	<p>4_{4.0} – 3_{1.3} 4_{4.1} – 3_{0.3}</p>	<p>maximum of density</p>

Шкала энергий взаимодействия

Салихов К.М. 10 лекций по спиновой химии



Выводы

- «И все-таки они вертятся.....!»
 - Установленная корреляция особые точки – резонансы орто-пара переходов указывает на существование вращения свободных молекул H_2O в воде и во льду
- Наличие экстремума указывает на спин-конверсию орто-пара в воде и во льду

Выводы

- Значения температур особых точек T_s воды и льда **не случайны**.
- **Установлено** резонансное совпадение величины энергии вращательных **квантов** дублетов орто-пара переходов $h\Omega_{mn}$ с тепловой энергией kT_s

- $$h\Omega_{mn} \approx kT_s$$

- Проверена закономерность корреляции особых точек и аномалий для мало известных значений
- Рассмотрена аналогия с периодическим законом Менделеева Д.И.

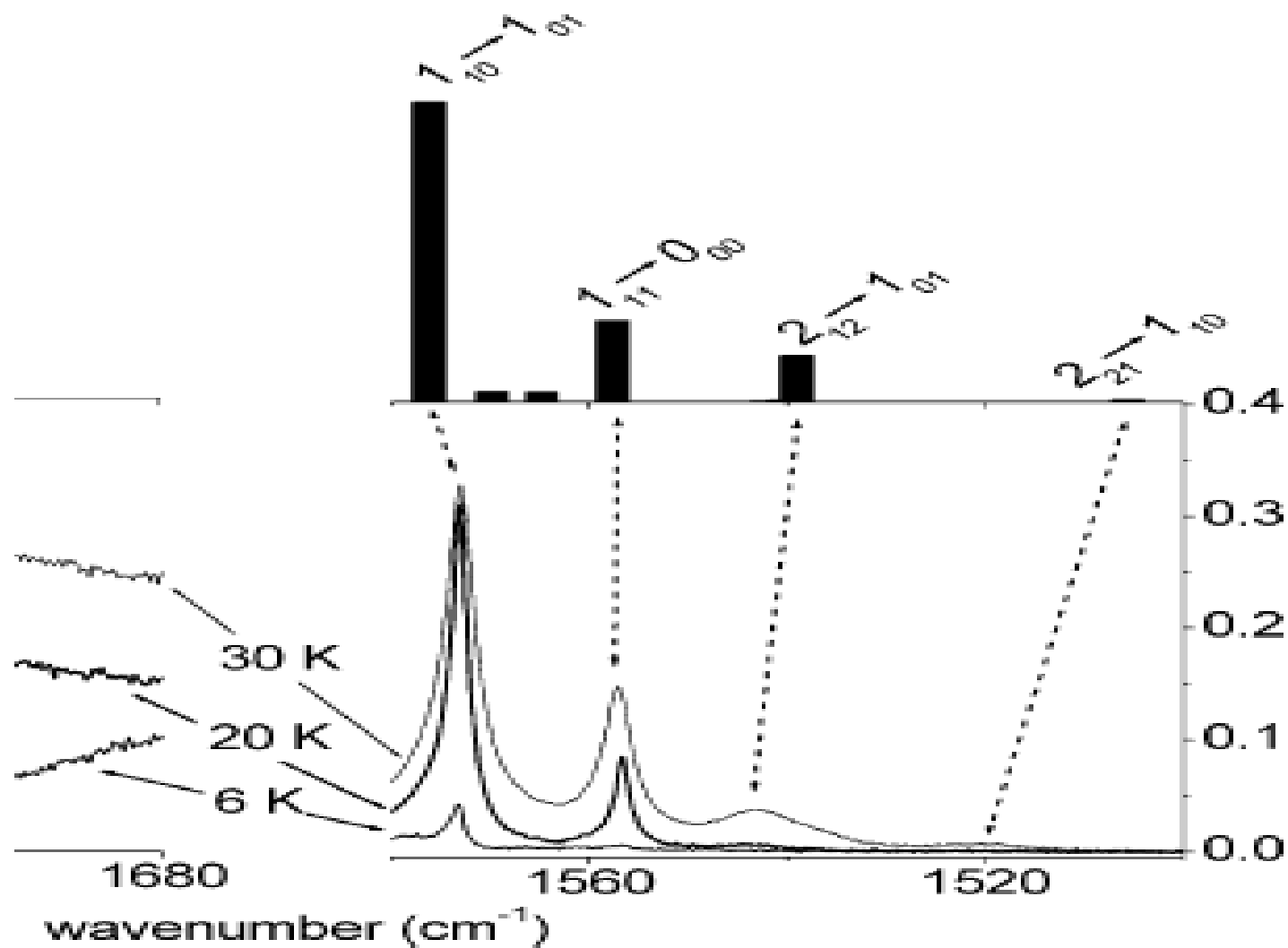
Модель двухкомпонентной воды

- **H.S. Frank and M.W. Evans,**
- **J. Chem. Phys. 13, 507 (1945)**

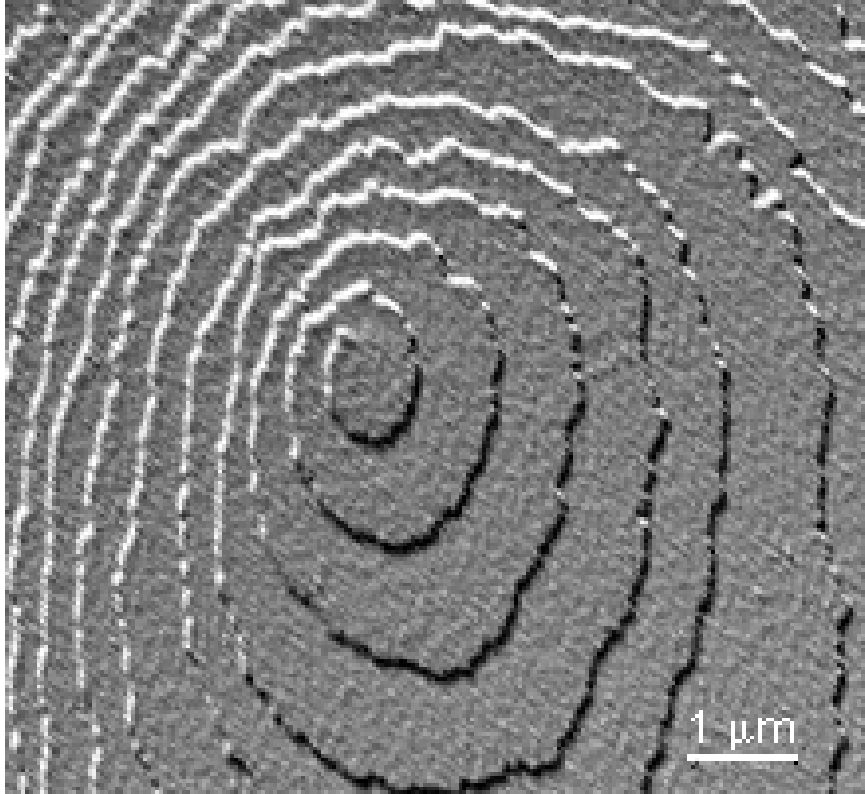
В 1945 Франк и Эванс предложили модель жидкой воды с присутствием структур типа «айсбергов льда» (“iceberg model”)

Как это проявляется в спектре КР?

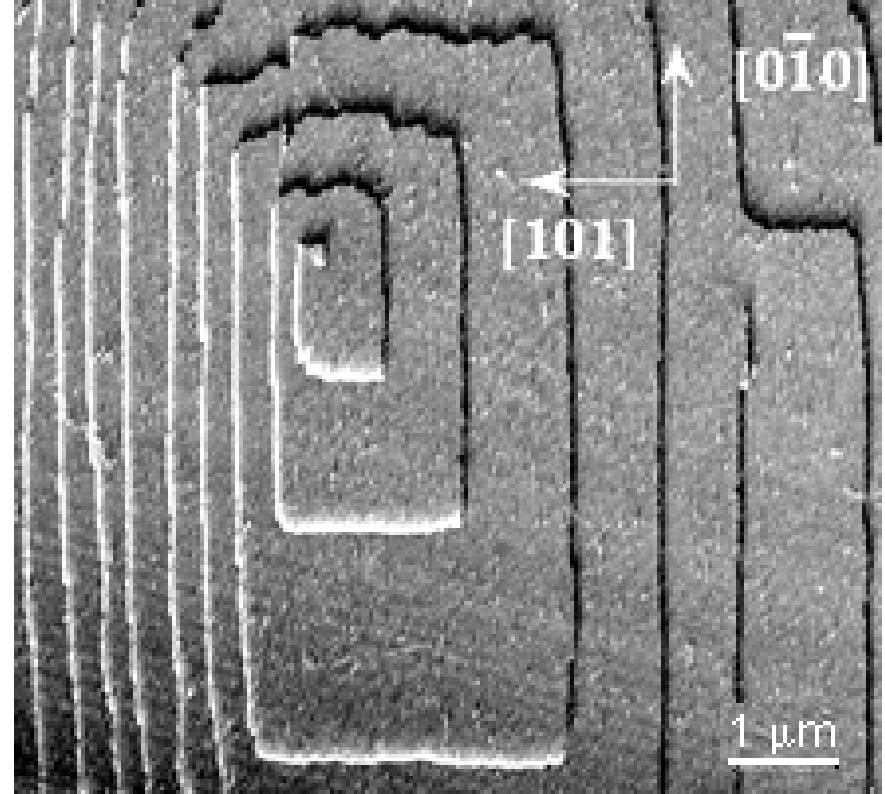
**Орто/пара отношение H_2O -
информация
для измерения температуры
хвоста кометы**



Lysozyme crystal growth in PENTA water



in PENTA water

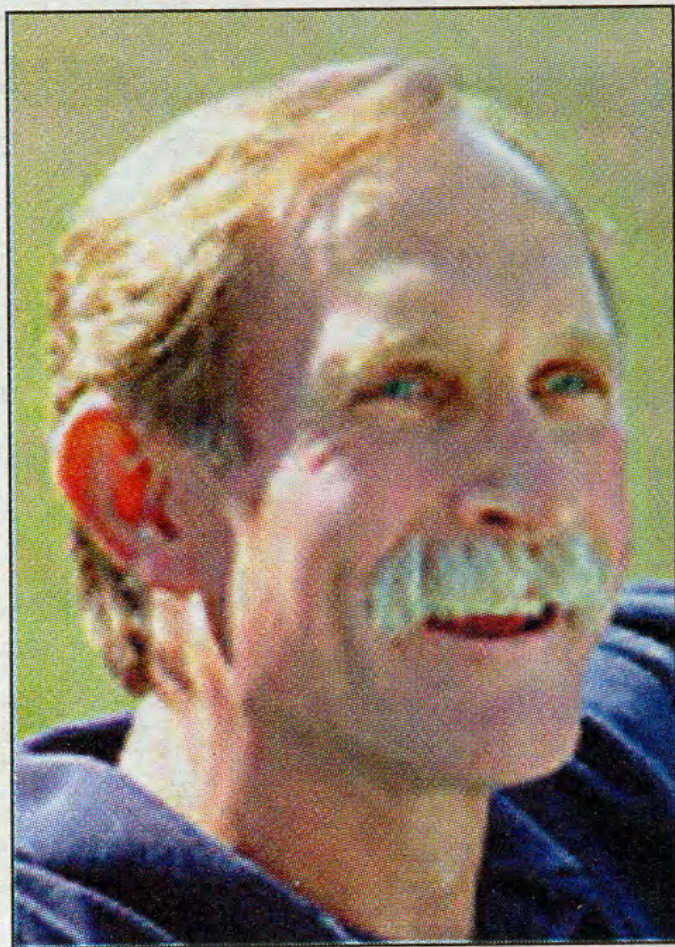


in distilled water

НОБЕЛЕВСКИЕ ПРЕМИИ 2003 ГОДА

НАЛЫ:
ИОНОВ,
ДРУГА

мия 2003
ждена за
ощие не-
ошение к
к жизне-
клетки —
биологи-
Открытия
ченых —
ика Мак-
ли доско-
в том, ка-
ет водно-
и с окру-



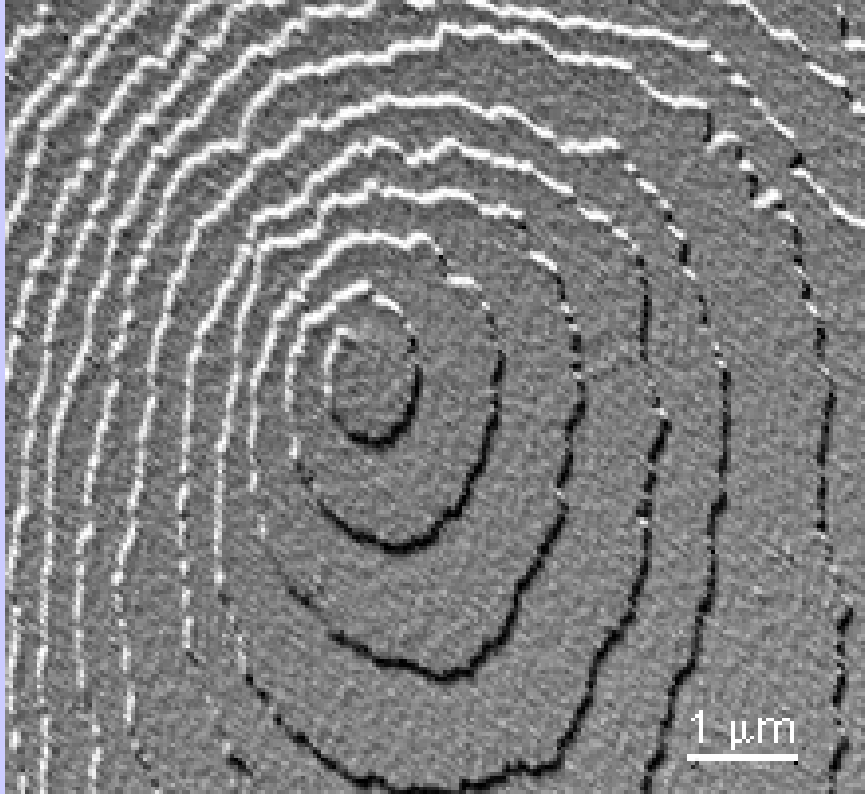
*Питер Эгр (Peter Agre),
Медицинская школа Уни-
верситета Джона Хопкин-
са, Балтимор (США), по-
лучил премию за откры-
тие водных каналов.*



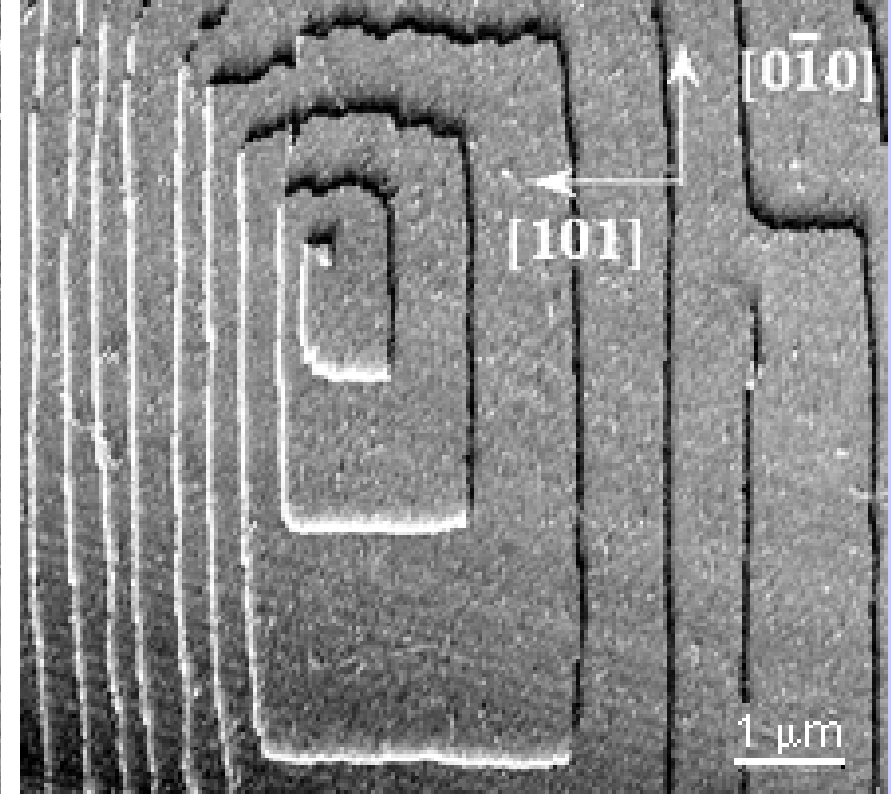
*Родерик Мак-Киннон
(Roderick MacKinnon), Уни-
верситет Рокфеллера, Нью-
Йорк (США), удостоен пре-
мии за структурные иссле-
дования ионных каналов.*

тка окру-
ющей из
дных (жи-
рапления-
ательное

Lyzosyme crystal growth in PENTA water

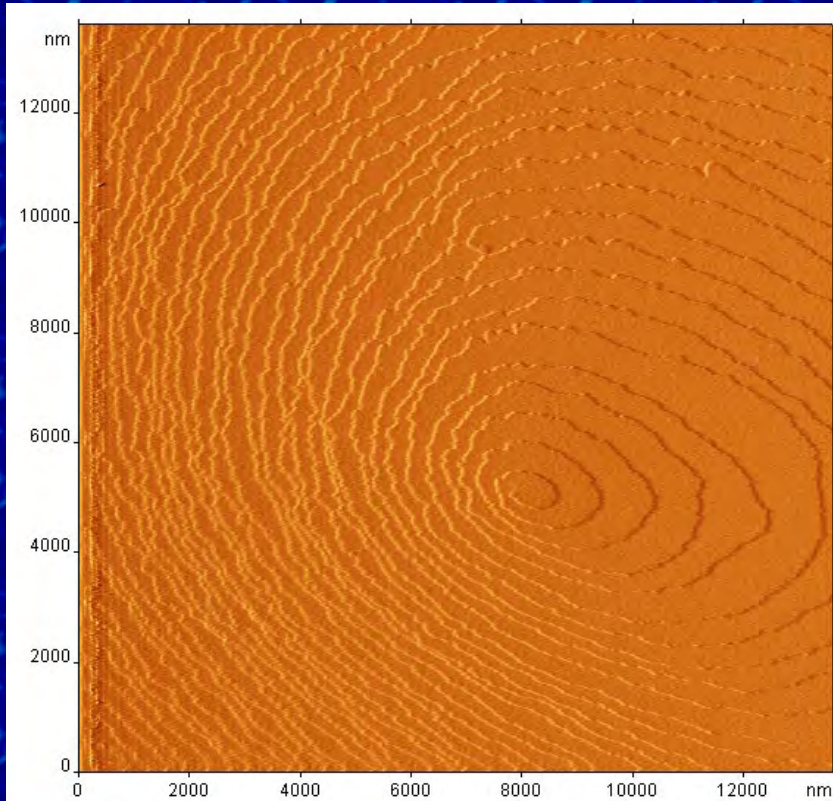


in PENTA water

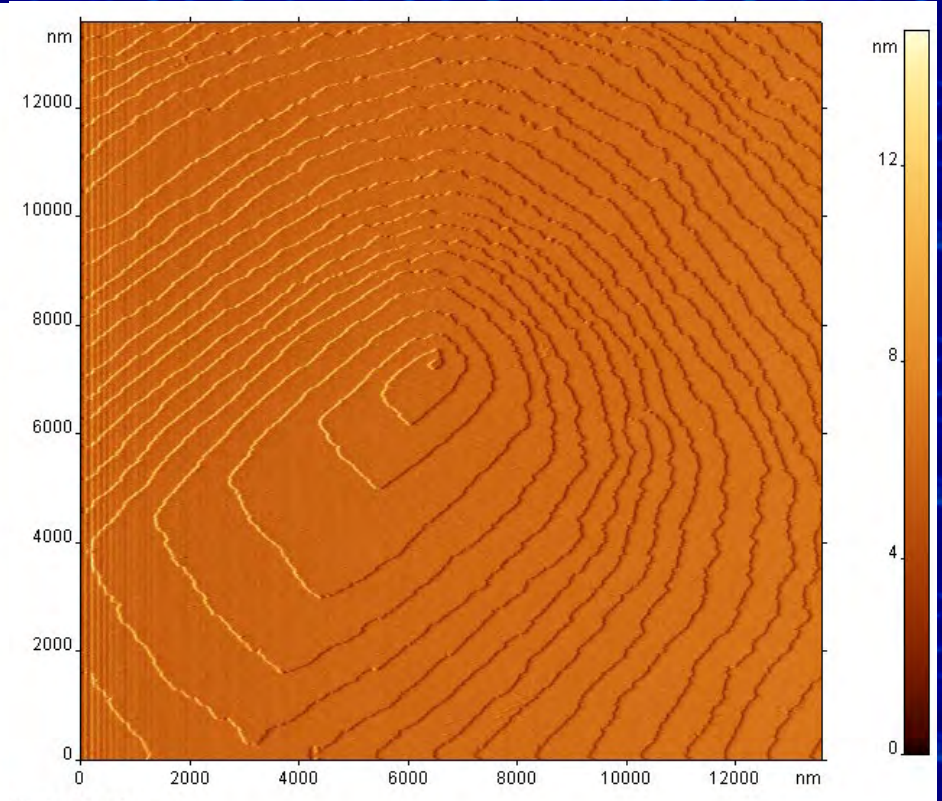


in distilled water

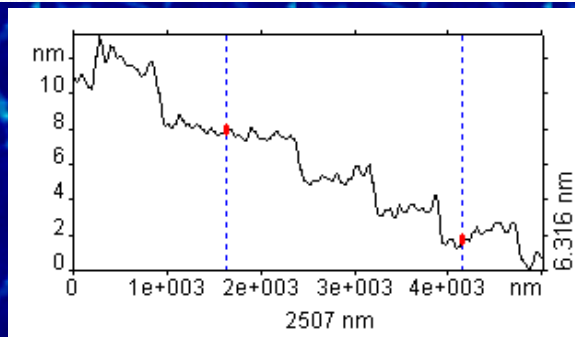
White hen-egg Lysozyme Crystals



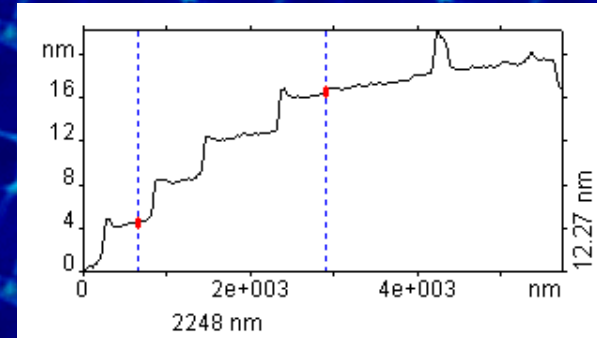
File: 041102.022.spm
Image data: Deflection



File: 041102.037.spm
Image data: Deflection



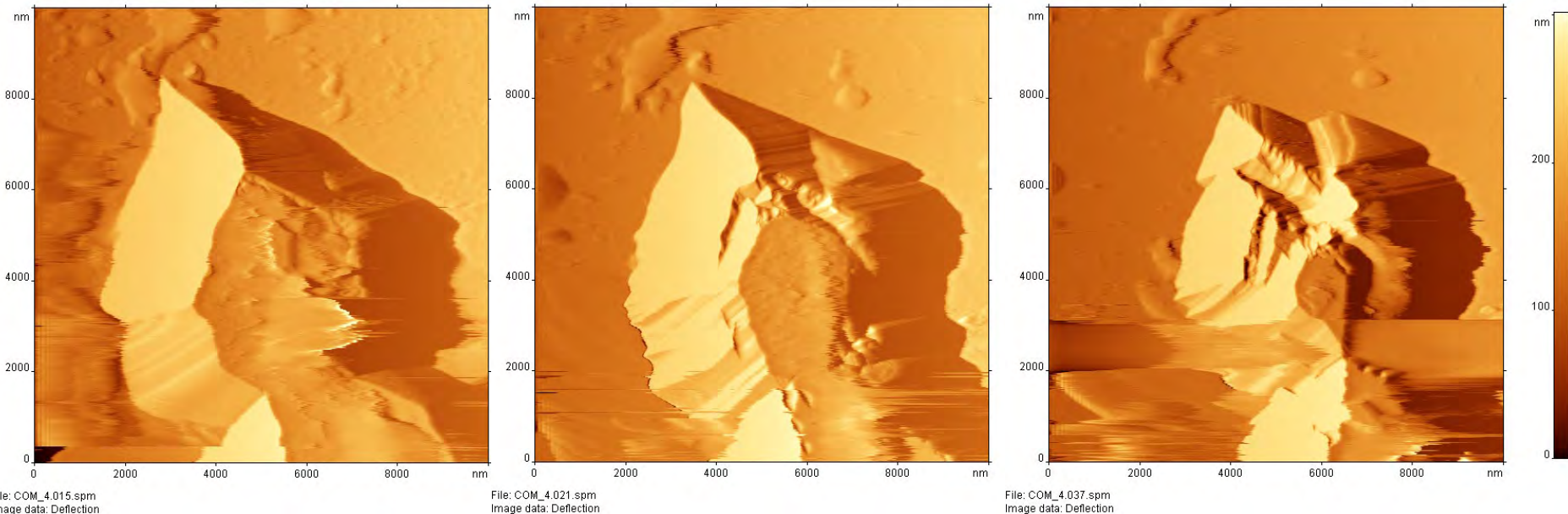
Penta Water



Distilled Water

Dynamics of Dissolving Calcium Oxalate Monohydrate Crystal in Penta Water

10 μm



6

49

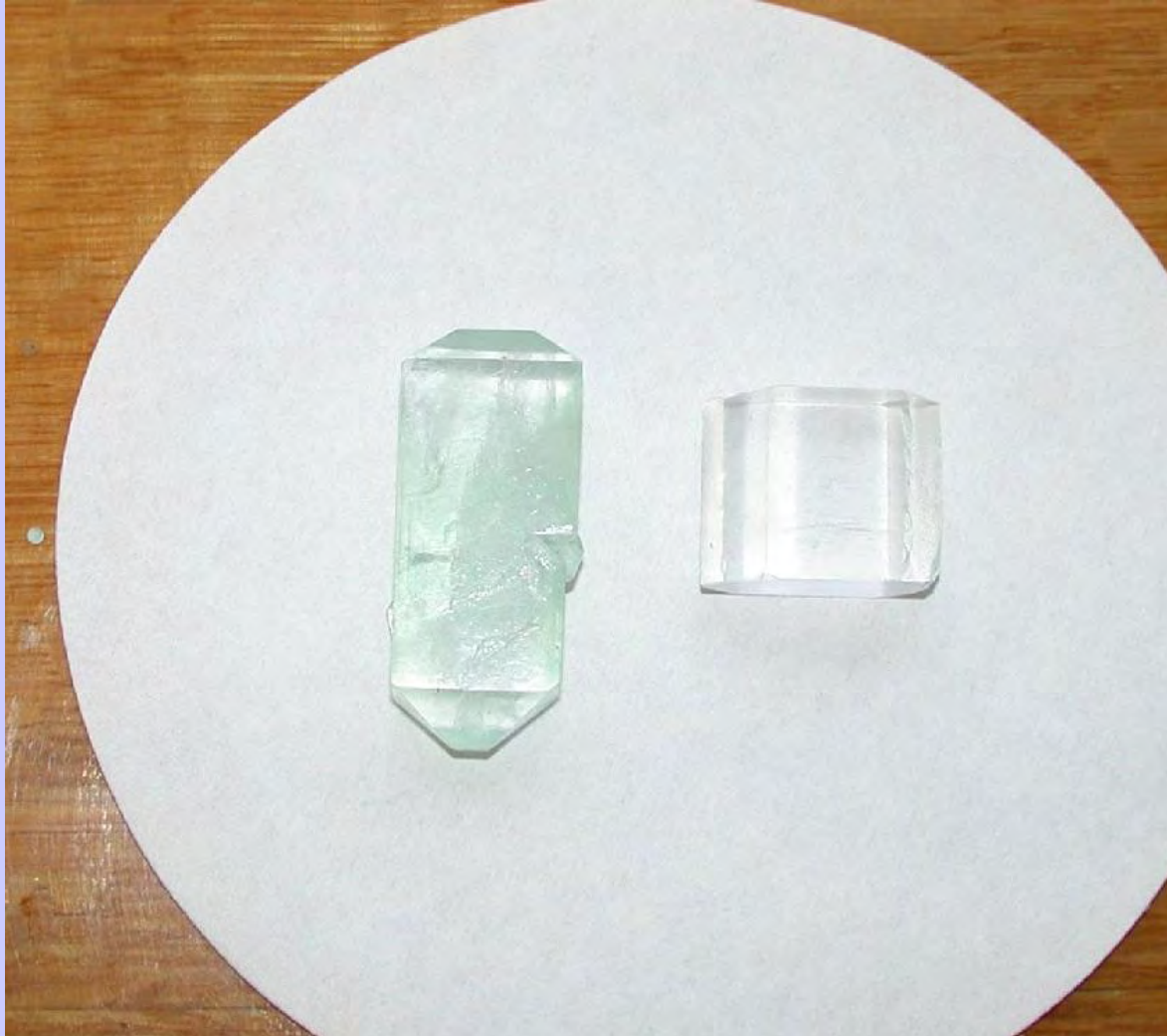
121 min

Atomic force microscopy

Water flow is 125 $\mu\text{l}/\text{min}$ through the flow-cell ($V=25 \text{ mm}^3$)

Dr.Rashkovich, Moscow University, Departments of Physics, November 2002

Crystal growth in PENTA water

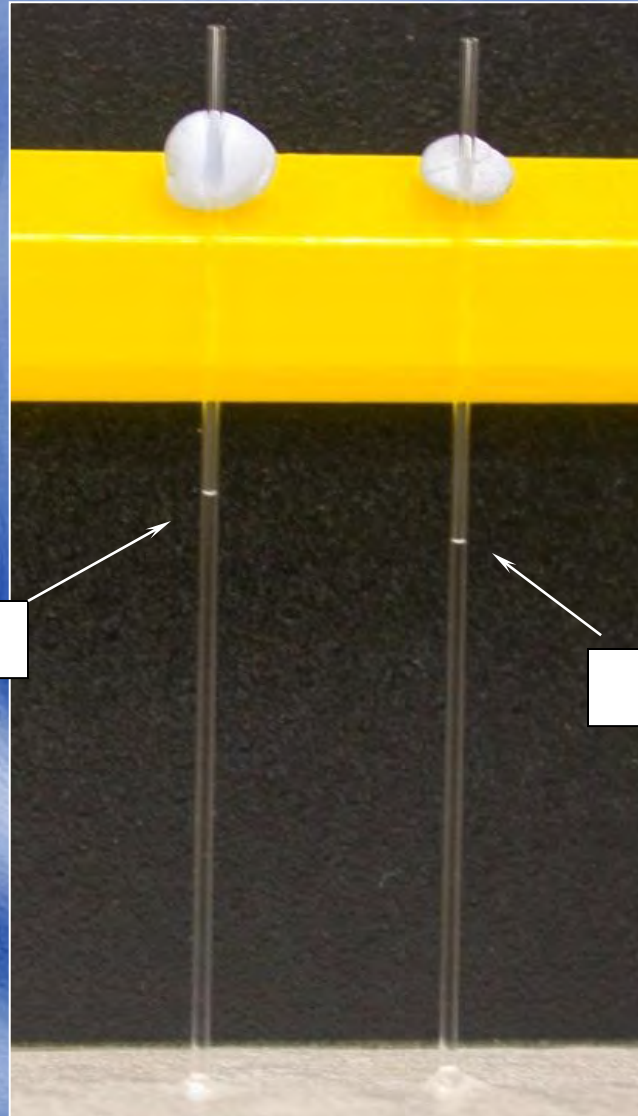


- **KDP crystal grown in PENTA water (left) and**
- **in distilled water (right)**

SIMPLEST SURFACE TENSION EXPERIMENT

$$h = (2\sigma \cos\theta) / (r\rho g)$$

$r = 0.4 \text{ mm}$



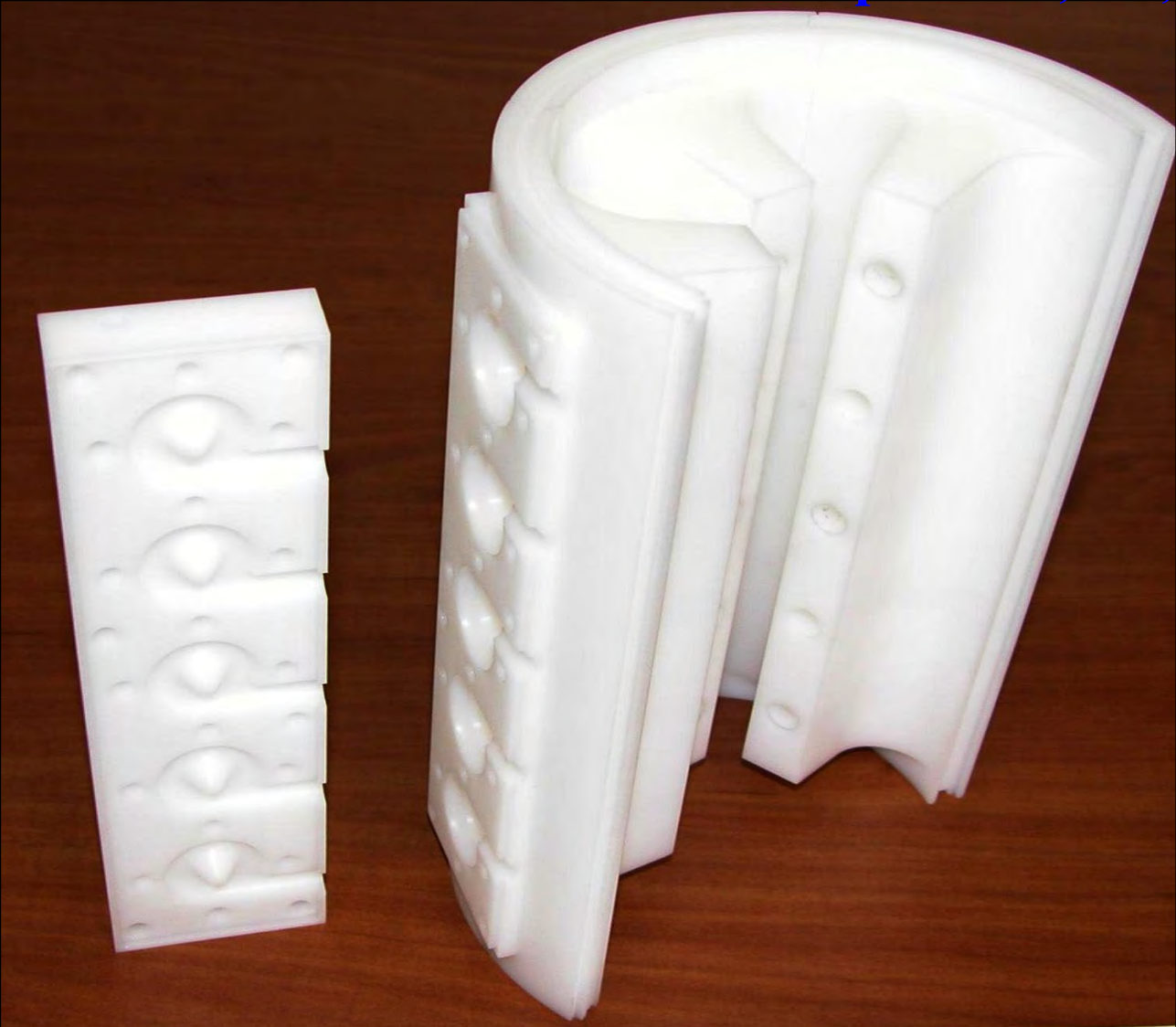
Penta™ Water

Unprocessed Water



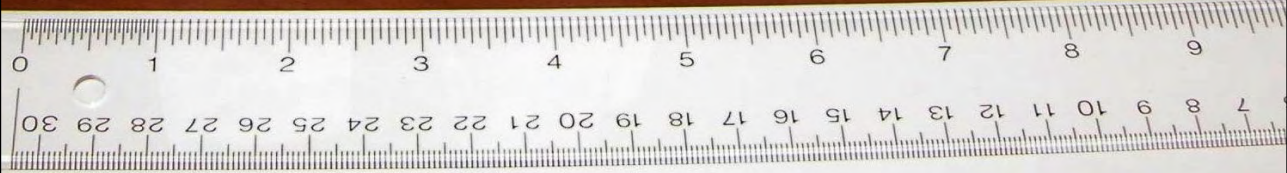
Penta water. Cavitation chamber US patent 6,521,248

**P = 11atm
(150 psig)
↓
recycling
↓
T~ 60 °C**

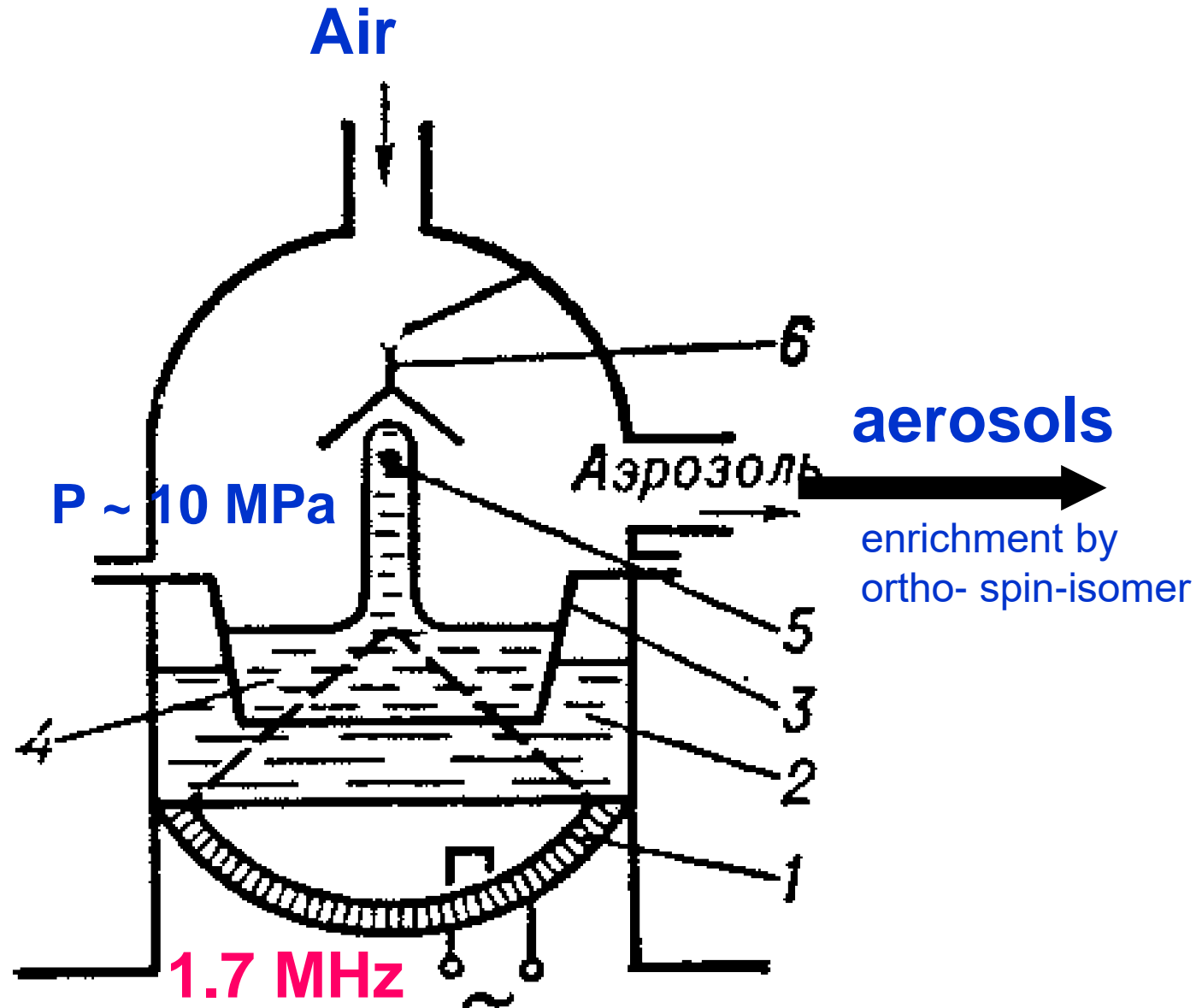


**5
vortex
nozzles
on the
same
plane**

**0.5 ppm of
total
dissolved
substances
(TDS).**



Evaporation by cavitation fountain and condensed



Mechanism of nuclear spin initiated ortho-H₂ to para-H₂ conversion

G. Buntkowsky,* **H.-H. Limbach** et al.

Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 1929 (2006)

$J = 1$

