

Ф И З И К А

УДК 538.9

DOI: 10.31429/vestnik-17-4-33-42

О МЕХАНИЗМАХ, ОБУСЛАВЛИВАЮЩИХ ВЛИЯНИЕ
МОДИФИКАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СРЕД НА ФИЗИЧЕСКИЕ
ПАРАМЕТРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМЕлкина А. А., Яковенко Н. А., Барышев М. Г., Малышко В. В., Лясота О. М.,
Джимак С. С.ABOUT MECHANISMS CONDITING THE INFLUENCE OF MODIFICATION
OF THE ISOTOPE COMPOSITION OF MEDIA ON THE PHYSICAL PARAMETERS
OF HETEROGENEOUS SYSTEMSA. A. Elkina¹, N. A. Yakovenko¹, M. G. Baryshev¹, V. V. Malyshko², O. M. Lyasota¹,
S. S. Dzhimack¹¹ Kuban State University, Krasnodar, Russia² Federal Research Center the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,
Rostov-on-Don, Russia
e-mail: jimack@mail.ru

Abstract. This paper considers an explanation of the physical mechanism of isotope fractionation associated with the predominance of a certain number of neutrons among nucleons and explaining the nonequilibrium accumulation of certain forms of stable isotopes of biogenic elements in heterogeneous systems. The change in the intensity of isotopic effects on natural heterogeneous systems occurs not only depending on the concentration of individual non-radioactive isotopes (^{25}Mg , ^{29}Si , ^{67}Zn), but also their ability to form certain pairs (for example, ^{17}O – ^2H , ^{18}O – ^1H , ^{13}C – ^{18}O , ^{12}C – ^{15}N , ^{13}C – ^2H , ^{15}N – ^{18}O), through the chemical bonds of which, in addition to thermodynamic and kinetic isotope effects, neutron tunneling is realized, leading to the appearance of a paradoxical isotope effect caused by, probably by the neutron effect, which, together with the thermodynamic and kinetic components of the isotopic effect on the heterogeneous system, provides significant fluctuations in its functional activity when fractionation of a number of stable isotopes occurs. Therefore, the available facts of the selective accumulation of individual isotopes and their combinations in heterogeneous systems in comparison with the environment can serve as an indirect confirmation of the implementation of the neutron effect, which may be due to their interaction with each other.

Keywords: isotopic composition, heterogeneous systems, oxygen, hydrogen, carbon, deuterium, neutron effect.

Введение

Большинство физических эффектов, сопряженных с изменениями изотопного состава элементов в гетерогенных системах, все также остаются изученными не в полной мере. Это прежде всего касается влияния пони-

женных (по отношению к природному уровню) концентраций тяжелых нерадиоактивных изотопов на гетерогенные системы [1, 2]. Последнее нередко связано с традиционным объяснением кинетических изотопных эффектов, которое базируется на представлении об увеличении их выраженности, пропорциональ-

Елкина Анна Анатольевна, аспирант кафедры теоретической физики и компьютерных технологий Кубанского государственного университета, младший научный сотрудник Научно-исследовательской части Кубанского государственного университета; e-mail: 013194@mail.ru.

Яковенко Николай Андреевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой оптоэлектроники Кубанского государственного университета; e-mail: uya@phys.kubsu.ru.

Барышев Михаил Геннадьевич, д-р биол. наук, профессор РАН, профессор кафедры радиофизики и нанотехнологий Кубанского государственного университета; e-mail: baryshev_mg@mail.ru.

Малышко Вадим Владимирович, канд. мед. наук, научный сотрудник лаборатории распределения стабильных изотопов в живых системах Южного научного центра РАН; e-mail: intro-2@rambler.ru.

Лясота Оксана Михайловна, специалист научно-исследовательской части Кубанского государственного университета; e-mail: artsybasheva@mail.ru.

Джимак Степан Сергеевич, канд. биол. наук, доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий Кубанского государственного университета; e-mail: jimack@mail.ru.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-44-233005).

ном концентрации тяжелых изотопов. При этом нередко в полной мере не учитываются изотопные эффекты, связанные с целенаправленным понижением концентрации тяжелых нерадиоактивных изотопов по отношению к их природному содержанию и возникающие в сложноорганизованных живых системах при формировании различных изотопных градиентов. По данным литературы среди исследований, описывающих изменения в соотношении изотопов биогенных элементов, наиболее часто встречаются работы, посвященные влиянию различных концентраций дейтерия на организм [3–5], что объясняется более выраженными изотопными различиями в массах ядер ^1H и ^2H по сравнению с аналогичными показателями соотношения атомного веса у стабильных изотопов кислорода, углерода и азота.

При сравнительном анализе ряда данных экспериментальных исследований была выявлена следующая закономерность (табл. 1): возникновение «изотопного шока» характерно в тех случаях, когда высока вероятность образования связей с нечетным количеством нейтронов (нескомпенсированным нейтроном) или при наличии в системе химического элемента (обычно металла), также имеющего нескомпенсированный нейтрон/нейтроны [6].

При анализе вероятности возникновения данной закономерности, называемой далее нейтронным эффектом, было установлено, что возможным механизмом его реализации может являться способность нескомпенсированного нейтрона модифицировать спин ядра в атомах, следовательно, влиять и на реакционную способность химической связи, образуемой изотопами, имеющими суммарную нескомпенсированность по нейтронам.

На основании анализа вышеизложенного установлены следующие условия возникновения нейтронного эффекта в биологических системах:

1. Возникновение нейтронного эффекта в биологических системах наблюдается при наличии химических связей между атомами, у которых имеется суммарное преобладание нейтронов над протонами, выражаемое нечетными положительными числами (1, 3, 5, 7 и т.д.):

$$N_n - N_p = 2k + 1,$$

где $k \in Z$, n — нейтрон, p — протон.

2. Возникновение нейтронного эффекта в биологических системах наблюдается при наличии химических связей между атомами,

у которых имеется дробный результирующий спин ядер:

$$2k \neq A\text{-спин} + A'\text{-спин} \neq 2k + 1,$$

где $k \in Z$, A -спин — спин атома;

3. Возникновение нейтронного эффекта в биологических системах наблюдается при наличии химических связей между атомами, у которых имеется противоположный знак спина ядер: $R\text{-спин}^{-+}$, где «+» и «-» представляют собой четность ядра атома.

4. Усиление изотопного резонанса возрастает в следующем ряду условий (постулатов):

$$\begin{aligned} N_n - N_p = 2k + 1 \gg \\ 2k \neq A\text{-спин} + A'\text{-спин} \neq 2k + 1 \\ \gg R\text{-спин}^{-+}, \end{aligned}$$

где $k \in Z$, n — нейтрон, p — протон, «+» и «-» представляют собой четность ядра атома.

5. Неаддитивное усиление изотопного резонанса ожидается при парном сочетании любых двух условий из трех первых перечисленных (1–2, 1–3, 2–3).

6. Наиболее благоприятные условия для возникновения максимального изотопного резонанса в биологических системах наблюдаются при сочетании всех трех первых условий, что подтверждается экспериментальными данными [7].

7. В атомах металлов при отсутствии ковалентных или координационных связей величина изотопного резонанса пропорциональна свойствам атома металла: разнице нейтронов и протонов его образующих, спину ядра и четности ядра.

Принципиально объяснить механизм возникновения нейтронного эффекта можно нарушением баланса по массе в системах с равновесным зарядом.

Равновесие по массе в атоме достигается как за счет взаимодействия протонов и нейтронов, так и нейтронов попарно между собой:

$$\text{a.m. } [p^+ + n^0] \approx 1:1 \text{ (равновесная масса),}$$

$$\text{a.m. } [n_i^0 + n_{i+1}^0] = 1:1 \text{ (равновесная масса).}$$

При этом в триадах протон, электрон и нейтрон наблюдается равновесие по заряду и по массе. Более сильное взаимодействие заряженных частиц (протон и электрон) по сравнению с массовыми эффектами объясняет отсутствие дисбаланса по массе в ядрах

Таблица 1. Закономерность появления изотопного резонанса в биологических системах, возникающая в результате реализации нейтронного эффекта в химических связях и некоторых изотопах

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$^{12}\text{C}-^1\text{H}$ 6n-7p R-спин	-1 $0^+ \& \frac{1}{2}^+$ is $\frac{1}{2}^{++}$	$^{12}\text{C}-\text{D}$ 7n-7p R-спин	0 $0^+ \& 1^+$ is 1^{++}						
		$^{13}\text{C}-$ $^1\text{H}^{[7]}$ 7n-7p R-спин	0 $\frac{1}{2}^- \& \frac{1}{2}^+$ is 1^{-+}	$^{13}\text{C}-$ $\text{D}^{[8]}$ 8n-7p R-спин	1 $\frac{1}{2}^- \& 1^+$ is $1\frac{1}{2}^{-+}$				
$^{14}\text{N}-^1\text{H}$ 7n-8p R-спин	-1 $1^+ \& \frac{1}{2}^+$ is $1\frac{1}{2}^{++}$	$^{14}\text{N}-\text{D}$ 8n-8p R-спин	0 $1^+ \& 1^+$ is 2^{++}						
		$^{15}\text{N}-$ $^1\text{H}^{[7]}$ 8n-8p R-спин	0 $\frac{1}{2}^- \& \frac{1}{2}^+$ is 1^{-+}	$^{15}\text{N}-\text{D}$ 9n-8p R-спин	1 $\frac{1}{2}^- \& 1^+$ is $1\frac{1}{2}^{-+}$				
$^{16}\text{O}-^1\text{H}$ 8n-9p R-спин	-1 $0^+ \& \frac{1}{2}^+$ is $\frac{1}{2}^{++}$	$^{17}\text{O}-^1\text{H}$ 9n-9p R-спин	0 $\frac{5}{2}^+ \& \frac{1}{2}^+$ is 3^{++}	$^{18}\text{O}-$ $^1\text{H}^{[7]}$ 10n-9p R-спин	1 $0^+ \& \frac{1}{2}^+$ is $\frac{1}{2}^{++}$				
		$^{16}\text{O}-\text{D}$ 9n-9p R-спин	0 $0^+ \& 1^+$ is 1^{++}	$^{17}\text{O}-\text{D}$ 10n-9p R-спин	1 $\frac{5}{2}^+ \& 1^+$ is $3\frac{1}{2}^{++}$	$^{18}\text{O}-\text{D}$ 11n-9p R-спин	2 $0^+ \& 1^+$ is 1^{++}		
$^{32}\text{S}-^1\text{H}$ 16n-17p R-спин	-1 $0^+ \& \frac{1}{2}^+$ is $\frac{1}{2}^{++}$	$^{32}\text{S}-\text{D}$ 17n-17p R-спин	0 $0^+ \& 1^+$ is 1^{++}	$^{34}\text{S}-^1\text{H}$ 18n-17p R-спин	1 $0^+ \& \frac{1}{2}^+$ is $\frac{1}{2}^{++}$	$^{34}\text{S}-\text{D}$ 19n-17p R-спин	2 $0^+ \& 1^+$ is 1^{++}		
		$^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 12n-12p R-спин	0 $0^+ \& 0^+$ is 0^{++}	$^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ 13n-12p R-спин	1 $0^+ \& \frac{1}{2}^-$ is $\frac{1}{2}^{+-}$				
		$^{12}\text{C}-^{14}\text{N}$ 13n-13p R-спин	0 $0^+ \& 1^+$ is 1^{++}	$^{12}\text{C}-^{15}\text{N}$ 14n-13p R-спин	1 $0^+ \& \frac{1}{2}^-$ is $\frac{1}{2}^{+-}$				
				$^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$ 14n-13p R-спин	1 $\frac{1}{2}^- \& 1^+$ is $1\frac{1}{2}^{+-}$	$^{13}\text{C}-$ $^{15}\text{N}^{[7]}$ 15n-13p R-спин	2 $\frac{1}{2}^- \& \frac{1}{2}^-$ is 1^{--}		
		$^{12}\text{C}-^{16}\text{O}$ 14n-14p R-спин	0 $0^+ \& 0^+$ is 0^{++}	$^{12}\text{C}-^{17}\text{O}$ 15n-14p R-спин	1 $0^+ \& \frac{5}{2}^+$ is $\frac{5}{2}^{++}$	$^{12}\text{C}-^{18}\text{O}$ 16n-14p R-спин	2 $0^+ \& 0^+$ is 0^{++}		
				$^{13}\text{C}-^{16}\text{O}$ 15n-14p R-спин	1 $\frac{1}{2}^- \& 0^+$ is $\frac{1}{2}^{-+}$	$^{13}\text{C}-^{17}\text{O}$ 16n-14p R-спин	2 $\frac{1}{2}^- \& \frac{5}{2}^+$ is 3^{-+}	$^{13}\text{C}-$ $^{18}\text{O}^{[7]}$ 17n-14p R-спин	3 $\frac{1}{2}^- \& 0^+$ is $\frac{1}{2}^{-+}$
		$^{14}\text{N}-^{16}\text{O}$ 15n-15p R-спин	0 $1^+ \& 0^+$ is 1^{++}	$^{14}\text{N}-^{17}\text{O}$ 16n-15p R-спин	1 $1^+ \& \frac{5}{2}^+$ is $3\frac{1}{2}^{++}$	$^{14}\text{N}-^{18}\text{O}$ 17n-15p R-спин	2 $1^+ \& 0^+$ is 1^{++}		
				$^{15}\text{N}-$ $^{16}\text{O}^{[10]}$ 16n-15p R-спин	1 $\frac{1}{2}^- \& 0^+$ is $\frac{1}{2}^{-+}$	$^{15}\text{N}-^{17}\text{O}$ 17n-15p R-спин	2 $\frac{1}{2}^- \& \frac{5}{2}^+$ is 3^{-+}	$^{15}\text{N}-$ $^{18}\text{O}^{[7]}$ 18n-15p R-спин	3 $\frac{1}{2}^- \& 0^+$ is $\frac{1}{2}^{-+}$
		^{40}Ca 20n-20p R-спин	0 0^+					^{43}Ca 23n-20p R-спин	3 $\frac{7}{2}^-$
		$^{24}\text{Mg}^{[9]}$ 12n-12p R-спин	0 0^+	$^{25}\text{Mg}^{[9,11]}$ 13n-12p R-спин	1 $\frac{5}{2}^+$	$^{26}\text{Mg}^{[9]}$ 14n-12p R-спин	2 0^+		
								$^{63}\text{Cu}-$ ^{18}O 44n-37p R-спин	7 $\frac{3}{2}^- \& 0^+$ is $\frac{3}{2}^{-+}$
								^{63}Cu 34n-29p R-спин	5 $\frac{3}{2}^-$

Таблица 1. Закономерность появления изотопного резонанса в биологических системах, возникающая в результате реализации нейтронного эффекта в химических связях и некоторых изотопах (*Окончание*)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
								⁶⁵ Cu 36n-29p R-спин	7 3/2 ⁻
						⁶⁴ Zn 34n-30p R-спин	4 0 ⁺	⁶⁷ Zn 37n-30p R-спин	7 5/2 ⁻
						⁶⁶ Zn 36n-30p R-спин	6 0 ⁺		
						²³⁸ U ^[12] 146n- 92p R-спин	54 0 ⁺	²³⁵ U ^[12] 143n- 92p R-спин	51 7/2 ⁻

Примечание: n — нейтрон; p — протон; D — дейтерий; R-спин — результирующий спин отдельного изотопа или пары изотопов с химической связью (как сумма отдельных спинов); k — целое число; I, III и VII — пары изотопов с химической связью и отдельные изотопы, которые не должны иметь изотопного резонанса; II — изотопный резонанс отсутствует для: Nn-Np = -1; IV — изотопный резонанс отсутствует для: Nn-Np = 0; V и IX — пары изотопов с химической связью и отдельные изотопы, которые могут иметь изотопный резонанс; VI — имеется некоторый изотопный резонанс, может быть для: Nn-Np = 1; VIII — изотопный резонанс отсутствует для: Nn - Np = 2 и Nn - Np = 2k; X - имеется некоторый изотопический резонанс, может быть для: Nn - Np = 2k + 1; N — номер.

атомов с меньшим количеством нейтронов, чем протонов. В то же время наличие нескомпенсированного по массе нейтрона может приводить к возникновению масс-зависимого дисбаланса в системах с равновесным зарядом, что характерно для некоторых тяжелых изотопов или связей, ими образуемыми: $[p^+ + e^- + n_i^0] \cdot n_{i+1}^0 = 0$ (равновесная масса), но $\neq 1:1$ (неравновесная масса).

Влияние нескомпенсированного по массе нейтрона (n_{i+1}^0) реализуется не на все ядро одновременно, а стохастически по времени на каждую триаду (протон-электрон-нейтрон), что приводит к возникновению эффекта масс (пропорционального минимум половине равновесного протон-нейтронного взаимодействия), приводящего опосредованно к изменению силы взаимодействия заряженных частиц (протон-электрон). Последнее находит подтверждение в том, что именно водородные связи чрезвычайно чувствительны к распределению электронной плотности по всей молекуле в целом, поэтому локальное ослабление и усиление протон-электронного взаимодействия может приводить к возникновению туннельного эффекта [13].

Кроме того, вероятно, в системе с тремя нейтронами описанный эффект также реализуется ввиду невозможности парных нейтронов компенсировать масс-флуктуации нескомпенсированного нейтрона в объеме атома, тогда как в изотопах с преобладанием

нейтронов над протонами на пять и более (7, 9 и т.д.) возможно возникновение частичного равновесия масс за счет определенного распределения в пространстве этих нейтронов, что может снижать выраженность нейтронного эффекта.

Другим вероятным механизмом, способным увеличить скорость ферментативной реакции во много раз, может являться способность нескомпенсированного по массе нейтрона инициировать квантовое туннелирование за счет вовлечения одной из описанных выше атомных триад в этот процесс с последующим высвобождением энергии, достаточной для образования новой химической связи, что способно резко ускорить образование субстратов, необходимых для роста клеточных структур и развития организма в целом. Наличие подобного эффекта объясняется феноменом возникновения «изотопного шока» в живых системах при наличии тяжелых нерадиоактивных изотопов определенных макро- и микроэлементов, а также экспоненциальное усиление этих проявлений при комбинировании различных фракций изотопов в биологических объектах.

Описанное выше вполне вероятно, так как имеются примеры коллективного протонного туннелирования в некоторых системах [НО...D...ОН] [14], так как при наличии электрон-ядерного магнитного взаимодействия в селективных по электронному

спину реакциях проявляется избирательность и по ядерному спину.

При низких концентрациях дейтерия в окружающей среде для реализации необходимого изотопного эффекта и выживания организму требуется значительно большее накопление ^{13}C и ^{15}N [15], чем ^{18}O и ^{34}S , т.е. $\delta^{13}\text{C}_{(\text{организм})} \gg \delta^{13}\text{C}_{(\text{среда})}$ и $\delta^{15}\text{N}_{(\text{организм})} \gg \delta^{15}\text{N}_{(\text{среда})}$, тогда как $\delta^{18}\text{O}_{(\text{организм})} \leq \delta^{18}\text{O}_{(\text{среда})}$ и аналогично для $\delta^{34}\text{S}_{(\text{организм})} \leq \delta^{34}\text{S}_{(\text{среда})}$. Кроме того, более выраженный изотопный резонансный эффект ^{17}O и ^{18}O по сравнению с ^{13}C и ^{15}N [7], вероятно, обусловлен более активным участием атомов кислорода в работе функционально активных групп ($^{-17/18}\text{O}-\text{H}$) по сравнению с атомами азота и особенно углерода. Поэтому модификация естественной среды путем ее обогащения ^{18}O будет приводить к усилению каталитической активности или увеличению скорости транскрипции, сопровождающейся увеличением количества метаболически активных молекул в клетке (ферменты) или качественным повышением их резистентности к неблагоприятным интрацеллюлярным воздействиям (клеточный стресс), тогда как обогащение естественной среды путем введения в ее состав ^{13}C и ^{15}N скорее сопровождается меньшим изотопным резонансом за счет замедления неспецифического распада молекулярных структур при изотопном утяжелении отдельных химических групп (гетероциклы, изопреноидные, конденсированные полициклические и полиненасыщенные структуры, нековалентные взаимодействия в макромолекулярных комплексах). В связи с этим изотопный шок более ожидаем в метаболически активных клетках и тканях, например, в период их деления, роста, но только в тех случаях, когда белый шум по амплитуде энергетических колебаний составляет примерно 50 % от энергетического потенциала клетки, инициируя таким образом возникновение стохастического резонанса. Поэтому один и тот же изотоп может давать резонанс в разные фазы клеточного цикла, но в различных концентрациях и с разной степенью выраженности или же наоборот — ингибировать клеточные эффекты при слишком слабом (менее 40 %) и чрезмерно сильном (более 60 %) воздействии. Этим же объясняется способность отдельных комбинаций изотопов в определенный клеточный цикл вызывать явление суперрезонанса, описанного Зубаревым [7].

Для описания влияния изотопного состава ферментов на биологическую активность микроорганизмов авторами данной работы выдвигается гипотеза, что стимулирующее либо подавляющее влияние фермента связано с деформацией химической связи при изменении изотопного состава и связанным с этой деформацией изменением энергии, соответствующей валентной связи. Изменение энергии химической связи обусловлено несколькими факторами, рассмотренными ниже. С этой целью рассмотрим два атома, связанных ковалентной связью, расположенных на равновесном расстоянии a . Локализованное состояние электрона в атомах имеет волновые функции с экспоненциальной асимптотикой в виде затухающей экспоненты. Следовательно, в месте расположения электронов, потенциал, создаваемый атомными остовами, расположенными на концах связи, можно представить в виде суперпозиции кулоновских потенциалов атомных остовов, т.е., ядер и сферически симметричных заполненных внутренних электронных оболочек, и экспоненциально спадающих потенциалов, обусловленных асимптотиками волновых функций внешних электронов

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} + e^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r},$$

где κ — величина, обратная радиусу атома. В месте локализации валентных электронов в вышеприведенной формуле можно пренебречь вторым слагаемым и считать, что первый атом создает в месте расположения валентных электронов потенциал $V_1(r) = \frac{Z_1 e^2}{r}$, а второй — создает в месте расположения валентных электронов потенциал $V_2(r) = \frac{Z_2 e^2}{|a-r|}$. Следовательно, потенциал в месте расположения валентных электронов можно выбрать в виде

$$U(r) = \frac{Z_1 e^2}{r} + \frac{Z_2 e^2}{a-r}, \quad 0 \leq r \leq a, \quad (1)$$

где, в целях упрощения, модуль разности векторов $|a-r|$ заменен на $a-r$ т.е., трехмерная химическая связь заменена на одномерную. Мы считаем, что такая замена вполне допустима, поскольку потенциал (1) является эмпирическим. В вышеприведенных формулах Z_1, Z_2 — безразмерные константы, имеющие смысл зарядов атомных остовов в единицах, заряда электрона e . $r, a-r$ — расстояния от валентного электрона до первого и второго

атомных остовов. Обычно используемый для расчета межатомных взаимодействий потенциал Леннарда–Джонса сильно усложняет расчеты, именно поэтому нами выбран потенциал (1).

Валентные электроны располагаются в таком месте, где их потенциальная энергия взаимодействия с атомными остовами минимальна. Расстояние, на котором находится этот минимум энергии, находится из формулы

$$\frac{dU}{dr} = 0. \quad (2)$$

Минимум энергии взаимодействия электрона с атомными остовами расположен на прямой, соединяющей атомные остовы 1 и 2, что отвечает представлению о локализованной валентной связи.

Подставляя (2) в (1), получаем

$$\frac{Z_1 e^2}{r^2} - \frac{Z_2 e^2}{(a-r)^2} = 0.$$

Решаем это уравнение относительно искомого равновесного расстояния r_0 , на первом этапе находим

$$(a-r) \sqrt{Z_1} = r \sqrt{Z_2},$$

$$a \sqrt{Z_1} = r \sqrt{Z_1} + r \sqrt{Z_2},$$

откуда расстояние, на котором находится валентный электрон от атома номер 1 равно

$$r_0 = a \frac{\sqrt{Z_1}}{\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}}. \quad (3)$$

Аналогично выражению (3), расстояние на котором находится валентный электрон от атома номер 2, равно

$$a - r_0 = a \frac{\sqrt{Z_2}}{\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}}.$$

При этом, энергия валентного электрона в равновесном положении

$$U(r) = \frac{Z_1 e^2}{r} + \frac{Z_2 e^2}{a-r},$$

$$U'(r) = -\frac{Z_1 e^2}{r^2} + \frac{Z_2 e^2}{(a-r)^2} = 0,$$

$$(a-r) \sqrt{Z_1} = r \sqrt{Z_2},$$

$$r = a \frac{\sqrt{Z_1}}{\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}},$$

$$a - r = a \frac{\sqrt{Z_2}}{\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}},$$

$$U_{min} = \frac{Z_1 e^2}{a \sqrt{Z_1}} (\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}) +$$

$$+ \frac{Z_2 e^2}{a \sqrt{Z_2}} (\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}) =$$

$$= \frac{\sqrt{Z_1} e^2}{a} (\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}) +$$

$$+ \frac{\sqrt{Z_2} e^2}{a} (\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}) =$$

$$= \frac{e^2}{a} (\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2})^2.$$

Равновесное положение электрона определяет химическую активность соединения, которую можно оценить, вычислив энергию взаимодействия электрона с атомными остовами. Химическая активность валентной связи определяется не только взаимным расположением атомов 1 и 2, но и взаимодействием атомных остовов с парой валентных электронов. Чем ниже энергия, тем менее активна химическая связь, поэтому тем больше внешняя энергия требуется для активации ковалентной химической связи. На расстояние между атомами и энергию химической связи влияет несколько факторов:

1. Кулоновское взаимодействие валентных электронов, которое слабо зависит от изотопного состава химических элементов;

2. Аналогично первому, взаимодействие магнитных моментов валентных электронов также слабо зависит от изотопного состава соединения;

3. Взаимодействие магнитных моментов валентных электронов с магнитными моментами ядер атомов, которое в значительной степени определяется изотопным составом, поскольку для разных изотопов одного и того же химического элемента магнитные моменты ядер атомов могут отличаться весьма значительно. Магнитный момент ядра атома связан с его спином гиромангнитным отношением, поэтому магнитные моменты ядер атомов пропорциональны их спином.

4. Взаимодействие магнитных моментов ядер атомов, приводящее к изменению расстояния между ними;

5. Эффект влияния размеров ядра на энергию валентного электрона. У разных изотопов одного и того же химического элемента

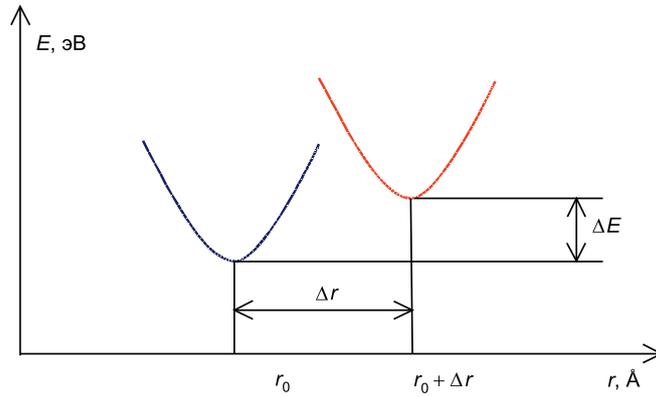


Рис. 1. Изменение энергии валентного электрона, обусловленное его взаимодействием с магнитными моментами ядер

разное количество нейтронов, т.е. разный размер ядра атома, что приводит к искажению кулоновского потенциала ядер атомов и, как следствие, к изменению энергии электрона;

6. Еще одним эффектом, вызывающим изменение расстояния между атомами, являются их тепловые колебания.

Рассмотрим фактор № 3, т.е., взаимодействие магнитных моментов валентных электронов с магнитными моментами ядер атомов.

В результате проведенных расчетов установлено, что смещение электрона из положения равновесия под влиянием магнитных моментов ядер изотопов равно

$$\Delta r = \frac{\frac{3\zeta_2 a^2}{(a-r_0)^4} - \frac{3\zeta_1 a^2}{r_0^4}}{\frac{2Z_2}{(a-r)^3} - \frac{2Z_1}{r_0^3} - \frac{12\zeta_1 a^2}{r_0^5} + \frac{12\zeta_2 a^2}{(a-r_0)^5}}.$$

Так же получено выражение для поправки к энергии

$$\begin{aligned} \Delta E &= U(r_0 + \Delta r) - U_0(r_0) = \\ &= U(r_0) + \frac{dU(r_0)}{dr} \Delta r - U_0(r_0) = \\ &= \frac{Z_1 e^2}{r_0} + \frac{Z_2 e^2}{a-r_0} + \frac{\zeta_1 e^2 a^2}{r_0^3} + \frac{\zeta_2 e^2 a^2}{(a-r_0)^3} + \\ &+ \frac{dU_0 \Delta r}{dr_0} + \frac{d\Delta U}{dr_0} \Delta r - U_0(r_0) = \\ &= \Delta U(r_0) + \frac{d\Delta U(r_0)}{dr} \Delta r. \end{aligned} \quad (4)$$

В уравнении (4) первое слагаемое описывает смещение потенциальной энергии валентного электрона по вертикали (увеличение энергии), второе — по горизонтали вследствие смещения (рис. 1).

Рассмотрим фактор № 4 (взаимодействие магнитных моментов ядер атомов), который приводит к уменьшению расстояния между атомами, в следствие взаимодействия магнитных моментов их ядер, что влечет увеличение суммарного потенциала обоих взаимодействующих ядер в точке равновесного положения электрона, т.е. к активизации химической связи.

В результате расчетов получена окончательная формула для изменения энергии электрона вследствие изменения расстояния между атомами 1 и 2

$$\Delta E = \frac{Z_2 \Delta r}{(a_0 - r)^2},$$

где Δr — это смещение положения электрона вследствие изменения расстояния между атомами

$$\Delta r = \Delta a \frac{\sqrt{Z_1}}{\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}}. \quad (5)$$

Рассмотрим эффект № 5 (влияния размеров ядер на энергию валентного электрона).

Механизм этого взаимодействия следующий: при добавлении нейтронов в ядро его размеры растут, а заряд остается прежним. Следовательно, увеличивается время пребывания электрона в ядре, поскольку вследствие волновой природы электронов, участвующих в образовании валентной связи, они частично заходят внутрь ядра. Поскольку размеры ядра изменяются, то изменяется и область электростатического взаимодействия электрона с ядром. Для расчета поправки энергии электрона вследствие указанного эффекта используем квантово-механическую теорию возмущений.

В результате проведенных вычислений получена формула изменения энергии при замене изотопа

$$\Delta E = E(r_0 + \Delta r) - E(r_0) = \frac{dE}{dR_0} \Delta R,$$

$$\Delta E = -\frac{Ze^2 R_0}{3a_B^3} \Delta R,$$

что в целом подтверждает возможность реализации нейтронного эффекта за счет дефокализации электронной плотности в ядрах тяжелых нерадиоактивных изотопов, даже при нулевом (а также другом целочисленном) значении спина ядра и отсутствии у него магнитного момента.

Рассмотрим фактор № 6. Предполагаем, что колебания происходят вблизи положения равновесия по гармоническому закону с частотой ω , определяемой параметрами потенциальной ямы, в которой находятся атомы, т.е. параметрами межатомных взаимодействий. Следовательно, амплитуда тепловых колебаний атомов будет зависеть только от их массы и температуры.

Установлено, что средняя амплитуда колебаний равна

$$A = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

При изменении изотопного состава масса ядра приобретает добавку Δm , тогда увеличение массы приводит к уменьшению амплитуды колебаний на величину

$$\Delta A = \frac{\Delta m}{2m\omega} \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

где m — масса легкого изотопа.

Считая, что это уменьшение колебания амплитуды приблизительно равно уменьшению расстояния между атомами, находим, что равновесное положение валентного электрона сдвигается на такую же величину в сторону, противоположную тяжелому изотопу.

Из полученной выше формулы (5) для равновесного положения электрона, находящегося между атомами, получено, что смещение положения электрона вследствие изменения расстояния между атомами равно

$$\Delta r = \Delta A \frac{\sqrt{Z_1}}{\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}},$$

где

$$\Delta A = \frac{\Delta m}{2m\omega} \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Косвенным подтверждением нейтронного эффекта могут служить имеющиеся факты селективного накопления изотопов в биологических объектах по сравнению с окружающей средой, которые обусловлены взаимодействием разных нерадиоактивных изотопов между собой, приводящих к формированию резонансных пар. Например, при высоких концентрациях дейтерия в окружающей среде для реализации необходимого изотопного эффекта и выживания организму требуется значительно большее накопление ^{18}O и ^{34}S , чем ^{13}C и ^{15}N , т.е. $\delta^{18}\text{O}_{(\text{организм})} > \delta^{18}\text{O}_{(\text{среда})}$ и $\delta^{34}\text{S}_{(\text{организм})} > \delta^{34}\text{S}_{(\text{среда})}$, тогда как $\delta^{13}\text{C}_{(\text{организм})} \approx \delta^{13}\text{C}_{(\text{среда})}$ и аналогично для $\delta^{15}\text{N}_{(\text{организм})} \approx \delta^{15}\text{N}_{(\text{среда})}$. Соответственно ожидаются более выраженные отрицательные корреляции между $\delta^{13}\text{C}$ и δD , $\delta^{15}\text{N}$ и δD , при этом между $\delta^{18}\text{O}$ и δD , а также $\delta^{34}\text{S}$ и δD будут наблюдаться слабые положительные корреляции или их отсутствие.

Заключение

В заключении необходимо отметить, что интенсивность проявления изотопных эффектов может изменяться в зависимости от их концентрации. При низких концентрациях потенциально резонансных изотопов (^{13}X , ^{15}N , ^{18}O и другие) преимущественно реализуются их термодинамические и кинетические эффекты (что характеризуется относительно невысокими различиями в скоростях фракционирования). Тогда как при высоких концентрациях этих же изотопов вероятность образования резонансных пар с дальнейшим возникновением изотопного нейтронного эффекта, позволяющего дополнительно реализовывать туннелирование, приводит к появлению аномальных (или парадоксальных) изотопных эффектов в одних и тех же биологических реакциях.

Кроме того, важно подчеркнуть, что в живых системах реализация явления, называемого «изотопным шоком», будет реализовываться также и путем формирования изотопного градиента, стимулирующего работу системы неспецифической защиты, приводящей к накоплению биологически активных протективных факторов в организме. Все это вкуче с описанными выше термодинамическими и кинетическими эффектами, а так-

же туннелированием нейтронов является той движущей силой, которая приводит к наблюдаемому в природе выраженному разнообразию изотопного состава в биологических объектах, зависящему не только от изотопного состава среды, но и функциональной активности самого организма, а также особенностей взаимодействия различных изотопов между собой при фракционировании их на разных морфофункциональных уровнях в самом биообъекте.

Литература

1. Yaglova N.V., Obernikhin S.S., Yaglov V.V., Nazimova S.V. Time-dependent effect of deuterium depletion on tumor growth and metastasis // *Russian Open Medical Journal*. 2020. Vol. 9. Iss. 2. P. 210. DOI: 10.15275/rusomj.2020.0210
2. Syroeshkin A., Levitskaya O., Uspenskaya E., Pleteneva T., Makarova M., Romaykina D., Ermakova D. Deuterium depleted water as an adjuvant in treatment of cancer // *Systematic Reviews in Pharmacy*. 2019. Vol. 10. Iss. 1. P. S26–S31.
3. Basov A., Fedulova L., Baryshev M., Dzhimak S. Deuterium-depleted water influence on the isotope $^2\text{H}/^1\text{H}$ regulation in body and individual adaptation // *Nutrients*. 2019. Vol. 11. Iss. 8. P. 1903. DOI:10.3390/nu11081903
4. Basov A., Drobotenko M., Svidlov A., Gerasimenko E., Malyshko V., Elkina A., Baryshev M., Dzhimak S. Inequality in the frequency of the open states occurrence depends on single $^2\text{H}/^1\text{H}$ replacement in DNA // *Molecules*. 2020. Vol. 25. Iss. 16. P. 3753. DOI: 10.3390/molecules25163753
5. Basov A.A., Fedulova L.V., Vasilevskaya E.R., Dzhimak S. Possible mechanisms of biological effects observed in living systems during $^2\text{H}/^1\text{H}$ isotope fractionation and deuterium interactions with other biogenic isotopes // *Molecules*. 2019. Vol. 24. Iss. 22. P. 4101. DOI: 10.3390/molecules24224101
6. Елкина А.А., Тумаев Е.Н., Басов А.А., Моисеев А.В., Мальшико В.В., Барышева Е.В., Чуркина А.В., Джимаж С.С. Механизмы взаимодействия стабильных изотопов с биологическими объектами с учетом нескомпенсированного нейтрона в химических связях // *Биофизика*. 2020. Т. 65. № 5. С. 1034–1040. DOI: 10.31857/S0006302920050221
7. Xie X., Zubarev R.A. Isotopic Resonance Hypothesis: Experimental Verification by *Escherichia coli* Growth Measurements // *Scientific reports*. 2015. Vol. 5. P. 9215. DOI: 10.1038/srep09215
8. Li X., Snyder M.P. Yeast longevity promoted by reversing aging-associated decline in heavy isotope content // *NPJ Aging and Mechanisms of Disease*. 2016. Vol. 2. P. 16004. DOI: 10.1038/nnpjamd.2016.4
9. Buchachenko A. L., Kouznetsov D. A. Efficiency of ATP synthase as a molecular machine // *Biophysics*. 2008. Vol. 53. Iss. 3. P. 219–222.
10. Andriukonis E., Gorokhova E. Kinetic ^{15}N -isotope effects on algal growth // *Scientific reports*. 2017. Vol. 7. P. 44181. DOI: 10.1038/srep44181
11. Letuta U.G., Tikhonova T.A. Magnetic fields and magnetic isotope ^{25}Mg effects on biofilms formation by bacteria *E. coli* // *Doklady Biochemistry and Biophysics*. 2019. Vol. 484. Iss. 1. P. 85–87.
12. Lysenko O. B., Demikhov Y. N., Skul'skii N. A., Sobotovitch E. V. The role of a magnetic effect in uranium isotope fractionation // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2014. Vol. 8. Iss. 6. P. 870–873.
13. Xin Y.-B., Hu Q., Niu D.-H., Zheng X.-H., Shi H.-L., Wang M., Xiao Z.-S., Huang A.-P., Zhang Z.-B. Research progress of hydrogen tunneling in two-dimensional materials // *Acta Physica Sinica*. 2017. Vol. 66. Iss. 5. P. 056601.
14. Drechsel-Grau C., Marx D. Exceptional isotopic substitution effect: breakdown of collective proton tunneling in hexagonal ice due to partial deuteration // *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. Vol. 53. P. 10937–40. DOI: 10.1002/anie.201405989
15. Karlson A.M.L., Reutgard M., Garbaras A., Gorokhova E. Isotopic niche reflects stress-induced variability in physiological status // *Royal Society Open Science*. 2018. Vol. 5. Iss. 2. P. 171398.

References

1. Yaglova, N.V., Obernikhin, S.S., Yaglov, V.V., Nazimova, S.V. Time-dependent effect of deuterium depletion on tumor growth and metastasis. *Russian Open Medical Journal*, 2020, vol. 9, iss. 2, p. 210. DOI: 10.15275/rusomj.2020.0210
2. Syroeshkin, A., Levitskaya, O., Uspenskaya, E., Pleteneva, T., Makarova, M., Romaykina, D., Ermakova, D. Deuterium depleted water as an adjuvant in treatment of cancer. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 2019, vol. 10, iss. 1, pp. S26–S31.
3. Basov, A., Fedulova, L., Baryshev, M., Dzhimak, S. Deuterium-depleted water influence on the isotope $^2\text{H}/^1\text{H}$ regulation in body and individual adaptation. *Nutrients*, 2019, vol. 11, iss. 8, p. 1903. DOI:10.3390/nu11081903
4. Basov, A., Drobotenko M., Svidlov A., Gerasimenko, E., Malyshko, V., Elkina, A., Baryshev, M., Dzhimak, S. Inequality in the frequency of the open states occurrence depends on single $^2\text{H}/^1\text{H}$ replacement in DNA. *Molecules*, 2020, vol. 25, iss. 16, p. 3753. DOI: 10.3390/molecules25163753

5. Basov, A.A., Fedulova, L.V., Vasilevskaya, E.R., Dzhimak, S. Possible mechanisms of biological effects observed in living systems during $^2\text{H}/^1\text{H}$ isotope fractionation and deuterium interactions with other biogenic isotopes. *Molecules*, 2019, vol. 24, iss. 22, p. 4101. DOI: 10.3390/molecules24224101
6. Elkina, A.A., Tumaev, E.N., Basov, A.A., Moiseev, A.V., Malysko, V.V., Barysheva, E.V., Churkina, A.V., Dzhimak, S.S. Mekhanizmy vzaimodeystviya stabil'nykh izotopov s biologicheskimi ob'ektami s uchetom neskompensirovannogo neytrona v khimicheskikh svyazyakh [Mechanisms of modern modeling of biological isotopes of objects with a degree of non-compensated neutrality]. *Biofizika* [Biophysics], 2020, vol. 65, no. 5, pp. 1034–1040. DOI: 10.31857/S0006302920050221 (In Russian)
7. Xie, X., Zubarev, R.A. Isotopic Resonance Hypothesis: Experimental Verification by *Escherichia coli* Growth Measurements. *Scientific reports*, 2015, vol. 5, p. 9215. DOI: 10.1038/srep09215
8. Li, X., Snyder, M P. Yeast longevity promoted by reversing aging-associated decline in heavy isotope content. *NPJ Aging and Mechanisms of Disease*, 2016, vol. 2, p. 16004. DOI: 10.1038/npjamd.2016.4
9. Buchachenko, A.L., Kouznetsov, D.A. Efficiency of ATP synthase as a molecular machine. *Biophysics*, 2008, vol. 53, iss. 3, pp. 219–222.
10. Andriukonis, E., Gorokhova, E. Kinetic ^{15}N -isotope effects on algal growth. *Scientific reports*, 2017, vol. 7, p. 44181. DOI: 10.1038/srep44181
11. Letuta, U.G., Tikhonova, T.A. Magnetic fields and magnetic isotope ^{25}Mg effects on biofilms formation by bacteria *E. coli*. *Doklady Biochemistry and Biophysics*, 2019, vol. 484, iss. 1, pp. 85–87.
12. Lysenko, O.B., Demikhov, Y.N., Skul'skii, N.A., Sobotovich, E.V. The role of a magnetic effect in uranium isotope fractionation. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2014, vol. 8, iss. 6, pp. 870–873.
13. Xin, Y.-B., Hu Q., Niu, D.-H., Zheng, X.-H., Shi, H.-L., Wang, M., Xiao, Z.-S., Huang, A.-P., Zhang, Z.-B. Research progress of hydrogen tunneling in two-dimensional materials. *Acta Physica Sinica*, 2017, vol. 66, iss. 5, p. 056601.
14. Drechsel-Grau, C., Marx, D. Exceptional isotopic-substitution effect: breakdown of collective proton tunneling in hexagonal ice due to partial deuteration. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, vol. 53, pp. 10937–40. DOI: 10.1002/anie.201405989
15. Karlson, A.M.L., Reutgard, M., Garbaras, A., Gorokhova, E. Isotopic niche reflects stress-induced variability in physiological status. *Royal Society Open Science*, 2018, vol. 5, iss. 2, p. 171398.