

Орто/пара спин-изомерия молекул H_2O как ведущий фактор формирования в воде двух структурных мотивов

С.Д. Захаров

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н.Лебедева Российской академии наук

Экспериментальные данные свидетельствуют о существовании в воде значительных неоднородностей плотности, природа которых остается неясной [1]. Специфика пространственного распределения электронной плотности в молекуле H_2O благоприятствует формированию кластеров с тетраэдрической координацией, но не предполагает какой-либо селективности в отношении межмолекулярных взаимодействий. Здесь обращается внимание на роль в структурообразовании спиновой изомерии. Пара и орто спин-изомеры молекулы H_2O имеют разную способность к формированию кластеров, что обусловлено симметрией их волновых функций. Пара-молекулы перед встраиванием в кластер могут сбрасывать избыток энергии окружению вплоть до полного прекращения вращения, так как в основном состоянии их вращательное квантовое число $J = 0$. Орто-молекулы имеют нечетные значения J и такой возможностью не обладают, поэтому с большей вероятностью присутствуют в местах с нарушенными связями. Показано, что такая концепция количественно согласуется с результатами экспериментов.

1. Введение.

Молекула H_2O имеет две модификации с параллельными (*орто*-вода) и антипараллельными (*пара*-вода) спинами ее водородных ядер (протонов), однако при исследованиях динамики воды эта особенность не учитывается. Напротив, аналоги, например, ортоводород и параводород, изучаются детально; их термодинамические свойства найдены различными [2]. Причина столь разного отношения усматривалась в сильно различающихся скоростях *орто*-пара обмена: спин-изомеры H_2 , будучи разделенными, сохраняются в конденсированной фазе в течение десятков дней, тогда как в жидкой воде стабильности препятствуют «прыжки» протонов от одной молекулы к другой в соответствии с механизмом Гротгуса. Константа скорости реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре оказалась равной $(10,6 \pm 4) \cdot 10^9$ л/моль·с (Meiboom, 1961) [3]. Следовательно, каждая молекула обменивается протоном в среднем за 0,3-0,7 мс, а так как вместе с протоном переносится спин, быстрое установление равновесного орто/пара отношения (3:1) считалось неизбежным. По этой причине подавляющее большинство обзоров, посвященных свойствам воды, о спиновой изомерии даже не упоминают.

На этом фоне совершенно неожиданным стало сообщение (2002 г.) о получении образцов воды, обогащенных *орто*- или *пара*-изомерами, методом динамической хроматографии [4]. Обогащение достигалось в кнудсеновском режиме распространения водяного пара в пористой среде благодаря сортировке H_2O молекул по вращательным состояниям в результате Штарк-эффекта в неоднородном электрическом поле на поверхности адсорбента [5, 6]. В результате удалось прямым способом оценить время *орто*-*пара* конверсии, оказавшееся на шесть порядков больше значения, выведенного из ЯМР измерений. Это открытие стимулировало поиск связанных со спинами эффектов в водных системах [7-11], и возникает вопрос, не может ли оно пролить свет на проблему микроструктуры воды. Это особенно актуально, потому что в последнее время получены свидетельства гетерогенности воды, но фундаментальная причина такой особенности не ясна, из-за чего само явление оспаривается.

История проблемы восходит, по крайней мере, к концу XIX века, когда физик Рентген, проанализировав известные к тому времени экспериментальные факты, предположил, что вода представляет собой смесь двух структур различной плотности [12]. Двухструктурные модели, в которых вода представлялась аддитивной смесью льдоподобных частичек и

одиноким молекулам, стали особенно популярными спустя полвека. Согласно Самойлову (1946 г.), в воде сохраняется сетка водородных связей, подобная гексагональному льду I_h , полости которой заполнены молекулами-мономерами [13]. Полинг (1959 г.) предложил другой вариант на основе конструкций, аналогичных газогидратам [14]. Возможности экспериментальной техники того времени были ограничены, и о какой-либо серьезной проверке этих гипотез не могло быть речи, но вскоре началась эра компьютерного моделирования. Молекулярно-динамические (МД) модели воды, различающиеся видом межатомных потенциалов, стремительно размножались. Полученные результаты сравнивались с дифракционными данными и интерпретировались в рамках однородной на наномасштабах жидкости, что, конечно, не могло доказать отсутствие реального структурирования [15].

Современный этап исследований структуры воды связан с совершенствованием синхротронных источников рентгеновского излучения. Появилась возможность зондировать распределение электронной плотности в ближайшей окрестности (некоей средней) молекулы и, тем самым, определить степень ее включения в сетку водородных связей. Оказалось, что сложившееся представление о распределении, симметричном относительно плоскости Н-О-Н, не подтверждается экспериментом: оно, к удивлению специалистов, является бимодальным. [16]. Из обнаружения двух типов Н-связей с неизбежностью следует существование двух структур, но каковы их размеры? Используемый метод не позволял ответить на вопрос.

Для его решения наилучшим образом подходит метод рентгеновского малоуглового рассеяния. Именно он, в сопряжении с другими рентгеновскими методами, был применен в обширном эксперименте с участием 18 исследователей из четырех стран, выполненном на Стенфордском синхротроне [1]. Ими были получены веские свидетельства присутствия в воде флуктуирующих неоднородностей плотности с двумя структурно различающимися мотивами; размеры одной из структур составляют 1-2 нм. Природа этих неоднородностей остается предметом острых дебатов: являются ли они зародышами новой фазы, к чему, по-видимому, склоняются авторы работы [1], или же короткоживущими, случайно организованными ассоциатами [17]?

Возникает патовая ситуация, так как ни одна из сторон не в состоянии представить строгие доказательства своей правоты. Истоки ее в том, для обработки первичных экспериментальных данных приходится обращаться к модельным представлениям [18]. Используя те же, но с другими значениями параметров, или другие, более или менее правдоподобные допущения, можно, при желании, прийти к противоположным выводам [19].

Цель данной статьи – после краткого описания результатов ключевых экспериментов, свидетельствующих о гетерогенной структуре воды, показать, что фундаментальная причина структурирования воды может быть найдена. Наличие у молекулы воды «спинового знака» (*орто*- или *пара*-изомер) порождает тенденцию к образованию в жидкой фазе ассоциатов разной степени связности. Хотя энергия ядерных спинов даже в сильных полях на много порядков меньше энергии водородной связи или вращательного кванта, их роль в структуризации может быть проявлена через симметрию волновой функции молекул, которая влияет на их устойчивость при встраивании внутрь мультимолекулярной конструкции.

2. Краткое описание ключевых экспериментов

Прогресс в наших знаниях о локальной структуре воды в значительной степени обязан появлению третьего поколения синхротронных источников рентгеновского излучения. При этом существенно повысилась точность и информативность таких методов, как рентгеновская абсорбционная спектроскопия, также называемая EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), рентгеновское рамановское рассеяние, малоугловое рентгеновское

рассеяние. Данные, получаемые с их помощью, соответствуют субфемтосекундным временам зондирования, т.е. мгновенной картине в масштабах молекулярных движений.

Сравнение формы спектров поглощения воды и льда по обе стороны от К-края кислородного атома в молекуле H_2O (EXAFS метод), позволило заключить, что связи между ближайшими соседями в жидкой воде распределены не равномерно, как полагали ранее, а по бимодальному закону [16]. Большая часть (примерно 80%) имеет одну сильную донорную водородную связь (Д молекулы) и, следовательно, сильную акцепторную связь. Остальные, за исключением малой доли (от 0 до 5%) вовсе несвязанных молекул, обладают обеими донорными связями (ДД молекулы), т.е. тетраэдрически координированы. Повышение температуры почти не отражается на их содержании: нагрев от 25 до 90 $^{\circ}\text{C}$ снижает число ДД молекул примерно на 5% за счет повышения доли однократно связанных.

Полученные выводы резко противоречили традиционной концепции, выработанной на основе моделирования воды методами молекулярной динамики (МД), и потому вызвали острую критику (см., напр., [19] и ссылки там). Однако авторы [18] подчеркивают, что описать их экспериментальные данные с помощью методов МД не удастся, тогда как расчеты на основе теории функционала плотности (ТФП) воспроизводят общую форму наблюдаемых спектров.

Продолжением и развитием новых представлений стала работа [2]. Было установлено, что флуктуации, наблюдаемые в картине малоуглового рентгеновского рассеяния, обусловлены сосуществованием в воде неоднородностей плотности размером 1-2 нм. По мере снижения температуры (от 74 до 7 $^{\circ}\text{C}$) они выделяются контрастнее, так как амплитуда наблюдаемых флуктуаций возрастает. Это отличает воду от «нормальных» жидкостей, подобных CCl_4 , где тепловые флуктуации с охлаждением уменьшаются; моделирование воды стандартными МД методами фактически воспроизводит картину, сходную с температурным поведением CCl_4 . Привлечение данных рентгеновской эмиссионной спектроскопии и рентгеновского рамановского рассеяния вместе с ТФП анализом позволило идентифицировать неоднородности меньшей плотности как структуры из тетраэдрически связанных молекул (низкоплотные кластеры, НПК), а окружение, на фоне которого они выделяются, считать «высокоплотной» фазой (ВПФ) с нарушенными водородными связями. Плотность в ВПФ нарастает с повышением температуры, в то время как степень Н-связывания в НПК и их размер заметно не меняются. Отношение интенсивности линий в спектрах рентгеновской эмиссии, соответствующих ВПФ и НПК, зависит от температуры и при окружающих условиях составляет (2-3): 1. Авторы заключили, что НПК отвечает низкой энергии и низкой энтропии, а ВПФ соответствует высокой энергии и высокой энтропии, так что, в целом, между ними существует флуктуирующее равновесие, подчиненное противоположным требованиям минимизации энтальпии (сильные водородно-связанные соседи) и максимизации энтропии (нарушенные Н-связи).

Поскольку молекулы воды в жидкой фазе существуют в одной из двух спиновых модификаций и в то же время входят в состав одного из двух типов структур, возникает естественный вопрос: равномерно ли распределены *орто*- и *пара*-изомеры между НПК и ВПФ, или, другими словами, сохраняется ли 3:1 *орто*-пара отношение (в статистическом смысле) внутри того или иного кластерного сорта? С ним связан другой вопрос - меняется ли *орто*-пара отношение при изменении агрегатного состояния воды, когда степень координаций изменяется от 0 до 4? Оба эти вопросы имеют фундаментальную важность, но, насколько нам известно, до сих пор подробно не обсуждались.

3. Внутрикластерная организация

Если допустить, что приготовление образцов воды в экспериментах [1] и [16], не отличалось принципиальными различиями, то существование двух типов локальной

организации водородных связей, установленное в первой из них, должно согласовываться с фактом разделения воды на два вида кластеров. При одинаковой температуре (25 °С) соотношения между Д и ДД молекулами, с одной стороны, и ВПФ и НПК структурами, с другой, найдено равными $(80 \pm 20):15^{+25}_{-15} \%$ [16] и $(2,5 \pm 0,5):1$ [1] соответственно. Так как тетраэдрическая координация является характерным свойством как ДД молекул, так и НПК структур, вполне очевидно, что НПК создаются из ДД молекул. Совпадение обоих найденных соотношения в пределах экспериментальных ошибок подтверждает этот вывод.

Тетраэдрическая координация при атмосферном давлении может быть реализована одним из двух структурных видов, прежде всего, в решетке обычного гексагонального льда I_h . Структуры второго типа, находимые в гидратных оболочках биомолекул [20], менее известны. Они строятся из субнаноразмерных блоков (модулей), что позволяет создавать из них спирали, трубки, плоские и искривленные слои и т.п. [21, 22]. Возможность отождествления НПК с фрагментами обычного льда или с модульными структурами будет обсуждена в другом месте.

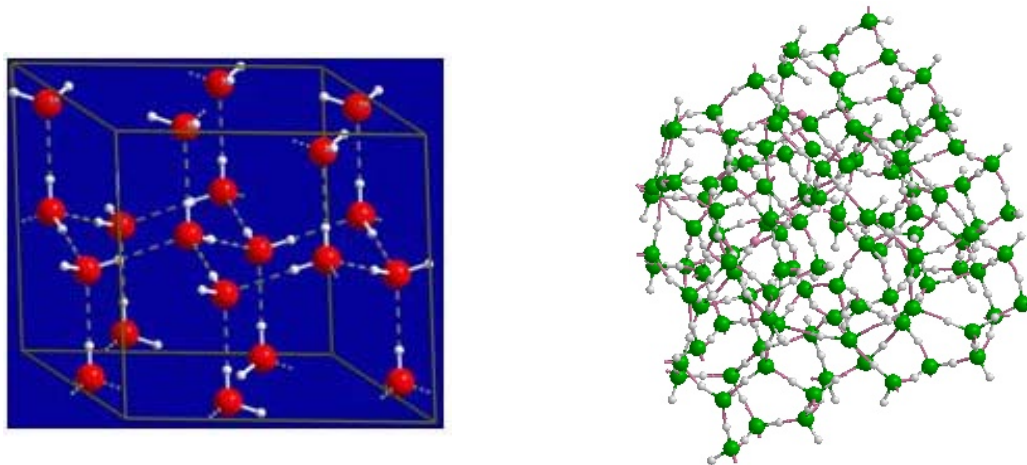


Рис. 1. Возможные фрагменты НПК по типу лед I_h (слева) или гидратных оболочек биомолекул (справа).

После определения локализации ДД молекул однозначно определяется принадлежность Д молекул ВПФ структурам (так как несвязанных молекул, по данным обеих работ, менее 5%). Напомним, что Д молекула не может обладать сильной донорной связью без взаимодействия с другой молекулой, являющейся сильным акцептором. В тоже время первая молекула сама обладает сильной акцепторной связью, следовательно, у нее есть сосед, третья молекула-донор. Отсюда вытекает, что в ВПФ преобладают кольца или разомкнутые полимерные цепи (рис. 1). Короткие цепи должны быть исключены из-за чрезмерного увеличения концевых молекул, имеющих лишь одного соседа, что противоречит данным работы [16]. Например, в кластерах из $n = 100$ молекул, распределенных по десяти цепям, на долю концевых мономеров приходится 20% от общего числа мономеров. Если половину из них отнести к Д молекулам, то остается 10%, а не 0 - 5%, согласно [16]. Таким образом, ВПФ состоят из длинных цепей и/или колец.

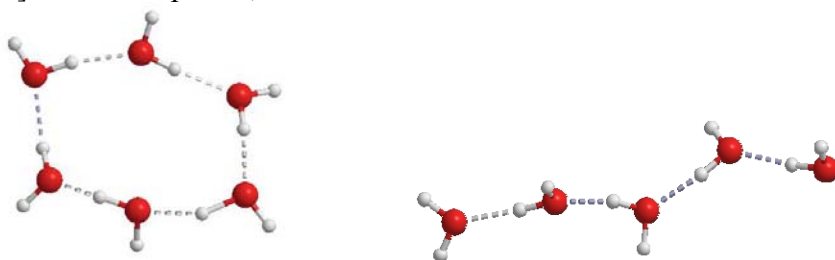


Рис. 2. Возможные конфигурации, из которых создаются ВПФ структуры.

4. О межкластерном распределении *орто*- и *пара*- спин-изомеров

Теперь обсудим другой вопрос: возможно ли избыточное, по сравнению с равновесным отношением, присутствие того или иного изомера в одном из двух видов кластеров? Хотя при любом распределении энергия кластеров не изменяется на фоне тепловых флуктуаций, однако возможность встраивания молекулы воды в ту или иную структуру, при прочих равных условиях, зависит от её вращательного состояния [23]. Эквивалентное расположение водородных атомов накладывает на волновую функцию молекулы воды требования симметрии по отношению к перестановкам одинаковых ядер. Поскольку они являются фермионами, это приводит к известным правилам отбора значений вращательных квантовых чисел J : для *пара*-молекул возможны четные значения ($J = 0, 2, 4, \dots$), тогда как для *орто*-молекул значения нечетные ($J = 1, 3, 5$). С учетом таких различий, однородное распределение между двумя видами кластеров кажется маловероятным, т.к. вращение затрудняет включение в НПК молекул с ненулевым значением J в большей степени, чем в ВПФ. Такой вывод подтверждается хорошим соответствием равновесного пара/орто отношения (1:3) относительному содержанию НПК/ВПФ (1: 2,5 $\pm$ 0,5), найденному в [1].

Далее, если предположить, что отношение 1:2,5 $\pm$ 0,5 пропорционально объемному содержанию соответствующих кластерных форм, то на долю НПК будет приходиться 1/3,5, т.е. 29 $\pm$ 14% всего объема. (Судя по данным [1], на один НПК приходится в среднем 100-200 молекул). Приняв плотность таких структур равной плотности льда H_1 (0,92 г см⁻³), и зная плотность воды в целом (0,997 при 25 С⁰), получим плотность ВПФ 1,03 г см⁻³. Теперь легко определяется доля молекул H_2O в НПК, а именно 26 $\pm$ 13%, тогда как квантово-статистическое содержание *пара*-молекул 25%. Поскольку точность первого из этих значений низка, велика вероятность включения в НПК *орто*-молекул и выпадения из НПК *пара*-молекул вследствие тепловых флуктуаций.

5. Выводы

1. Аргументирована преимущественная локализация орто или пара изомеров в одном из двух типов локальных структур воды. *Пара*-молекулы составляют большую часть кластеров с тетраэдрической координацией составляющих их молекул, в то время как *орто*-молекулы преобладают в более плотных местах с «нарушенными» водородными связями.

2. Двум классам молекул, различающимся по числу водородных связей с соседями [16], статистически соответствуют два типа структур, найденных в работе [1]. Молекулы с тетраэдрической координацией представлены предпочтительно в льдо-подобных кластерах, в то время как структуры с «нарушенными» связями построены преимущественно из молекул с одной донорной и одной акцепторной водородными связями.

3. Свойство ядерной спин-изомерии молекул H_2O в сочетании с их тенденцией образовывать водородные связи, вероятно, предопределяет самопроизвольный распад воды на структуры двух различных видов.

Благодарности. Автор благодарит С.М. Першина за стимулирующие дискуссии, М.В. Зюзина и И.В. Мосягину за помощь в подготовке рисунков.

Литература

1. C. Huang et al., The inhomogeneous structure of water at ambient conditions. PNAS, 106, 15214–15218 (2009).
2. A. Farcas. Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy. Hydrogen (Cambridge Univ.Press, Cambridge, 1935).
3. S. Meiboom. Nuclear magnetic resonance study of the proton transfer in water. J. Chem. Phys., 34, 375-388 (1961).

4. V.I. Tikhonov, A.A. Volkov. Separation of water into its ortho and para isomers. *Science*, 296, 2363 (2002).
5. В.Г. Артемов. Спектроскопия молекул воды при диффузии в пористой среде. Автореф.канд. дисс., ИОФАН, 2010.
6. П.О. Капралов. Лазерная спектроскопия спин-изомерных молекул воды. Автореф.канд. дисс., ИОФАН, 2010.
7. S. Pershin. Two Liquid Water. *Phys. Wave Phenom.*, 13, 192-208 (2005).
8. S. Pershin. Harmonic oscillations of the concentration of H-bonds in liquid water. *Laser Physics*, 16, 1184-1190 (2006).
9. D.J. Morre et al. Regular oscillatory behavior of aqueous solutions of CuII salts related to effects on equilibrium dynamics of ortho/para hydrogen spin isomers of water. *J. Inorg. Biochem.*, 102, 260–267 (2008).
10. A. F. Bunkin, S. M. Pershin. Observation of rotational resonances of ortho and para spin isomers of the H₂O molecule in hexagonal ice using four-photon laser spectroscopy. *Phys. Wave Phenom.*, 18, 237-239 (2010).
11. S.V. Gudkov, V.I. Bruskov, M.E. Astashev, A.V. Chernikov, L.S. Yaguzhinsky, S.D. Zakharov. Oxygen-dependent auto-oscillations of water luminescence triggered by the 1264 nm radiation. *J. Phys. Chem. B*, 115, 7693–7698 (2011).
12. W.C. Röntgen. Ueber die constitution des flüssigen wassers. *Ann. d. Phys. u. Chem. N.F.*, XLV, 91-97 (1891).
13. О.Я. Самойлов Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
14. L. Pauling The structure of water. In: *Hydrogen bonding*, Ed. D. Hadzi, H. W. Thompson, Pergamon Press, London, 1959, pp 1-6.
15. M. Leetmaa, M. Ljungberg, H. Ogasawara, M. Odelius, L.-A. Naslund, A. Nilsson, L.G.M. Pettersson. Are recent water models obtained by fitting diffraction data consistent with infrared, Raman and x-ray absorption spectra? *J. Chem. Phys.* **125**, 244510 (2006).
16. P. Wernet. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science* 304:995–999 (2004).
17. W. Chen, X. Wu, R. Car. X-ray absorption signatures of the molecular environment in water and ice. *Phys. Rev. Lett.*, 105, 017802 (2010).
18. A. Nilsson, L.G.M. Pettersson. Perspective on the structure of liquid water. *Chemical Physics* 389, 1–34 (2011).
19. G.N.I. Clark, G.L. Hura, J. Teixeira, A.K. Soper, T. Head-Gordon. Small-angle scattering and the structure of ambient liquid water. *PNAS*, 107(32) 14003–14007 (2010).
20. Н.А. Бульенков. О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем. *Биофизика*, 36, 181-225 (1991).
21. В.И. Лобышев, А.Б. Соловей, Н.А. Бульенков. Компьютерный и модульный дизайн параметрических структур воды. *Биофизика*, 48, 1011–1021 (2003).
22. А.Б. Соловей. Компьютерное моделирование структуры связанной воды. Автореф. канд. дисс., М., 2006.
23. S. Ozeki, I. Otsuka. Transient oxygen clathrate-like hydrate and water networks induced by magnetic fields. *J. Phys. Chem. B*, 110, 20067-20072 (2006).