

ОРТО/ПАРА-СПИН-ИЗОМЕРИЯ МОЛЕКУЛ H_2O КАК ВЕДУЩИЙ ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ В ВОДЕ ДВУХ СТРУКТУРНЫХ МОТИВОВ

© 2013 г. С.Д. Захаров

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 53

Поступила в редакцию 12.09.12 г.

Согласно последним данным, полученным методами малоуглового рентгеновского рассеяния и рентгеновской спектроскопии, вода на масштабах порядка 1 нм представляет собой флуктуирующую смесь ассоциатов или кластеров с тетраэдрической структурой и субфазы с нарушенными водородными связями, тогда как ядерная конфигурация молекулы H_2O согласуется с единственной тетраэдрической координацией. Фундаментальная причина такого структурного разбиения до сих пор неясна. Здесь мы показываем, что ее можно связать с наличием у молекулы воды двух ядерных спин-изомеров, которые имеют разную вероятность находиться в составе той или иной субфазы. Пара-молекула может передать избыток вращательной энергии своему окружению вплоть до полного прекращения вращения, так как в основном состоянии ее вращательное квантовое число $J = 0$. Это свойство благоприятствует формированию из таких молекул кластеров с замкнутыми Н-связями. Орто-молекулы с нечетными значениями J такой возможностью не обладают и потому должны преимущественно присутствовать в местах с нарушенными связями.

Ключевые слова: жидкая вода, локальная структура, водные субфазы, водородные связи, орто и пара спин-изомеры, спин-вращательное сцепление.

Молекула H_2O имеет две модификации с параллельными (орто-вода) и антипараллельными (пара-вода) спинами ее водородных ядер (протонов), однако при исследованиях динамики жидкой воды эту особенность редко учитывают. Напротив, аналоги, например ортоводород и параводород, изучаются детально, обнаружено, например, что их термодинамические свойства различаются [1]. 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 воде сохранению спинового постоянства препятствует протонный обмен между молекулами в соответствии с механизмом Гротгуса. Константа скорости реакции $H_2O + H_3O^+ \rightarrow H_3O^+ + H_2O$ при комнатной температуре равна $(10,6 \pm 4) \cdot 10^9$ л/моль·с [2]. Следовательно, каждая молекула обменивается протоном в среднем в течение 0,3–0,7 мс, а так как вместе с протоном переносится спин, быстрое установление равновесного отношения орто/пара (3:1) представляется неизбежным.

На этом фоне оживленные дискуссии возникли и до сих пор не стихают после сообщений [3–5] о получении образцов воды, обогащенных орто- или пара-изомерами, и сохранении неравновесного состояния в течение времени, на пять–шесть порядков превышающем значение, выведенное из ЯМР-измерений. Это стимулировало поиск спин-индуцированных эффектов в водных системах, итог которых в ряде случаев был положительным [6–9], тогда как в других отрицательным [10,11]. Таким образом, к настоящему времени вопрос о том, сохраняют ли молекулы воды в конденсированной фазе свою спин-изомерную индивидуальность в течение длительного времени, остается открытым.

В любом случае, отношение орто/пара на достаточно малых временных масштабах может довольно заметно флуктуировать вокруг среднего значения 3:1, что подтверждается результатами измерений ИК-поглощения в парах над поверхностью воды, причем характерные особенности осцилляций отношения орто/пара согласуются с ритмами активности биомолекул и клеток [12]. Аналогичные ритмы наблюдаются при измерении собственной люминесценции воды после кратковременного облучения водного образца ИК-лазером, излучающим в полосе поглощения растворенного кислорода (светоки-

Сокращения: НПК – низкоплотные кластеры, ВПФ – высокоплотная фаза.

слородный эффект) [13]. Эти факты дают основание проанализировать роль спиновой степени свободы молекул H_2O в механизме спонтанного разбиения воды на две субфазы [14] (отметим, что встречается немало и сторонников традиционной концепции гомогенной воды, см. ниже).

Проблема локальной структуры воды имеет огромное и очевидное значение как для всей науки о живом, так и для многих отраслей биотехнологии. Ее история 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 [15]. Двухструктурные модели, в которых вода представлялась аддитивной смесью льдоподобных частичек и одиночных молекул, 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 [16]. Полинг (1959 г.) предложил другой вариант на основе конструкций, подобных газогидратам [17]. Из-за ограниченных возможностей экспериментальной техники того времени о какой-либо серьезной проверке этих гипотез не могло быть речи, но вскоре началась эра компьютерного моделирования. Молекулярно-динамические модели воды, различающиеся видом межатомных потенциалов, стремительно размножались. Полученные результаты сравнивались преимущественно с данными рентгеновской дифракции и интерпретировались в рамках однородной на наномасштабах жидкости. Отсюда, конечно, невозможно было извлечь надежные доказательства ни присутствия, ни отсутствия реального структурирования [18].

Современный этап исследований структуры воды связан с совершенствованием синхротронных источников рентгеновского излучения. Благодаря значительному увеличению спектральной яркости появилась возможность зондировать с высокой точностью распределение электронной плотности в ближайшей окрестности (некоей средней) молекулы и, тем самым, определять степень ее включения в сетку водородных связей. Оказалось, что сложившееся представление о распределении, симметричном относительно плоскости Н–О–Н, фактически является бимодальным [19]. Из обнаружения двух типов Н-связей с неизбежностью следует существование двух структур, но каковы их размеры? Используемый в [19] метод не позволял ответить на данный вопрос.

Для получения ответа 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 [14]. При этом были получены веские свидетельства присутствия в воде флуктуирующих неоднородностей плотности с двумя структурно различающимися мотивами; размеры одной из структур, характеризующейся тетраэдрической организацией, составляют 1–2 нм. Природа этих неоднородностей все еще остается предметом острых дебатов: являются ли они зародышами новой фазы, к чему, по-видимому, склоняются авторы работы [14], или же короткоживущими, случайно организованными ассоциатами, как уверены их оппоненты [20]?

Возникает патовая ситуация, так как ни одной из сторон не удается строго доказать свою правоту или указать фундаментальную причину неизбежности или отсутствия кластеризации. Истоки ее в том, что для обработки первичных экспериментальных данных приходится обращаться к модельным представлениям [21]. Используя похожие расчетные схемы с иными значениями свободных параметров и более или менее правдоподобные допущения, можно, при желании, прийти к противоположному выводу о стремлении всех молекул воды к тетраэдрической координации [22].

Цель данной статьи – показать, что фундаментальная природа 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.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ КЛЮЧЕВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Прогресс знаний о локальной структуре воды в значительной степени обязан недавнему появлению третьего поколения синхротронных источников рентгеновского излучения. При этом существенно повысилась 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 асимметрично [19]. 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%) несвязанных молекул (мономеров), обладают обеими донорными связями (ДД-молекулы), т.е. тетраэдрически координированы. Повышение температуры почти не отражается на их содержании: нагрев от 25 до 90°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, и потому вызвали острую критику (см., например, [22] и приводимые там ссылки). Однако авторы работы [21] подчеркивают, что описать их экспериментальные данные с помощью методов молекулярной динамики не удастся, тогда как расчеты на основе теории функционала плотности воспроизводят общую форму наблюдаемых спектров.

Работа [14] стала продолжением и развитием новых представлений, намеченных в [19]. 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°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 методами молекулярной динамики фактически воспроизводит картину, сходную с температурным поведением CCl_4 . Привлечение данных рентгеновской эмиссионной спектроскопии и рентгеновского рамановского рассеяния вместе с анализом функционала плотности 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 меняются незначительно. 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 отношение орто/пара 3:1 (в статистическом смысле) внутри того или иного кластерного сорта? С ним связан другой вопрос – меняется ли отношение орто/пара при изменении агрегатного состояния воды, когда степень координации изменяется от 0 до 4? Оба эти вопроса имеют фундаментальную важность, но, насколько нам известно, до сих пор подробно не обсуждались.

ВНУТРИКЛАСТЕРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ

Если допустить, что приготовление образцов воды в экспериментах, описанных в работах [14] и [19], принципиально не различалось, 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°C) соотношения между Д- и ДД-молекулами, с одной стороны, и ВПФ и НПК-структурами – с другой, найдены равными $(80 \pm 20):15^{+25}_{-15}\%$ [19] и $(2,5 \pm 0,5):1$ [14] 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 отношений в пределах экспериментальных ошибок подтверждает этот вывод.

Тетраэдрическая координация при атмосферном давлении может быть реализована одним из двух структурных видов, прежде всего,

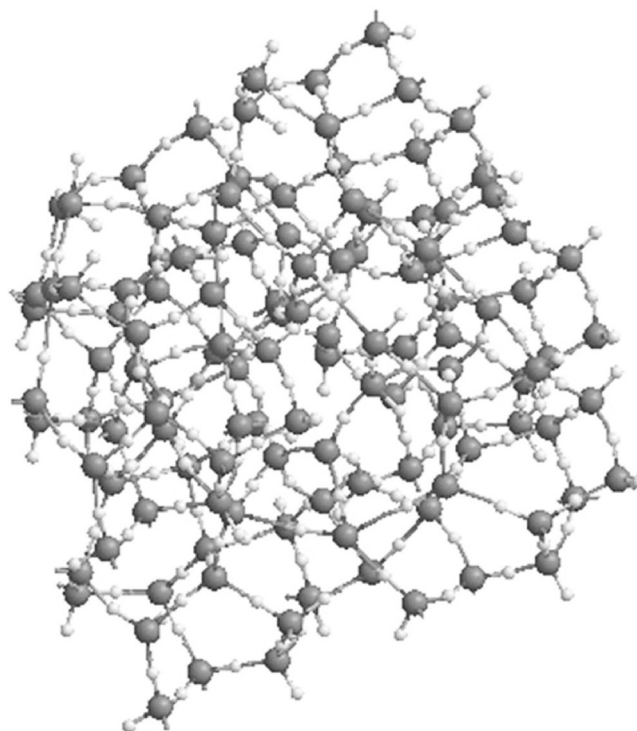
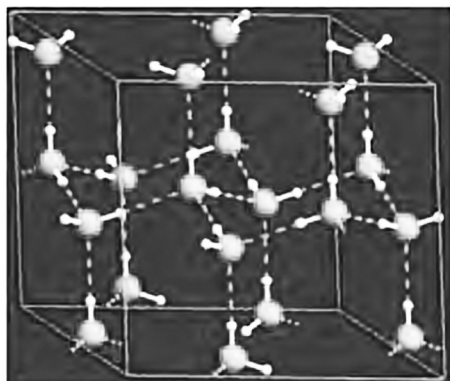


Рис. 1. Возможные фрагменты кластеров «низкой» плотности на основе решетки гексагонального льда I_h (слева) или модульного каркаса гидратных оболочек биомолекул (справа).

в решетке обычного гексагонального льда I_h . Структуры второго типа, находимые в гидратных оболочках биомолекул [23], менее известны. Они строятся из субнаноразмерных блоков (модулей), что позволяет создавать из них спирали, трубки, плоские и искривленные слои и т.п. [24,25]. Возможность отождествления НПК с фрагментами обычного льда или с модульными структурами будет обсуждена в другом месте.

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 то же 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 [19]. Например, в кластерах из $n = 100$ молекул, распределенных по десяти цепям, на долю концевых мономеров приходится 20% от общего числа мономеров. Если даже половину из них

отнести к Д-молекулам, то остается 10%, а не 0–5%, как это следует из результатов ссылки [19]. Таким образом, ВПФ, скорее всего, состоят из длинных цепей и/или колец.

О МЕЖКЛАСТЕРНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ОРТО- И ПАРА-СПИН-ИЗОМЕРОВ

Обсудим далее 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 ее вращательного состояния [26]. 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, так как вращение затрудняет включение в НПК молекул

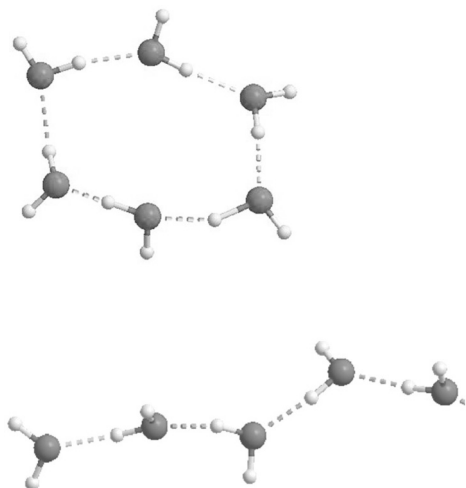


Рис. 2. Возможные конфигурации, из которых формируется субфаза «высокой» плотности.

с ненулевым значением J в большей степени, чем в ВПФ. Такой вывод подтверждается хорошим соответствием равновесного отношения пара/орто (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 [14], на один НПК приходится в среднем 100–200 молекул.) Приняв плотность таких структур равной плотности льда H_1 ($0,92 \text{ г·см}^{-3}$) и зная плотность воды в целом ($0,997 \text{ г·см}^{-3}$ при 25°C), получим плотность ВПФ $1,03 \text{ г·см}^{-3}$. 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.

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 [14]. Молекулы с тетраэд-

рической координацией представлены предпочтительно в льдоподобных 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.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Farcas, *Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy. Hydrogen* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1935).
2. S. Meiboom, J. Chem. Phys. **34**, 375 (1961).
3. V. I. Tikhonov and A. A. Volkov, Science **296**, 2363 (2002).
4. В. Г. Артемов, Автореф. канд. дисс. (ИОФАН, 2010).
5. П. О. Капралов, Автореф. канд. дисс. (ИОФАН, 2010).
6. S. A. Potekhin and R. S. Khusainova, Biophys. Chem. **118**, 84 (2005).
7. S. M. Pershin, Phys. Wave Phenom. **13**, 192 (2005).
8. S. M. Pershin, Laser Physics **16**, 1184 (2006).
9. A. F. Bunkin and S. M. Pershin, Phys. Wave Phenom. **18**, 237 (2010).
10. С. И. Вебер, С. Л. Багрянская и П. Л. Чаповский, Журн. эксперим. и теорет. физики **129**, 86 (2006).
11. R. Sliter, M. Gish, and A. Vilesov, J. Phys. Chem. A **115**, 9682 (2011).
12. D. J. Morre, et al., J. Inorg. Biochem. **102**, 260 (2008).
13. S. V. Gudkov, V. I. Bruskov, M. E. Astashev, et al., J. Phys. Chem. B **115**, 7693 (2011).
14. C. Huang, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **106**, 15214 (2009).
15. W. C. Rontgen, Ann. d. Phys. u. Chem. N.F., **XLV**, 91 (1891).
16. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов (Изд-во АН СССР, М., 1957).
17. L. Pauling, in *The structure of water. In: Hydrogen bonding*, Ed. D. Hadzi, H. W. Thompson (Pergamon Press, London, 1959), pp. 1–6.
18. M. Leetmaa, M. Ljungberg, H. Ogasawara, et al., J. Chem. Phys. **125**, 244510 (2006).
19. P. Wernett, et al., Science **304**, 995 (2004).
20. W. Chen, X. Wu, and R. Car, Phys. Rev. Lett. **105**, 017802 (2010).
21. A. Nilsson and L. G. M. Pettersson, Chem. Phys. **389**, 1 (2011).
22. G. N. I. Clark, G. L. Hura, J. Teixeira, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **107** (32), 14003 (2010).

23. Н. А. Бульенков, Биофизика **36**, 181 (1991).
24. В. И. Лобышев, А. Б. Соловей и Н. А. Бульенков, Биофизика **48**, 1011 (2003).
25. А. Б. Соловей, Автореф. канд. дисс. (М., 2006).
26. S. Ozeki and I. Otsuka, J. Phys. Chem. B **110**, 20067 (2006).

Ortho/Para Spin-Isomers of H₂O Molecules as a Factor Responsible for Formation of Two Structural Motifs in Water

S.D. Zakharov

Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Leninskii prosp. 53, 119991 Russia

According to the last results obtained by small-angle X-ray scattering and X-ray spectroscopy it was suggested that water within the *nanometer scale* represents a fluctuating mixture of clusters with tetrahedral structure and a subphase with partially broken hydrogen bonds whereas the nuclear configuration of the H₂O molecule corresponds to single tetrahedral coordination. The basic reason of such structural partition is not clear until now. Here we show that it can be associated with the existence of two nuclear H₂O spin-isomers which have different probability to be in one or another subphase. The para-molecule can transfer an excess of its rotational energy to the environment up to the complete stopping of rotation because its rotational quantum number $J = 0$ in the basic state. This property is favorable for the formation of clusters with closed H-bonds. Ortho-molecules with odd-numbered J states lack for this property and thus should be predominantly present in the surrounding with distorted bonds.

Key words: liquid water, local structure, water subphases, hydrogen bonds, ortho and para spin-isomers, spin-rotational coupling