

Исследование хиральных свойств конфигураций малых водных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ и $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ ($n = 4-8$, $m = 5-10$) при температуре 1 К

А. В. Хахалин^а, О. Н. Градобоева^б

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра молекулярных процессов и экстремальных состояний вещества.*

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^аavkhakhalin@mail.ru, ^бkrashenart@mail.ru

Статья поступила 28.01.2016, подписана в печать 18.05.2016.

Методом Монте-Карло и новым методом определения хиральности водных сред и их классификации впервые исследованы хиральные свойства малых водных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ и $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ ($n = 4-8$, $m = 5-10$) при температуре 1 К. Установлена возрастающая зависимость вероятности всех исследованных водных кластеров быть хиральными при увеличении их размера. Выявлено, что малый водный кластер без примесей не имеет преобладания одного из направлений закрученности (правого или левого). Также обнаружено, что добавление примесных ионов K^+ или Na^+ не изменяет равновесного распределения правых и левых конфигураций в 10 000-й выборке.

Ключевые слова: хиральность, малые водные кластеры, численное моделирование, метод Монте-Карло.

УДК: 539.2. PACS: 61.20.Ja.

Введение

Хиральный объект — объект, который не может быть совмещен со своим отображением в плоском зеркале с помощью перемещений и поворотов. Таким образом, хиральность — это вид асимметрии по отношению к правому и левому.

В живых системах существует две фундаментальные асимметрии: ионная — клеточная и молекулярная — хиральная. Первая проявляет себя на уровне распределения неорганических катионов между клетками и окружающей средой — натрия и калия, магния и кальция. За счет ионной асимметрии создается запас свободной энергии, необходимый для энергоемких внутриклеточных процессов [1].

Вторая асимметрия заключается в хиральности структур мономеров. Данное свойство влияет на способность биологической макромолекулы функционировать. Все ее составляющие должны иметь одинаковую хиральность (гомохиральность). Для рибосомального синтеза белков используются только L-аминокислоты, а в состав нуклеиновых кислот входят только D-сахара. Кроме того, хиральность низкомолекулярных структур является фундаментальной причиной спиральности макромолекулярных структур [2, 3]. Поиску ответа на причину гомохиральности живой природы посвящено большое количество статей российских [4–6] и зарубежных [7–10] авторов. Поскольку все биологические молекулы находятся в водном окружении, то становится актуальным исследование хиральности не только биологических, но и водных систем.

Хиральность также широко исследуется в биомедицине, химии и науке о материалах, так как

она оказывает существенное влияние на фармацевтические свойства препаратов [11], а также на физико-химические свойства соединений [12, 13]. В последнее время появляется большое количество новых искусственно создаваемых человеком соединений с ранее неизвестными физико-химическими и хиральными свойствами [14, 15], в том числе в водном окружении [16, 17]. Вследствие чего исследование хиральности водных систем необходимо не только для решения биологических задач, но и для других сфер науки, например для химии или науки о наноматериалах.

Экспериментальные исследования хиральных свойств воды проводятся на водных кластерах, состоящих из нескольких молекул H_2O [18, 19]. Они ограничиваются изучением механизмов изменения направления водородных связей внутри циклически замкнутых структур.

Известные на данный момент численные методы оценки хиральности [20–28] имеют свои ограничения применимости и не способны применяться к системам, элементы которых связаны гибкими связями, например к водным.

Наиболее часто используемые в химии методы основываются на совмещении исходной конфигурации и зеркального образа и расчете расстояний между несовместившимися элементами [20–24]. Такой подход неприменим для водных систем, поскольку водородная связь может иметь различную длину, поэтому расстояния между молекулами для одинаковых по структуре конфигураций отличаются друг от друга. Также стоит отметить, что реальная молекула воды совершает валентные и деформационные колебания, что приводит к неопределенности положения в ней атомов.

Решеточный метод, описанный в [25, 26], рассчитывает расстояние в условных единицах (количество пустых ячеек между атомами). Но, применяя его к водным системам, можно столкнуться со следующими сложностями:

1. При увеличении системы до сотен и тысяч молекул построение необходимой решетки и сравнение каждого атома с построенной в ней ломаной спиральной линией займет большое количество временных и вычислительных ресурсов.

2. При смещении молекулы воды на небольшое расстояние, при условии сохранения всех водородных связей она может оказаться в другой ячейке решетки, что приведет к изменению кода, построенного данным методом, но может не привести к изменению хиральности системы.

Существует ряд методов, основанных на анализе асимметрии молекулярной системы [27, 28], в которых проводится анализ асимметрии ближайшего окружения каждого атома, поэтому для больших систем данный подход потребует больших вычислительных затрат.

Поэтому необходимо было разработать новый метод, который учитывал бы не расстояние между элементами водной системой, а только их взаимное расположение.

Настоящей статьей открывается серия публикаций, посвященных исследованию хиральности водных систем с различными хиральными и ахиральными примесями. Начнем описание данных исследований с небольших систем, в которые входят 10 или меньше молекул воды. Малые водные кластеры являются классическими объектами исследования структур водных систем. При температуре 1 К вырождаются тепловые флуктуации и структурные свойства системы определяются только ее составом и концентрацией входящих в нее частиц. Выбранные для исследования влияния на хиральность водной системы ахиральной примеси ионы K^+ и Na^+ обладают противоположными значениями энергии гидратации и характерами действия на окружающие их молекулы воды. Однако при 1 К наиболее значимым фактором, влияющим на структуру водного кластера $K^+(H_2O)_m$ или $Na^+(H_2O)_m$, является радиус примесного иона. Для оценки вклада каждого из них проводится отдельное исследование структурных свойств кластера $(H_2O)_n$ без примесей.

1. Методика проведения компьютерного эксперимента

Малые водные кластеры $(H_2O)_n$, $K^+(H_2O)_m$ и $Na^+(H_2O)_m$ ($n = 4-8$, $m = 5-10$) при температуре 1 К были получены с использованием геометрической (жесткой) модели молекулы воды Полтева–Маленкова («РМ») методом Монте-Карло с процедурой Метрополиса по методике, описанной в работе [29]. Для каждого значения n и m кластеров $(H_2O)_n$, $K^+(H_2O)_m$ и $Na^+(H_2O)_m$ делалось

двадцать 10 000-х выборок. Но ионы K^+ и Na^+ настолько сильно структурируют водное окружение, что 20 выборок для кластеров $K^+(H_2O)_m$ и $Na^+(H_2O)_m$ не отличались между собой. После получения необходимых для исследования конфигураций производился их структурный анализ по методике, описанной в работе [30], она позволяет произвести классификацию конфигураций по типам структур, образуемых их сетками водородных связей. Для анализа использовались три матрицы:

1. Матрица T_1 характеризует водородные связи между атомами каждой молекулы воды водного кластера.

2. Матрица T_2 характеризует водородные связи на уровне молекул воды, входящих в водный кластер.

3. Матрица T_3 характеризует водородные связи на уровне молекул воды, входящих в водный кластер, в рамках первой координационной сферы.

В случае если хотя бы одна из трех матриц не совпадала у двух различных конфигураций кластера, рассматриваемые конфигурации относились к разным типам структуры. Если значения трех матриц совпадали, то конфигурации относились к одному типу структуры.

Существуют два базовых подхода к определению хиральности системы.

Первый из них основывается на поиске в системе элементов симметрии [31–35]. Поскольку для определения наличия водородных связей между молекулами использовался геометрический критерий ($R_{OO} \leq 3.2 \text{ \AA}$, $R_{OH} \leq 2.4 \text{ \AA}$), то существовала вариативность по углам между связанными атомами. Поэтому для определения хиральности использовался другой подход, заключающийся в сравнении исходной системы и ее зеркального образа [36]. Водная конфигурация не совмещается со своим зеркальным образом, только если в ней есть элемент с направлением закрученности. Таким минимальным элементом в водной системе является группа из трех молекул воды, последовательно соединенных водородными связями (цепочка). Однако существуют не только циклические замкнутые структуры из молекул воды, но и незамкнутые цепочки. Если три молекулы H_2O соединены водородными связями последовательно, то они могут образовывать незамкнутую спиралевидную структуру, которая также будет хиральна. Описанный в настоящей статье метод основывается на поиске в конфигурации таких цепочек из трех молекул и четвертой молекулы, которая должна иметь водородную связь как минимум с одной молекулой из цепочки. Четвертая молекула необходима для учета ориентации элементов закрученности относительно друг друга. Без учета взаимной ориентации нельзя определить, какой из элементов правый, а какой левый. Именно поэтому исследование хиральности проводится для $n \geq 4$. В случае когда в конфигурации не находилось

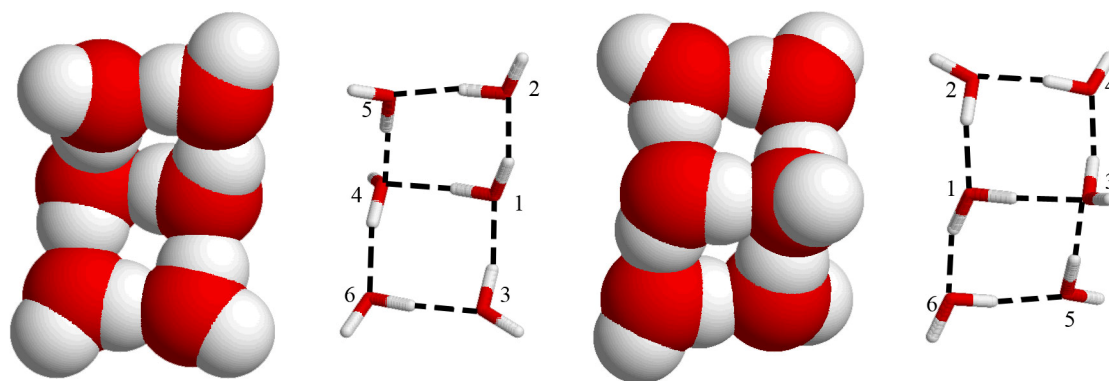


Рис. 1. Пример хиральных конфигураций, относящихся к одному структурному типу, но к разным типам хиральности, с соответствующими им матрицами T_4

Конфигурация считалась правой, если сумма всех значений столбцов «+» была больше суммы всех значений столбцов «-». Конфигурация считалась левой, если сумма всех значений столбцов «+» была меньше суммы всех значений столбцов «-». В случае когда сумма всех значений столбцов «+» была равна сумме всех значений столбцов «-», конфигурация считалась без преобладания одного из направлений закрученности.

На рис. 1 представлен пример конфигураций, относящихся к одному структурному типу (совпадают матрицы $T_1 - T_3$), но к разным типам хиральности. Верхняя конфигурация выгнута от нас, а нижняя на нас, это структурное различие отразилось в их матрицах T_4 , которые имеют отличия. Причем верхняя конфигурация правая, так как сумма столбцов «+», равная 5, больше суммы столбцов «-»,

равной 3. Нижняя конфигурация является левой, так как $3 < 5$.

2. Результаты

2.1. Исследование изменения количества типов структур в зависимости от количества молекул в кластерах

Кластеры $(\text{H}_2\text{O})_n$ при $n = 4-8$ и $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_m$, $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ при $m = 5-10$ при температуре $T = 1$ К были получены так же, как в работе [29].

На рис. 2 представлена зависимость количества типов структур с учетом хиральности и без ее учета от количества молекул воды в кластере. Из рис. 2 видно, что при учете матрицы хиральности (T_4) количество типов увеличивается. В случае кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$ с увеличением количества молекул в кластере возрастает значение погрешности. Объяснить

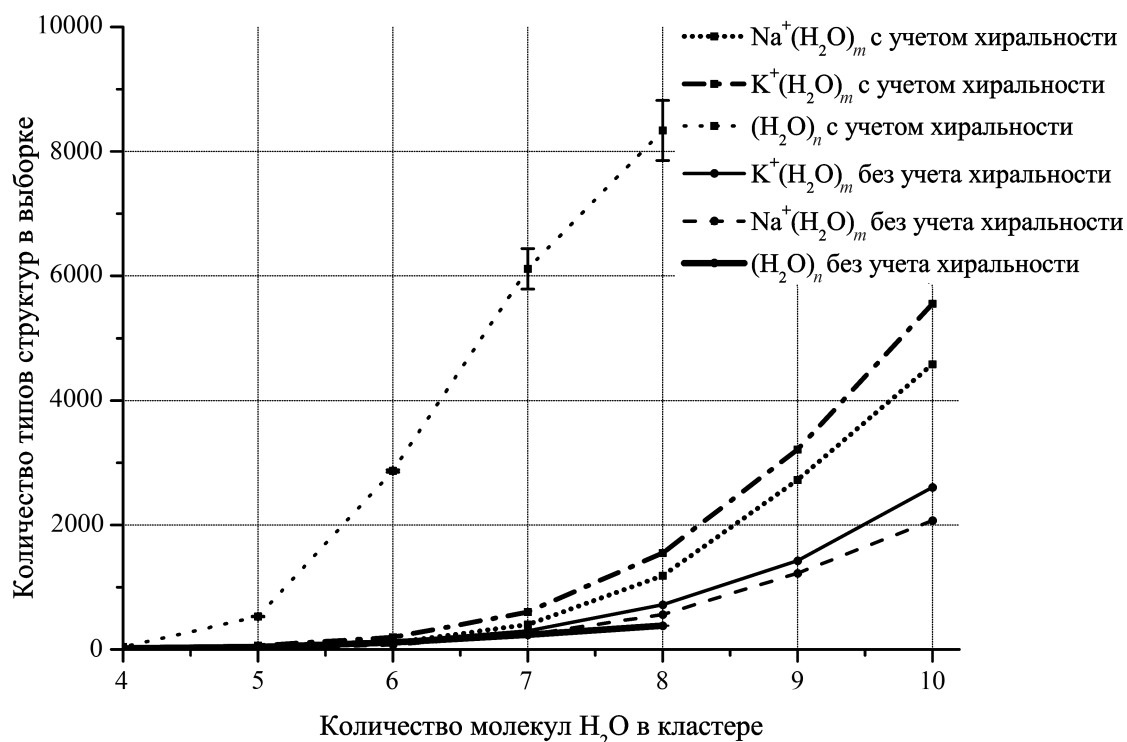


Рис. 2. Зависимость количества типов структур с учетом хиральности и без учета хиральности кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ и $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ в 10 000-й выборке от количества молекул воды при 1 К

данный факт можно тем, что количество типов становится сравнимым с количеством конфигураций в выборке. В связи с этим исследование на 10 000-х выборках при $n > 8$ для кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$ не проводилось.

2.2. Зависимость хиральности малых водных кластеров без примесей от количества молекул воды в кластере $(\text{H}_2\text{O})_n$

На рис. 3 приведена зависимость количества хиральных и ахиральных конфигураций кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$ в 10 000-й выборке от количества молекул H_2O в нем. Из рисунка следует, что чем больше в водном кластере молекул, тем больше вероятность, что его конфигурация будет хиральной.

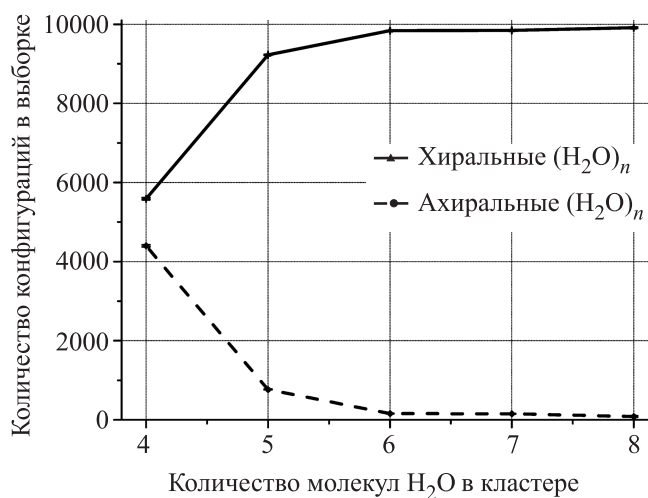


Рис. 3. Зависимость количества хиральных и ахиральных конфигураций кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$ в 10 000-й выборке от количества молекул воды при 1 К

На рис. 4 представлена зависимость количества правых, левых и конфигураций без преобладания одного из направлений закрученности хирального кластера от количества молекул H_2O в нем. Из рисунка видно, что количество правых и левых конфигураций в 10 000-й выборке в рамках погрешности совпадает, следовательно, малый водный кластер $(\text{H}_2\text{O})_n$ при температуре 1 К не имеет предрасположенности к определенному направлению закрученности. С увеличением n также увеличивается вероятность конфигурации иметь преобладающее направление закрученности (правое или левое).

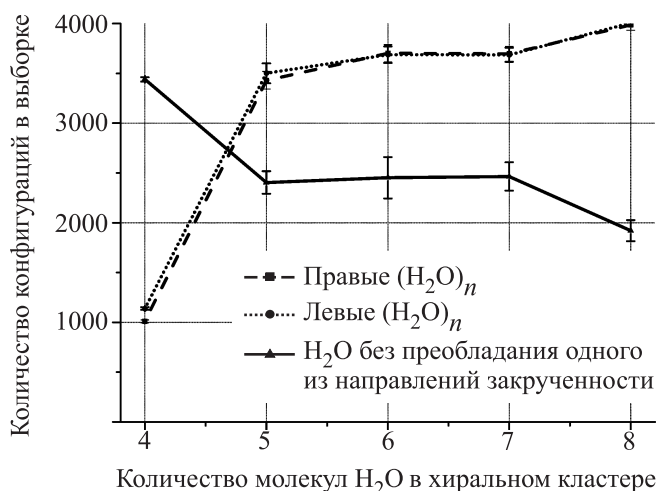


Рис. 4. Зависимость количества правых, левых и конфигураций без преобладания одного из направлений закрученности хирального кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$ в 10 000-й выборке от количества молекул воды при 1 К

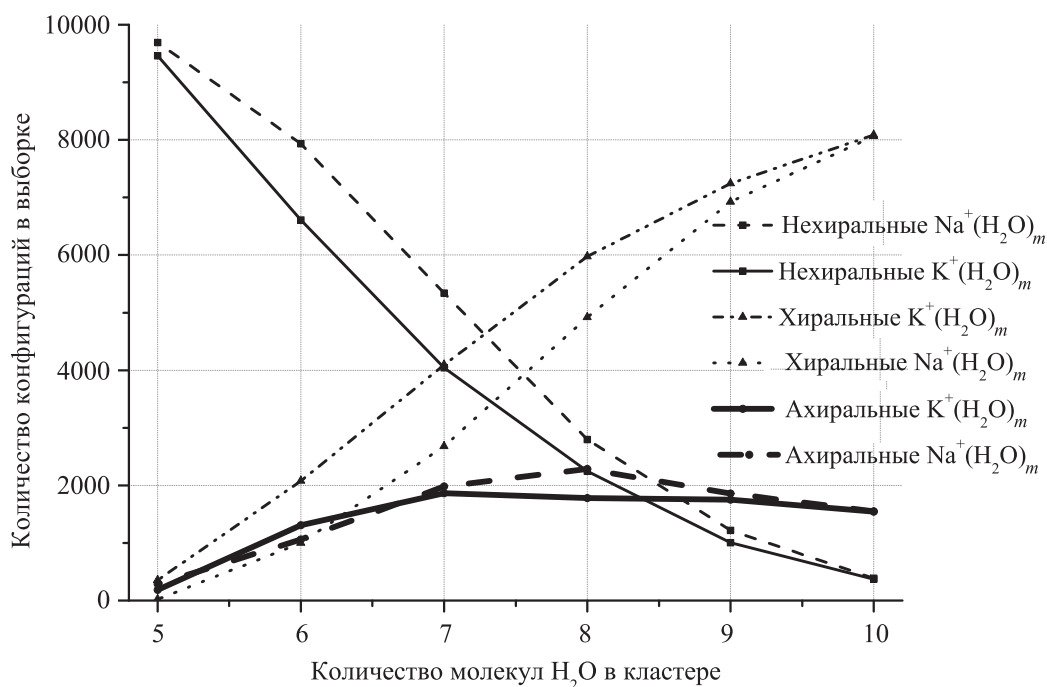


Рис. 5. Зависимость количества хиральных, ахиральных и конфигураций, к которым неприменимо понятие хиральности, кластеров $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ и $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ в 10 000-й выборке от количества молекул воды при 1 К

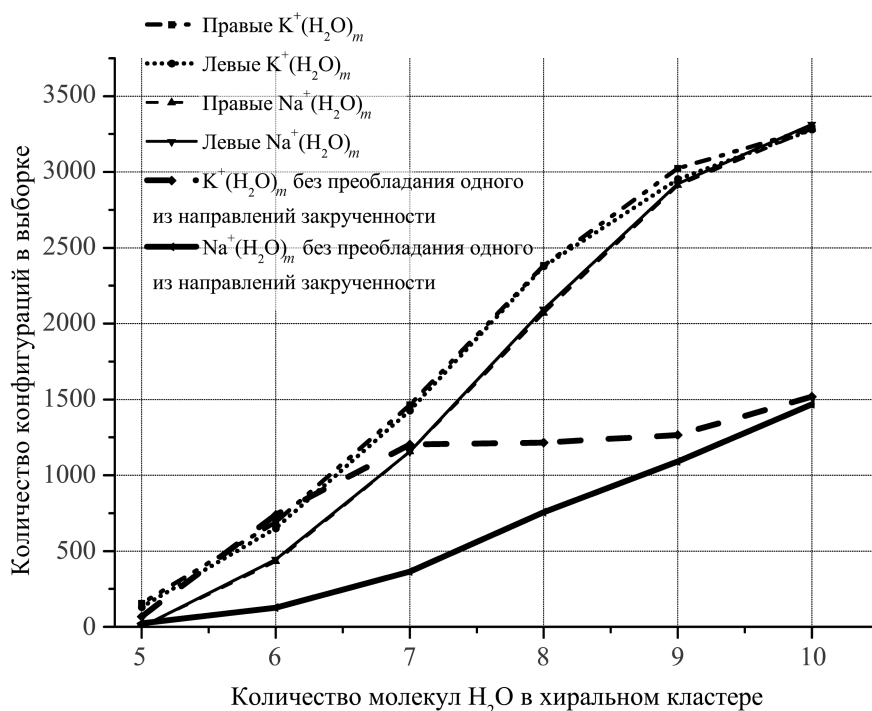


Рис. 6. Зависимость количества правых, левых и конфигураций без преобладания одного из направлений закрученности хиральных кластеров $K^+(H_2O)_m$ и $Na^+(H_2O)_m$ в 10 000-й выборке от количества молекул воды при 1 К

2.3. Зависимость хиральности малых водных кластеров с примесными центральными ионами K^+ или Na^+ от количества молекул воды в кластере

На рис. 5 представлена зависимость количества хиральных, ахиральных и конфигураций, к которым неприменимо понятие хиральности (нехиральных), кластеров $K^+(H_2O)_m$ и $Na^+(H_2O)_m$ при температуре $T = 1$ К в 10 000-й выборке от количества молекул H_2O в кластере. Из рисунка следует, что с увеличением количества молекул воды так же, как и для водного кластера без примесей, увеличивается вероятность конфигурации быть хиральной.

На рис. 6 представлена зависимость количества правых, левых и конфигураций без преобладания одного из направлений закрученности в 10 000-й выборке от количества молекул H_2O в кластерах $K^+(H_2O)_m$ и $Na^+(H_2O)_m$. Видно, что для водных кластеров с примесными центральными ионами K^+ или Na^+ количество правых конфигураций равно количеству левых конфигураций, так же как и для кластера без примесей. С ростом значения m увеличивается вероятность конфигурации обладать одним из направлений закрученности (правым или левым), но количество правых и левых конфигураций в выборке для различных примесных ионов не совпадает вплоть до $m = 10$.

в зависимости от количества молекул воды при температуре 1 К:

1. В малых водных кластерах без примесей и с примесными центральными ионами K^+ или Na^+ количество хиральных конфигураций возрастает с увеличением количества молекул воды. Быстрее всех возрастает зависимость количества хиральных конфигураций от количества молекул воды в кластере $(H_2O)_n$, а самая медленная возрастающая зависимость наблюдается у кластера $Na^+(H_2O)_m$.

2. В малых водных кластерах без примесей и с примесными центральными ионами K^+ или Na^+ с увеличением количества молекул воды увеличивается вероятность появления у конфигураций одного из направлений закрученности.

3. При добавлении в водный кластер примесного иона K^+ или Na^+ количество правых и левых конфигураций в 10 000 выборках остается равным друг другу.

4. Количество правых и левых конфигураций для кластеров $K^+(H_2O)_m$ и $Na^+(H_2O)_m$ различаются до $m = 10$. В целом можно выявить следующую закономерность: обладающий большим ионным радиусом ион K^+ оказывает более выраженное действия на хиральные свойства водного окружения при температуре 1 К, чем ион Na^+ .

Заключение

В работе выявлено изменение распределения конфигураций по типу хиральности кластеров $(H_2O)_n$, $K^+(H_2O)_m$ и $Na^+(H_2O)_m$ ($n = 4-8$, $m = 5-10$)

Список литературы

1. Твердислов В.А., Сидорова А.Э., Яковенко Л.В. Биофизическая экология. М., 2012. С. 277.
2. Стовбун С.В. // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2011. 37, № 6. С. 644.

- (Stovbun S.V. // Bulletin of Experimental Biology and Medicine. 2011. **52**(1). P. 50.)
3. Твердислов В.А., Сидорова А.Э., Яковенко Л.В. // Биофизика. 2012. **57**, № 1. С. 146. (Tverdislov V.A., Sidorova A.E., Yakovenko L.V. // Biophysics. 2012. **57**, № 1. P. 146.)
 4. Morozov L.L., Goldansky V.I. // Vestnik Akademii Nauk SSSR. 1984. № 6. С. 54.
 5. Твердислов В.А. // Биофизика. 2013. **58**, № 1. С. 159. (Tverdislov V.A. // Biophysics. 2013. **58**, № 1. P. 159.)
 6. Павлов В.А., Клабуновский Е.И. // Успехи химии. 2015. **84**, № 2. С. 121. (Pavlov V.A., Klabunovskii E.I. // Russian Chemical Reviews. 2015. **84**, № 2. P. 121.)
 7. Dreiling J.M., Gay T.J. // Phys. Rev. Lett. 2014. **113**.
 8. Rosenberg A. Spin-Polarized Electron Induced Asymmetric Reactions in Chiral Molecules / Topics in Current Chemistry. 2010. P. 279.
 9. Liu M., Zhang L., Wang T. // Chemical Reviews. 2015. P. 7305.
 10. Soai K., Kawasaki T. et al. // Accounts of Chemical Research. 2014. **47**, № 12. P. 3643.
 11. Salem D.P., Landry M.P., Bisker G. et al. // Carbon. 2016. **97**. P. 147.
 12. Duan K., Zhu F., Tang K. et al. // Computational Materials Science. 2016. **117**. P. 294.
 13. Kholmanskiy A. // J. of Molecular Liquids. 2016. **216**. P. 683.
 14. Kim Y., Yeom B., Arteaga O. et al. // Nature Materials. 2016. **15**, № 4. P. 461.
 15. Gorkunov M., Dmitrienko V., Ezhov A. et al. // Scientific Reports. **5**. 2015. Article number 9273.
 16. Torres-Dias A.C., Cambre S., Wenseleers W. et al. // Carbon. 2015. **95**. P. 442.
 17. Baker M.B., Albertazzi L., Voets I.K. et al. // Nature Communications. 2015. **6**. Article number 6234
 18. Drechsel-Grau C., Marx D. // Nature Physics. 2015. **11**. P. 216.
 19. Pugliano N., Saykally R.J. // Science. 1992. **257**. P. 1937.
 20. Alikhanidi S.E., Kuz'min V.E. // Reports of NAS of Ukraine. 1999. **3**. P. 138.
 21. Buda A.B., Mislow K.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. **114**, № 15. P. 6006.
 22. Weinberg N., Mislow K. // J. Mathematical Chem. 1993. **14**, № 3–4. P. 427.
 23. Avnir D., Meyer A.Y. // J. Mol. Struct. Theochem. 1991. **72**, № 3–4. P. 211.
 24. Zabrodsky H., Avnir D. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. **117**. P. 462.
 25. Кузьмин В.Е., Крутиус С.В. // Хим.-фармац. журн. 1986. № 7. С. 791.
 26. Кузьмин В.Е., Артеменко А.Г. // Журн. структ. химии. 1998. **39**, № 3. С. 541.
 27. Алиханиди С.Э., Кузьмин В.Е. // Журн. структ. химии. 2000. **41**, № 4. С. 795.
 28. Марков В.М., Потемкин В.А., Белик А.В. // Журн. структ. химии. 2001. **42**, № 1. С. 91.
 29. Хахалин А.В., Королева А.В., Шалабаева В.Т., Шишов Я.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 4. С. 43. (Khakhalin A.V., Koroleva A.V., Shalabaeva V.T., Shirshov Ya.N. // Moscow University Phys. Bull. 2012. **67**, N 4. P. 364.)
 30. Хахалин А.В., Градобоева О.Н. // Журн. структ. химии. 2015. **56**, № 6. С. 1144.
 31. Соколов В.И. // Журн. структ. химии. 1985. **26**, № 4. С. 3. (Sokolov V.I. // J. of Structural Chemistry. **26**, N 4. P. 489.)
 32. Pople J.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. **102**, № 14. P. 4615.
 33. Testa B., Vistoli G., Pedretti A. // Helv. Chim. 2013. **96**. P. 4.
 34. Testa B. // Helv. Chim. 2013. **96**. P. 159.
 35. Testa B. // Helv. Chim. 2013. **96**. P. 351.
 36. Moss G.P. // Pure Appl. Chem. 1996. **68**. P. 2193.

Investigation of the chiral properties of configurations of $(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_m$, and $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ ($n = 4-8$, $m = 5-10$) small water clusters at 1 K

A. V. Khakhalin^a, O. N. Gradoboeva^b

Department of Molecular Processes and Extreme States of Matter, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^aavkhakhalin@mail.ru, ^bkrashenart@mail.ru.

The Monte Carlo procedure and a new method to determine the chirality of water environments and their classification were used for the first time to study the chiral properties of small water clusters such as $(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_m$, and $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ ($n = 4-8$, $m = 5-10$) at a temperature of 1 K. The probability that the studied water clusters will be chiral becomes higher at an increase in their size. It is revealed that a small water cluster devoid of impurities is not dominated by one of the arrangements (right or left). The addition of K^+ or Na^+ impurity ions does not change the equilibrium distribution of right and left configurations in the 10000-sample set.

Keywords: chirality, small water clusters, numerical simulation, Monte Carlo procedure.

PACS: 61.20.Ja.

Received 28 January 2016.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2016. **71**, No. 4. Pp. 413–419.

Сведения об авторах

1. Хахалин Андрей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел. (495) 939-40-34; e-mail: avkhakhalin@mail.ru.
2. Градобоева Ольга Николаевна — аспирантка; тел.: (495) 939-40-34; e-mail: krashenart@mail.ru.