

УДК 54.12

**АНТИСИММЕТРИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ВОДНЫХ СИСТЕМ.
II. ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ**

© 2007 М.В. Киров*

*Институт криосферы Земли, Тюмень**Статья поступила 27 апреля 2006 г.*

Изучена обобщенная симметрия протонных конфигураций полиэдрических кластеров воды. В качестве дополнительной приближенной операции антисимметрии используется изменение направления всех водородных связей. Установлена зависимость доли антисимметричных конфигураций от энергии стабилизации кластеров. Сделан вывод о том, что внутренняя молекулярная асимметрия воды, обусловленная приближенным характером антисимметрии водородного связывания, может иметь фундаментальное общенаучное значение.

Ключевые слова: антисимметрия, асимметрия, вода, полиэдрический кластер, остаточная энтропия, изоморфизм, гомохиральность.

ВВЕДЕНИЕ

Энергия стабилизации кластеров воды и другие их характеристики существенно зависят не только от топологии и геометрии сетки Н-связей, но также и от конкретного расположения атомов водорода (протонов) вдоль связей. В ходе статистического анализа [1—4] и дискретных моделей межмолекулярного взаимодействия [5—7] установлены некоторые наиболее важные структурные особенности низкоэнергетичных протонных конфигураций регулярных водных систем. В сопутствующей статье [8] предложена оригинальная концепция внутренней структурной асимметрии водных систем. В качестве дополнительной операции симметрии (точнее антисимметрии) используется изменение направления всех Н-связей.

Ранее установлено, что дискретные модели межмолекулярного взаимодействия достаточно точно отражают энергетику циклических и полиэдрических кластеров внутри общего диапазона изменения энергии и обладают высокой предсказательной способностью [9, 10]. В рамках этих моделей энергия конфигураций-антиподов с противоположным направлением Н-связей абсолютно одинакова. В действительности же их энергия может заметно различаться [6, 10].

Настоящая статья посвящена анализу обобщенной симметрии (антисимметрии) полиэдрических кластеров. Проанализированы также антисимметрия отдельной молекулы воды и антисимметрия конфигураций димеров, наиболее характерных для протяженных регулярных водных систем. Цель статьи — установление закономерностей проявления обычной симметрии и антисимметрии в водных системах различного размера и топологии связывания.

ОБОБЩЕННАЯ СИММЕТРИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

Топологически различные конфигурации кубического кластера воды [1] изображены на рис. 1. Направление внешних нереализованных связей и ориентация молекулы в целом определяются правилами Бернала—Фаулера. Для этого кластера, а также для всего гомологического ряда призматических структур в [11] получена точная формула общего числа бездефектных

* E-mail: kirov@ikz.ru

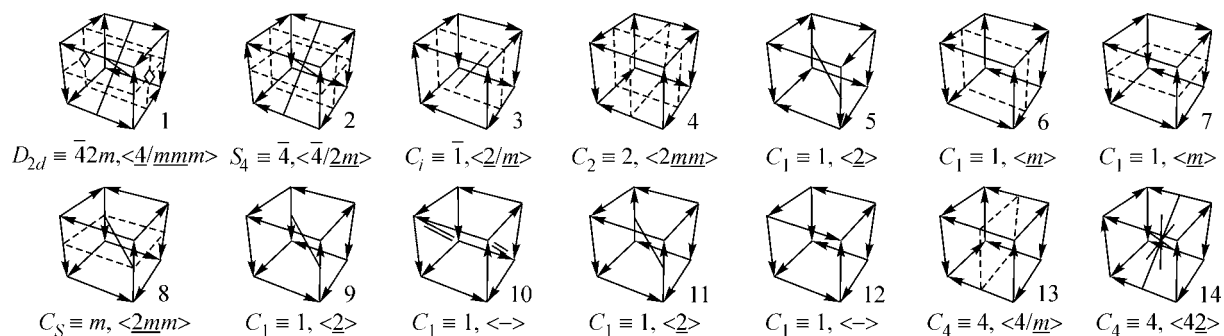


Рис. 1. Топологически различные конфигурации кубического кластера воды.

Сплошные и штриховые линии указывают положение осей и плоскостей антисимметрии соответственно; \diamond — ось антисимметрии четвертого порядка (1). Двойная линия конфигурации 10 — плоскость антисимметрии, связывающая конфигурации 10 и 12 между собой

конфигураций, которая также учитывает структуры, изоморфные между собой. Как отмечено в [8, 10], используя общее число всех конфигураций, можно сделать точный вывод о полноте найденного класса топологически различных неизоморфных структур. Общее число кубических конфигураций равно 450 [11] и может быть получено путем суммирования эквивалентных структур для каждой изображенной на рис. 1 конфигурации [10].

Как и при анализе симметрии циклических кластеров воды [8], на рис. 1 под каждой конфигурацией указана ее симметрия в обозначениях Шенфлиса и в интернациональных обозначениях. Последние более удобны для описания групп антисимметрии или групп магнитной симметрии [12]. В угловых скобках даны названия групп антисимметрии в интернациональных обозначениях. Черта под символом указывает на элемент антисимметрии. Так, $\underline{2}$ обозначает ось антисимметрии второго порядка, а \underline{m} — плоскость антисимметрии.

Подавляющее большинство конфигураций кубического кластера являются антисимметричными. Неантисимметричными являются лишь пара конфигураций 10 и 12. Двойная линия на диаграмме 10 указывает положение плоскости антисимметрии, связывающей между собой эти конфигурации. Отражение в этой плоскости и изменение направления всех Н-связей переводит одну конфигурацию в другую и наоборот. Поэтому можно сказать, что с учетом антисимметрии число различных конфигураций кубического кластера воды равно 13.

Изучению структуры больших полиэдрических кластеров в форме полостей газовых гидратов с учетом антисимметрии посвящена публикация [13]. Наиболее детальный анализ выполнен для кластера в форме пентагонального додекаэдра. Анализ симметрии выполнен совместно с классификацией конфигураций в рамках модели сильных и слабых Н-связей (модель SWB [5]), учитывающей особенности взаимодействия ближайших Н-связанных молекул. Более точная модель сильных и слабых эффективных Н-связей (модель SWEB [6]) в полиэдрических кластерах учитывает особенности взаимодействия между вторыми и третьими соседями. В рамках SWEB модели конфигурации различных энергетических уровней отличаются по числу более выгодных $t1$ -связей. На полиэдрической поверхности для такой Н-связи обе ближайшие соседние связи с одного конца являются входящими, а с другого конца — выходящими. Примером может служить расположенная сверху Н-связь первой конфигурации (см. рис. 1). Классификация Н-связей на поверхности полиэдров обсуждается более подробно в следующем разделе.

Классификация конфигураций кластера в форме пентагонального додекаэдра по числу энергетически более предпочтительных $t1$ -связей (модель SWEB) с указанием групп обычной и расширенной симметрии (антисимметрии) представлена в табл. 1. Общее число конфигураций, удовлетворяющих правилам Бернала—Фаулера, равно 3 600 000 [5, 11]. Число топологически различных конфигураций этого кластера равно 30 026 [1]. С учетом антисимметрии число различных конфигураций равно 15 247 [13]. Как следует из таблицы, максимальное число наиболее предпочтительных $t1$ -связей равно 7. Оптимальных конфигураций 106, и среди них

Т а б л и ц а 1

Классификация протонных конфигураций пентагондодекаэдра (H₂O)₂₀

k	N_k	n_k	Симметрия	m_k	Обобщенная симметрия	a_k
0	10464	94	$C_5 \equiv 5(4), S_{10} \equiv \bar{5}(4)$	55	$5(2), \bar{5}(4); \bar{1}(1), \underline{2}(13), \bar{5}(1), \underline{5}(1)$	16
1	155520	1296	—	660	$\underline{2}(24)$	24
2	622560	5195	$C_i \equiv \bar{1}(14)$	2641	$\bar{1}(14); \bar{1}(6), \underline{2}(81)$	87
3	1086960	9058	—	4576	$\underline{2}(94)$	94
4	975360	8132	$C_i \equiv \bar{1}(8)$	4114	$\bar{1}(8); \bar{1}(5), \underline{2}(91)$	96
5	552096	4604	$C_5 \equiv 5(4)$	2334	$5(2); \underline{2}(62), \underline{5}(2)$	64
6	184320	1541	$C_i \equiv \bar{1}(10)$	803	$\bar{1}(10); \bar{1}(3), \underline{2}(62)$	65
7	12720	106	—	64	$\underline{2}(22)$	22
Σ	3600000	30026	44	15247	508	468

Примечание. k — число энергетически более выгодных $t1$ -связей (энергетический уровень в SWEB модели); N_k — число протонных конфигураций; n_k — число топологически различных (неизоморфных) конфигураций; m_k — число неизоморфных конфигураций с учетом антисимметрии; a_k — число антисимметричных конфигураций. В скобках — число конфигураций с указанным типом симметрии.

нет ни одной конфигурации с обычной симметрией. В то же время 22 конфигурации являются антисимметричными. Все они обладают осями антисимметрии второго порядка. Остальные неантисимметричные конфигурации образуют 42 пары, связанные между собой операциями антисимметрии. Поэтому с учетом антисимметрии число различных оптимальных конфигураций равно 64. Подчеркнем, что в число 106 оптимальных конфигураций входят и все 12 конфигураций, которые являются оптимальными в рамках более простой SWB модели [13, рис. 2]. Все они образуют максимальное число $t1$ -связей.

Статистика распределения антисимметричных конфигураций для двух самых низких энергетических уровней ряда полиэдрических кластеров в рамках SWEB модели представлена в табл. 2. Наряду с пентагональным додекаэдром, который имеет форму D -полости газовых гидратов, приведены данные для кластеров в форме двух других полостей: D' и T . Кроме того, представлены результаты для кластера в форме кубооктаэдра T' , не содержащего ни одной пентагональной грани. В таблице топология полиэдров указана рядом с их обозначением. Число молекул в кластерах D и D' равно 20, а в кластерах T и T' — 24. Большинство граней полиэдрических полостей газовых гидратов являются пентагональными. Кластеры такой формы довольно устойчивы. Кластер T' в форме кубооктаэдра выбран специально для сравнительного анализа.

Как показывают расчеты с использованием потенциалов межмолекулярного взаимодействия ST2, TIP4, TIP5P [6], пары "антиконфигураций" кластера в форме пентагонального додекаэдра очень мало отличаются по энергии стабилизации (менее 1%). Разница энергии конфигураций-антиподов по результатам расчетов с потенциалом TTM2-F в этом кластере около 0,1% [10]. Векторы суммарного дипольного момента конфигураций-антиподов имеют противоположное направление и примерно одинаковую абсолютную величину. Согласно *ab initio* расче-

Т а б л и ц а 2

Характеристики наиболее стабильных полиэдрических конфигураций

Полиэдр	$D (5^{12})$		$D' (4^3 5^6 6^3)$		$T (5^{12} 6^2)$		$T' (4^6 6^8)$	
k_2, k_1	6	7	7	8	8	9	10	12
n_k	1541	106	2068	171	14795	321	224	17
a_k	65	22	148	47	189	31	80	17
%	4,2	20,8	7,2	27,5	1,3	9,7	35,7	100

Примечание. k_1, k_2 — максимальное и следующее за ним числа энергетически более выгодных $t1$ -связей; n_k — число топологически различных конфигураций; далее, число и процент антисимметричных конфигураций.

там вариация общей энергии связи кубического кластера (разница между энергиями самой стабильной и самой нестабильной конфигурации) составляет 14,16 ккал/моль [14]. Различие по энергии стабилизации конфигураций-антиподов (см. рис. 1, 10, 12) в данном кластере очень незначительно, существенно зависит от метода расчета и находится на грани точности вычислений. Отметим, что конфигурациям 10 и 12 на рис. 1 в [14] соответствуют структуры $C_{1(d)}$ и $C_{1(e)}$. Для получения точного представления о степени энергетической неэквивалентности конфигураций-антиподов необходимы высокоточные квантовохимические расчеты.

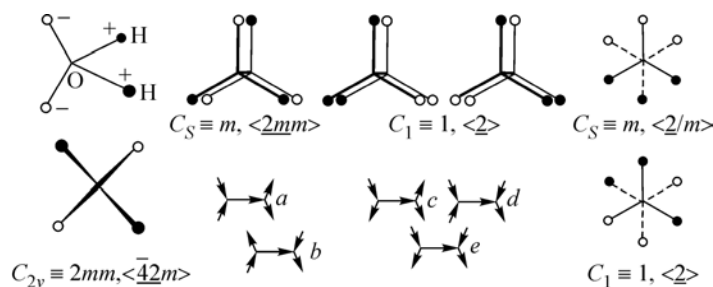
ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ

Симметрия и антисимметрия молекулярных водных систем определяются геометрией каркаса связей, структурой отдельной молекулы воды, а также правилами Бернала—Фаулера. Ориентация каждой молекулы на рис. 1 задается направлением стрелок. С учетом нереализованной четвертой Н-связи по правилам Бернала—Фаулера две стрелки являются входящими и две выходящими. Направление четырех стрелок вблизи каждой молекулы однозначно соответствует расположению четырех эффективных электрических зарядов в известных пятиузловых моделях молекул ST2 [15], TIP5P [16] и т.п. Для таких моделей операции антисимметрии включают смену знаков всех эффективных зарядов. Подчеркнем, что антисимметрия молекулы воды является точной лишь для модели BNS [15] (первой версии ST2) со строго тетраэдрическим расположением эффективных зарядов и с одинаковым расстоянием до них от атома кислорода (см. рис. 2, слева). Заметим, что для модели BNS лучше подходит другое название антисимметрии: черно-белая симметрия.

Зеркально-поворотная ось антисимметрии четвертого порядка в модели BNS проходит через атом кислорода в плоскости молекулы в направлении биссектрисы валентного угла, по направлению вектора дипольного момента молекулы. Перпендикулярно расположены две оси антисимметрии второго порядка, которые в модели BNS проходят в направлении биссектрис углов между разноименными зарядами. Поэтому молекула воды имеет расширенную симметрию $\bar{4}2m$. Как известно, обычная пространственная симметрия молекула воды $C_{2v} \equiv 2mm$.

Отсутствие плоскостей антисимметрии в нечетных циклах (тримеры, пентамеры и т.д.) [8] обусловлено особенностями структуры отдельной молекулы воды. В самом деле, в нечетных циклах предполагаемая плоскость антисимметрии неизбежно должна проходить через одну из молекул. Но это невозможно, так как молекула воды не обладает плоскостями антисимметрии. По этой же причине плоскости антисимметрии не могут совпадать с плоскостью цикла. В четных циклах [8], а также в полиэдрических кластерах плоскости антисимметрии проходят лишь через середины противоположных связей. Структурой молекулы объясняется и тот факт, что оси антисимметрии второго порядка в циклах проходят через вершины (молекулы) лишь при последовательном направлении внутренних Н-связей [8]. Другими словами, обе Н-связи данной молекулы внутри цикла направлены либо по часовой стрелке, либо против. Симметрия отдельной молекулы исключает также прохождение осей антисимметрии через вершины полиэдрических кластеров вдоль внешней нереализованной связи.

Возможные типы Н-связанных димеров также накладывают топологические ограничения на антисимметрию молекулярных водных систем. Конфигурации димеров, образующие зеркально-симметричные Н-связи, с указанием групп обычной и расширенной симметрии представлены на рис. 2. *транс*-Конфигурация димера образует сильную Н-связь в SWB модели



и является более симметричной. На рис. 2 плоскость обычной симметрии и ось антисимметрии второго порядка

Рис. 2. Молекула воды в модели BNS — слева; конфигурации водородно-связанных димеров, образующие зеркально-симметричные — в центре и центрально-симметричные Н-связи — справа

расположены вертикально, а плоскость антисимметрии проходит перпендикулярно Н-связи, через ее середину. *цис*-Конфигурация димера (слабая связь в SWB модели) обладает лишь осью антисимметрии, расположенной на рисунке вертикально. Поэтому плоскости антисимметрии в циклических и полиэдрических кластерах могут проходить лишь через середины *транс*-конфигураций димеров (сильных Н-связей). Кроме того, на поверхности полиэдров оси антисимметрии проходят лишь через два типа связей (см. рис. 2 *a, e*), которые также обладают этим типом симметрии.

Попутно рассмотрим симметрию димеров, образующих центрально-симметричные Н-связи. На рис. 2 справа изображены две такие конфигурации. Существует также третья конфигурация, которая является зеркальным отображением второй. В данном случае, наоборот, более симметрична слабая Н-связь с менее выгодным расположением эффективных зарядов (на рисунке сверху) [17]. Обобщенная группа симметрии наряду с осью $\underline{2}$ включает антиинверсию (следствие $\underline{2}$ и m). Вторая конфигурация обладает лишь осью антисимметрии $\underline{2}$. Оси антисимметрии обеих конфигураций на рисунке расположены горизонтально. Таким образом, все конфигурации димеров, образующих как зеркально-, так и центрально-симметричные Н-связи, являются антисимметричными.

Рассмотренные ограничения так или иначе связаны с правилами Бернала—Фаулера. Но существуют также ограничения, обусловленные лишь направлением Н-связей внутри циклических кластеров [8] без учета внешних связей. Отсутствие антисимметрии в конфигурациях 28 и 29 ([8], рис. 4) в гексагональном цикле вызвано тем, что и без учета внешних связей эти конфигурации также неантисимметричны.

ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение направления всех Н-связей (с учетом нереализованных) в регулярных системах эквивалентно изменению знаков всех четырех электрических зарядов в моделях молекул типа BNS, ST2 и TIP5P. Поэтому понятие антисимметрии применимо не только к регулярным водородно-связанным системам, но и к аморфному льду, и к жидкой воде. При этом энергетические отличия конфигураций-антиподов могут иметь существенно другие значения. Так, в полиэдрических кластерах энергетическая близость "антиконфигураций" в значительной степени обусловлена правилами Бернала—Фаулера, следствием которых, например, является равенство некоторых типов Н-связей (*c* и *d* на рис. 2) [4, 9, 10].

Комбинаторно-топологический подход в изучении свойств водных систем, основу которого составляют дискретные модели межмолекулярного взаимодействия [5, 6], непосредственно ведет к пониманию многоуровневого характера организации регулярных водных систем. Первый уровень организации определяется топологией сетки Н-связей. В этом случае все протонные конфигурации считаются энергетически эквивалентными, а энергия системы в целом определяется числом связей. Этому уровню описания регулярных водных систем с тетраэдрически координированными Н-связями соответствует понятие остаточной энтропии.

Следующий уровень организации водных систем связан с наличием энергетически неэквивалентных Н-связей, в том числе существенно неэквивалентных расширенных (эффективных) Н-связей в SWEB модели. Энергетическая обособленность конфигураций основного энергетического уровня, вычисленных с помощью дискретных моделей взаимодействия, в полиэдрических кластерах подтверждается различными расчетами [10]. В рамках дискретных моделей конфигурации-антиподы с противоположным направлением Н-связей имеют совершенно одинаковую энергию.

Небольшое, но заметное энергетическое отличие неантисимметричных пар конфигураций с противоположным направлением всех Н-связей [6, 10] определяет отдельный, более тонкий и совершенно неизученный уровень организации водных систем. Подчеркнем, что внутренняя структурная асимметрия водных систем, обусловленная приближенным характером антисимметрии водородного связывания, является кооперативным свойством. Отдельная молекула воды, характерные для протяженных систем водородно-связанные димеры, а также самые малые циклические ассоциаты [8] являются антисимметричными. Пары неэквивалентных конфигу-

раций-антиподов появляются лишь в пентагональном цикле, поэтому рассмотренная асимметрия является надмолекулярной (супрамолекулярной).

Комбинаторно-топологический подход, отражающий явную энергетическую неэквивалентность локальных молекулярных конфигураций, позволяет понять зависимость антисимметричной статистики от общей энергии связи кластеров. По сравнению с общим набором протонных конфигураций структурное разнообразие оптимизированных конфигураций существенно меньше, поскольку в них реализуются не все, а по возможности лишь энергетически наиболее выгодные локальные конфигурации. Уменьшение числа локальных конфигураций повышает вероятность появления элементов симметрии точно так же, как уменьшение числа цветов при раскраске ребер полиэдров повышает долю симметричных (и антисимметричных) раскрасок. Проведенный анализ относится как к энергетически наиболее выгодным, так и к наиболее невыгодным структурам, что вполне согласуется с выводами Уэлса о связи симметрии и энергетики молекулярных систем [19].

В циклических кластерах воды [8], а также в полиэдрах с квадратными и гексагональными гранями все наиболее стабильные конфигурации антисимметричны, т.е. асимметрия полностью отсутствует. Доля неэквивалентных пар конфигураций, связанных операцией антисимметрии, в полиэдрах напрямую зависит от числа пентагональных граней и размера кластеров (см. табл. 2). С переходом в энергетически более выгодное состояние увеличение доли антисимметричных конфигураций существенно уменьшает асимметрию водородного связывания, что может проявляться в изменении свойств водных систем [8].

Многоуровневая организация, допустимость локальной симметрии пятого порядка, а также существование внутренней асимметрии ставит воду в один ряд с биологическими системами, а наличие собственного диссимметризирующего фактора придает ей особую роль. Заметим, что некоторые формальные структурные признаки "биологичности" воды обнаруживаются уже в рамках простейшей дискретной SWB модели [17].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-32321).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McDonald S., Ojamäe L., Singer S.J. // J. Phys. Chem. – 1998. – **102**, N 17. – P. 2824 – 2832.
2. Singer S.J., Kuo J.L., Hirsch T.K. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2005. – **94**. – P. 135701 (1—4).
3. Lenz A., Ojamäe L. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – **7**. – P. 1905 – 1911.
4. Anick D.J. // J. Chem. Phys. – 2003. – **119**, N 23. – P. 12442 – 12456.
5. Киров М.В. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 1. – С. 98 – 106.
6. Киров М.В. // Там же. – 2005. – **46**, Прилож. – С. 186 – 192.
7. Kirov M.V. IVth Internat. Conf. on Gas Hydrates. – Yokohama, Japan, 19—23 May, 2002. – P. 649 – 654.
8. Киров М.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 1. – С. 83 – 88.
9. Киров М.В. // Там же. – 2006. – **47**, № 4. – С. 695 – 701.
10. Киров М.В. // Там же. – С. 702 – 708.
11. Киров М.В. // Там же. – 1994. – **35**, № 1. – С. 126 – 128.
12. Хаммермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. – М.: Мир, 1966.
13. Киров М.В. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 5. – С. 851 – 859.
14. Belair S.D., Francisco J.S. // Phys. Rev. A. – 2003. – **67**. – P. 063206 (1—6).
15. Stillinger F.H., Rahman A. // J. Chem. Phys. – 1974. – **60**, N 4. – P. 1545 – 1557.
16. Mahoney M.W., Jorgensen W.L. // Ibid. – 2000. – **112**. – P. 8910 – 8922.
17. Киров М.В. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 5. – С. 958 – 965.
18. Radhakrishnan T.P., Herndon W.C. // J. Phys. Chem. – 1991. – **95**. – P. 10609 – 10617.
19. Wales D.J. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **285**. – P. 330 – 336.