

УДК 54.12

**АНТИСИММЕТРИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ВОДНЫХ СИСТЕМ.
IV. МАЛЫЕ КЛАСТЕРЫ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ**

© 2008 М.В. Киров*

Институт криосферы Земли СО РАН, Тюмень

Статья поступила 7 февраля 2007 г.

С доработки — 31 января 2008 г.

Проведен анализ антисимметрии малых водных кластеров самых разных конфигураций с числом молекул от трех до пяти, которые являются стабильными по результатам *ab initio* расчетов. В качестве операции антисимметрии используется изменение направления всех водородных связей, включая направление внешних нереализованных Н-связей. Установлено, что большинство конфигураций малых кластеров антисимметричны. Остальные образуют пары конфигураций-антиподов с очень близким значением энергии.

Ключевые слова: вода, кластер, антисимметрия, супрамолекулярная асимметрия, *ab initio* расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих статьях этой серии рассмотрена антисимметрия регулярных кластеров и фрагментов протяженных водно-ледовых систем [1–3]. В качестве дополнительной операции антисимметрии мы используем изменение направления всех Н-связей, включая потенциально возможные внешние нереализованные Н-связи. Энергия льдоподобных систем с фиксированной топологией сетки Н-связей очень сильно варьируется при изменении положения атомов водорода (протонов) на связях [4–6]. Энергетические отличия между конфигурациями-антиподами много меньше этой вариации [3, 7, 8]. Именно это обстоятельство позволяет говорить о совершенно отдельном, более тонком уровне организации водно-ледовых систем, связанном с антисимметрией.

Приближенная оценка энергетической неэквивалентности конфигураций-антиподов получена нами ранее с помощью межмолекулярных потенциалов взаимодействия [3, 7, 8]. В то же время представляет интерес более точное значение этой величины. Кроме того, для более полного понимания роли приближенной антисимметрии и связанной с нею супрамолекулярной асимметрии водных систем необходимо иметь представление о степени энергетической неэквивалентности конфигураций-антиподов в кластерах произвольной формы. В настоящей статье для этих целей использованы результаты *ab initio* расчетов кластеров воды с числом молекул от трех до пяти [9].

ОБОБЩЕННАЯ СИММЕТРИЯ СТАБИЛЬНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

Перечислению топологически различных структур малых водородно-связанных кластеров воды посвящена статья [9]. *Ab initio* методом МО в базисе HF/6-31G* вычислены значения энергии стабильных конфигураций кластеров с числом молекул от трех до пяти, соответствующие всем возможным ориентированным графам. Исходный перечень возможных в этих кластерах конфигураций содержит 5, 22 и 161 ориентированных графов. Стабильными из них оказались соответственно лишь 3, 5 и 21 конфигураций.

* E-mail: kirov@ikz.ru

Отметим, что перечисленные этими авторами исходные графы учитывают направление лишь внутренних связей. С учетом направления внешних нереализованных Н-связей (ориентации молекул в целом) общее число протонных конфигураций существенно больше. Так, число изображенных в [9] циклических тримеров, тетрамеров и пентамеров равно 2, 4 и 4, тогда как с учетом ориентации молекул в целом их значительно больше: 3, 9 и 13 [1]. Тем не менее составленный этими авторами перечень стабильных конфигураций вполне может быть использован для получения общего представления о распространенности антисимметричных конфигураций и их относительной стабильности.

Водный тример. Для геометрической оптимизации по *ab initio* методу HF/6-31G* и выявления стабильных конфигураций малых кластеров воды Мияке и Аида [9] использовали стандартные программные пакеты HONDO [10] и Spartan [11]. На рис. 1 изображены исходные ориентированные графы и 3 соответствующие конфигурации, которые оказались стабильными по результатам расчетов этих авторов. Значения энергии приведены относительно самой стабильной конфигурации. Заранее отметим, что для всех кластеров с числом молекул от трех до пяти наиболее стабильными являются циклические гомодромные конфигурации, структура которых вполне согласуется с предсказаниями дискретных моделей межмолекулярного взаимодействия [7].

Наиболее стабильная циклическая конфигурация водного тримера является антисимметричной, как и все 3 циклические протонные конфигурации этого кластера [1]. Можно заметить, что две остальные конфигурации образуют пару конфигураций-антиподов с противоположным направлением всех Н-связей, включая возможные внешние нереализованные связи. Энергетическое отличие между антиподами составляет 1,24 % от их средней энергии (-9,71 ккал/моль), так как энергия наиболее стабильной конфигурации -17,10 ккал/моль. Здесь и далее *ab initio* значения глобальных энергетических минимумов водных кластеров взяты из Кембриджской кластерной базы данных (<http://www-wales.ch.cam.ac.uk/~wales/CCD/anantwatcl.html>) и соответствуют [12].

Водный тетрамер. На рис. 2 схематично показана структура пяти конфигураций водного тетрамера, которые являются стабильными по результатам *ab initio* расчетов [9]. Приведены также относительные значения энергий, полученные в ходе локальной геометрической оптимизации. Две стабильные циклические конфигурации являются антисимметричными, как и все циклические конфигурации этого кластера [1]. Конфигурацию 5 на рис. 2 также можно считать антисимметричной (см. далее).

Для получения конфигураций-антиподов удобно использовать упрощенные модели молекул типа BNS и ST2 [13], а также TIP5P [14] с четырьмя тетраэдрически расположенными эффективными зарядами. Для таких моделей приближенно можно считать (для потенциала BNS точно), что в конфигурации-антипode атомы водорода соответствуют не положительным, а, наоборот, отрицательным зарядам. Это соответствует зеркальному повороту S_4 вокруг оси, совпадающей с направлением дипольного момента молекулы. Именно поэтому группа антисимметрии молекулы воды $\bar{4}2m$ содержит зеркальную ось антисимметрии четвертого порядка [2].

Для анализа антисимметрии геометрически оптимизированных конфигураций произвольной формы необходимо отметить одну их особенность. Симметрия и антисимметрия таких

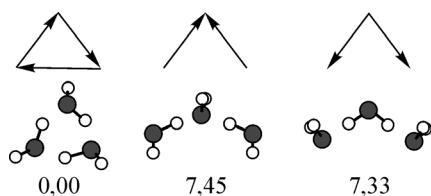


Рис. 1. Стабильные Н-связанные конфигурации тримера воды [9]. Внизу — энергия в ккал/моль



Рис. 2. Структура стабильных конфигураций тетрамера [9]

конфигураций зависит, в том числе, и от точной ориентации наименее связанных молекул. Направление внутренних реализованных Н-связей достаточно точно определяет ориентацию лишь молекул, имеющих не менее двух Н-связей. При этом молекула с двумя связями должна быть либо двойным донором, либо двойным акцептором протона. Тонкие геометрические особенности остаются за рамками нашего приближенного комбинаторно-топологического подхода. Для нерегулярных структур мы можем строго говорить лишь об антисимметрии каркаса связей (см. также следующий подраздел).

Конфигурации 3 и 4 явно образуют пары конфигураций-антиподов, даже с учетом геометрического расположения верхней молекулы [9]. Энергетическое отличие между ними составляет 1,43 % от их средней энергии ($-22,45$ ккал/моль), так как энергия наиболее стабильной конфигурации $-29,10$ ккал/моль [12].

Водный пентамер. По результатам расчетов [9] существует 21 стабильная конфигурация этого кластера, хотя этот вывод, по всей видимости, зависит от точности вычислений. Мы рассмотрим лишь 10 наиболее стабильных конфигураций, структура которых схематично показана на рис. 3. Отметим, что в действительности они не являются плоскими. Эти конфигурации упорядочены по значению энергии. Можно убедиться, что при учете направления лишь указанных на рисунке реализованных Н-связей антисимметричными являются конфигурации 1, 2, 3, 7, 8, 9 и 10. Наиболее стабильная конфигурация этого кластера хорошо изучена [15] и является приближенно антисимметричной при учете направления внешних нереализованных Н-связей (ориентаций молекул) [1].

В пяти конфигурациях (2, 4, 5, 6 и 10) лишь для одной из молекул ориентация не определяется однозначно направлением образующих ее связей. Однако ориентация этих менее связанных молекул в значительной степени определяется кулоновским взаимодействием с остальными молекулами, которое зависит от направления всех указанных на схеме Н-связей. Это обстоятельство способствует повышению согласованности ориентаций менее связанных молекул в конфигурациях-антиподах. Последнее замечание относится и к менее связанным молекулам других конфигураций.

По диаграммам на рис. 3 наличие антисимметрии проверяется довольно просто. Если изменение направления стрелок приводит к эквивалентной диаграмме, то конфигурация антисимметрична с учетом сделанных выше оговорок. Нетрудно проверить, что конфигурации 4 и 5 связаны антисимметрией. Энергетическое отличие между ними менее одного процента их средней энергии (-37 ккал/моль) [9], так как энергия наиболее стабильной конфигурации $-37,70$ ккал/моль [12].

Оставшаяся конфигурация 6 не является антисимметричной, даже судя по направлению внутренних Н-связей, и не имеет антипода среди изображенных десяти стабильных конфигураций. Среди остальных одиннадцати стабильных конфигураций (всего их 21) также нет ее антипода, хотя она представлена в общем перечне исследованных на устойчивость конфигураций [9]. Для доказательства того, что конфигурации 6 и 11 (следует за 6 в [9]) связаны антисимметрией, необходимо учесть, что в действительности они трехмерны. Геометрически вертикальная правая Н-связь скорее перпендикулярна плоскости, которой принадлежат расположенные слева три молекулы [9]. Поэтому топологическое преобразование плоских диаграмм такого рода, соответствующее перевороту правой вертикальной связи вместе со всеми примыкающими к ней связями, приводит к эквивалентной диаграмме. Именно при учете этого обстоятельства неантисимметричные стабильные и нестабильные конфигурации кластеров [9] разбиваются на пары конфигураций-антиподов.

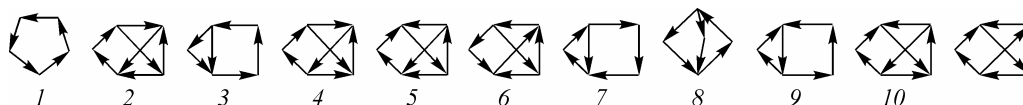


Рис. 3. Стабильные конфигурации пентамера [9]. Справа — антипод конфигурации 6

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведенный анализ обобщенной симметрии демонстрирует чрезвычайную распространенность антисимметричных структур среди стабильных конфигураций малых кластеров воды. Особенно важно, что антисимметричными являются все наиболее стабильные конфигурации, которые, по всей вероятности, чаще других реализуются в кластерах реального водяного пара. Антисимметрична и наиболее стабильная конфигурация димера [2]. Высокая доля антисимметричных конфигураций среди стабильных является следствием их повышенной обычной пространственной симметрии. Чрезвычайная распространенность симметричных структур среди наиболее (и наименее) оптимальных имеет свои причины [2, 16]. Антисимметрия напрямую зависит как от обычной симметрии конфигурации с учетом положения атомов водорода, так и просто от симметрии каркаса связей.

Связанные антисимметрией конфигурации-антиподы имеют очень близкие энергии. Исключение составляет конфигурация *b* на рис. 3, хотя другие примеры указывают на целесообразность дополнительной проверки стабильности конфигурации-антипода (см. рис. 3, справа). В рассмотренных кластерах энергетические отличия антиподов согласно *ab initio* расчетам несколько выше, чем в циклических структурах с приближенными аддитивными потенциалами [3], но все равно невелики. Разница энергий существенно меньше не только энергии связи кластеров. От общей вариации энергии она также составляет всего лишь 1,6, 2,6 и около 2,5 % соответственно. Причем в тетрамере вариация энергии определяется двумя циклическими конфигурациями с единой топологией сетки Н-связей.

Таким образом, энергетическая неэквивалентность конфигураций, связанных антисимметрией, действительно отражает существенно более тонкий, отдельный уровень организации водных систем. Понятие антисимметрии позволяет не учитывать несущественные отличия на определенном уровне анализа водных систем. В то же время неточность антисимметрии может являться движущей силой более тонких, еще не изученных процессов самоорганизации. Заметим, что внешне конфигурации-антиподы могут иметь разную структуру. Например, антиподами являются гомодромные конфигурации гексагонального цикла в конформации *кресло* при расположении всех внешних атомов водорода в одном случае в аксиальном, а в другом — в экваториальном направлениях.

В настоящей работе обсуждается разница энергий конфигураций-антиподов, полученная с помощью *ab initio* расчетов в приближении HF/6-31G*. Более точные вычисления могут дать другие значения. Поэтому вопрос о точной величине энергетической неэквивалентности остается открытым.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-03-32321а, № 08-03-00338а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киров М.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 1. – С. 83 – 88.
2. Киров М.В. // Там же. – С. 89 – 94.
3. Киров М.В. // Там же. – 2008. – **49**, № 4. – С. 678 – 683.
4. McDonald S., Ojamäe L., Singer S.J. // J. Phys. Chem. – 1998. – **102**, N 17. – P. 2824 – 2832.
5. Belair S.D., Francisco J.S. // Phys. Rev. A. – 2003. – **67**. – P. 063206 (1 – 6).
6. Lenz A., Ojamäe L. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – **7**. – P. 1905 – 1911.
7. Киров М.В. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, Приложение. – С. S184 – S190.
8. Киров М.В. // Там же. – 2006. – **47**, № 4. – С. 708 – 714.
9. Miyake T., Aida M. // Internet Electron. J. Mol. Des. – 2003. – **2**, N 1. – P. 24 – 32.
http://biochempress.com/Files/iejmd_2003_2_0024.pdf
10. Mac Spartan Pro. Wavefunction, Inc., Irvine, CA, 2000.
11. Dupuis M., Marquez A., Davidson E.R., HONDO 2001.
12. Maheshwary S., Patel N., Sathyamurthy N. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2001. – **105**. – P. 10525 – 10537.
13. Stillinger F.H., Rahman A. // J. Chem. Phys. – 1974. – **60**, N 4. – P. 1545 – 1557.
14. Mahoney M.W., Jorgensen W.L. // Ibid. – 2000. – **112**. – P. 8910 – 8922.
15. Xantheas S.S. // Chem. Phys. – 2000. – **258**. – P. 225 – 231.
16. Wales D.J. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **285**. – P. 330 – 336.