

УДК 54.12

**АНТИСИММЕТРИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ВОДНЫХ СИСТЕМ.
I. ПЛОСКИЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ**

© 2007 М.В. Киров*

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

Вычислены все топологически различные конфигурации плоских циклических кластеров воды с числом молекул от трех до шести. Анализ симметрии конфигураций выполнен с использованием дополнительной операции антисимметрии, изменяющей направление всех водородных связей. Сделан вывод о том, что понятие антисимметрии и наличие близких по свойствам, но неэквивалентных конфигураций-антиподов отражает новое фундаментальное свойство водных систем: внутреннюю молекулярную асимметрию.

Ключевые слова: антисимметрия, вода, кластер, остаточная энтропия, изоморфизм.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении двух последних столетий вода притягивает внимание огромного числа исследователей самых различных специальностей. Причиной является необычность свойств воды, ее широкое распространение и чрезвычайная важность для объектов живой и неживой природы. Несмотря на элементарность химического состава вода обладает довольно сложной структурой [1]. Характерной особенностью льда и других регулярных систем, состоящих из молекул воды, является остаточная энтропия [2]. Число конфигураций с фиксированным положением атомов кислорода и отличающихся лишь расположением атомов водорода (протонов) вдоль связей огромно и экспоненциально возрастает с ростом числа молекул. Конфигурации кластеров воды с различным расположением протонов вдоль Н-связей могут довольно сильно отличаться по энергии [3–8].

При исследовании структуры регулярных водных систем на основе дискретной модели сильных и слабых водородных связей использована новая операция симметрии, точнее антисимметрии, связанная с изменением направления всех водородных связей [9, 10]. В рамках приближенных дискретных моделей межмолекулярного взаимодействия [11, 12] введенная таким образом операция антисимметрии не изменяет энергию системы, хотя в действительности энергия и другие характеристики конфигураций, связанных операциями антисимметрии, несколько отличаются [12]. Поэтому антисимметрия молекулярных водных систем является приближенной. В этом ее существенное отличие от обычной симметрии, а также от магнитной симметрии, которая используется при описании антиферромагнитных структур.

Настоящая статья посвящена анализу обобщенной симметрии (антисимметрии) плоских водных циклов. Хотя многие из рассмотренных конфигураций кластеров в изолированном состоянии не являются стабильными, они представляют интерес для выявления статистических закономерностей, а также как фрагменты более сложных систем.

* E-mail: kirov@ikz.ru

ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ НЕИЗОМОРФНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

Остаточная энтропия протяженных трехмерных фрагментов гексагонального и кубического льдов, а также газогидратных каркасов определяется известной приближенной формулой Полинга [2]

$$S_3 = \frac{\ln(M)}{N} \approx \ln\left(\frac{3}{2}\right). \quad (1)$$

Здесь M — число конфигураций фрагмента, удовлетворяющих правилам Бернала—Фаулера; N — число молекул. Приближенные формулы, определяющие остаточную энтропию полиэдрических и циклических кластеров воды, которые можно рассматривать как двух- и одномерные системы, имеют вид [13, 14]

$$S_2 \approx \ln\left(\frac{3}{\sqrt{2}}\right), \quad (2)$$

$$S_1 \approx \ln(3), \quad (3)$$

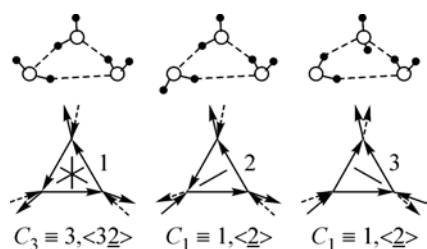
причем для циклических кластеров получена общая точная формула, определяющая полное число конфигураций, удовлетворяющих правилам Бернала—Фаулера [14]:

$$M = 3^N + 1. \quad (4)$$

Подчеркнем, что формула (4) определяет общее число всех протонных конфигураций, включая эквивалентные изоморфные структуры, многие из которых связаны друг с другом операциями пространственной симметрии. Несмотря на это формула (4) может рассматриваться как альтернатива формулам, определяющим точное число топологически различных конфигураций водных циклов.

Задачи перечисления возможных топологически различных структур обычно решают с применением циклического индекса группы и теории Пойа [15, 16]. Таким способом, например, было вычислено общее число бездефектных конфигураций для кластера в форме пентагонального додекаэдра [3]. Однако для детальных наноструктурных исследований представляет интерес не только число неизоморфных структур, но и сами топологически различные конфигурации. При этом на вопрос о полноте найденного класса структур можно дать ответ на основании формулы для общего числа конфигураций. Действительно, вычисление симметрии каждой известной конфигурации кластера воды не представляет принципиальных трудностей, а число эквивалентных (изоморфных) конфигураций для каждой отдельной структуры равно частному от деления порядка группы симметрии каркаса связей на порядок группы симметрии конфигурации. Таким образом, общее число всех конфигураций (включая изоморфные) дает возможность проверки полноты перечня найденных конфигураций.

На рис. 1 изображены три конфигурации циклического тримера. Стрелки показывают направление всех Н-связей, включая внешние нереализованные тетраэдрически координированные связи. Стрелки направлены от донора к акцептору атома водорода (протона). Каркас связей обладает симметрией D_{3h} . Порядок группы симметрии 12. Одна из конфигураций обладает симметрией C_3 . Для нее число эквивалентных изоморфных конфигураций равно $12/3 = 4$. Остальные конфигурации имеют по 12 изоморфных структур. Общее число конфигураций, определяющее остаточную энтропию, равно $4 + 12 + 12 = 28$ в полном соответствии с формулой (4). Следовательно, других конфигураций циклического тримера не существует и изображенный класс структур является полным.



Сами структуры могут быть получены различным способом. В настоящей статье конфигурации циклических кла-

Рис. 1. Топологически различные конфигурации циклического тримера воды.

Жирные сплошные стрелки соответствуют нереализованным связям расположенным выше плоскости цикла. Проходящие через центр сплошные линии — оси антисимметрии второго порядка

стеров были вычислены на основе специальной компьютерной программы. Для больших молекулярных систем, например для больших полиэдрических кластеров, особенно эффективны методы случайного поиска. В этом случае вычисленные заранее числа всех конфигураций, а также аналогичные (4) общие формулы могут придать алгоритмам случайного поиска характер точных методов, гарантируя полноту структурных классов.

КОНФИГУРАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

На рис. 1—4 изображены всевозможные конфигурации циклических кластеров с числом молекул от трех до шести. В первую очередь представлены гомодромные структуры с последовательной ориентацией Н-связей внутри циклов. Затем идут почти последовательно ориентированные циклы, в которых лишь одна связь направлена противоположно. В последнюю очередь изображены конфигурации с поочередной ориентацией внутренних Н-связей, если таковые имеются. При переходе от одной конфигурации к следующей отличия минимальны.

Под каждой конфигурацией указана ее симметрия в обозначениях Шенфлиса и в интернациональных обозначениях. Последние более удобны для описания групп антисимметрии или групп магнитной симметрии [17]. В угловых скобках указаны группы антисимметрии в интернациональных обозначениях. Черта под символом указывает на элемент антисимметрии. Так, $\underline{2}$ обозначает ось антисимметрии второго порядка, а \underline{m} — плоскость антисимметрии. Отметим, что операция изменения направления всех Н-связей (антиотожествление) коммутирует со всеми операциями обычной симметрии, порядок групп антисимметрии всегда четный, а число элементов антисимметрии в любой расширенной группе равно числу элементов обычной симметрии [17].

В первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что элементы антисимметрии представлены в значительно большей степени по сравнению с элементами обычной пространственной симметрии. Одной из причин является несимметричный, направленный характер Н-связей. Равенство элементов симметрии и антисимметрии в данном случае обеспечивает тождественное преобразование. Так, все три конфигурации циклического тримера имеют оси антисимметрии второго порядка $\underline{2}$. Число таких осей в первой конфигурации равно трем вследствие наличия оси симметрии C_3 . Антисимметричность означает, что изменение направления всех Н-связей, включая внешние нереализованные связи, дает конфигурацию, изоморфную исходной. Получаемая таким способом "антиконфигурация" связана с исходной конфигурацией операцией обычной пространственной симметрии. Для тримера такими операциями являются оси второго порядка, положение которых указано на рис. 1. Поскольку в данном случае конфигурации-антиподы представляют одну и ту же структуру, их энергии строго равны.

Топологически различные конфигурации циклического тетрамера изображены на рис. 2. Каркас возможных связей обладает симметрией D_{4h} , порядок этой группы симметрии равен 16. Учитывая симметрию каждой конфигурации (см. предыдущий раздел), нетрудно убедиться, что общее число конфигураций равно $4+16+8+4+16+16+8+8+2 = 82$ в полном соответствии с формулой (4). Следовательно, представленный на рис. 2 структурный класс также является полным и других конфигураций циклического тетрамера не существует. Все возможные конфигурации циклических кластеров были вычислены с помощью специальной программы. В результате последовательного перебора эта программа генерировала конфигурации, удовлетворяющие правилам Бернала—Фаулера и отбирала неизоморфные структуры. Кроме того, про-

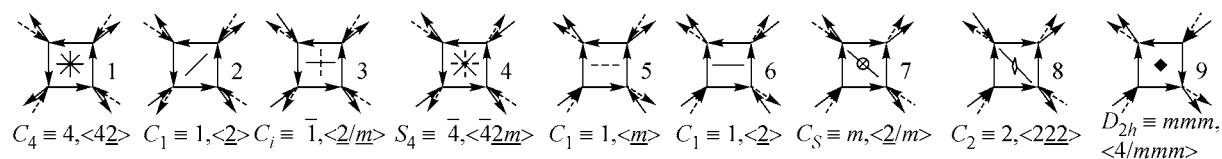


Рис. 2. Конфигурации циклического тетрамера воды.

Сплошные и пунктирные линии — оси и плоскости антисимметрии соответственно. Символы \oplus , \diamond и \diamond показывают центр антиинверсии, а также вертикальные оси антисимметрии второго и четвертого порядков

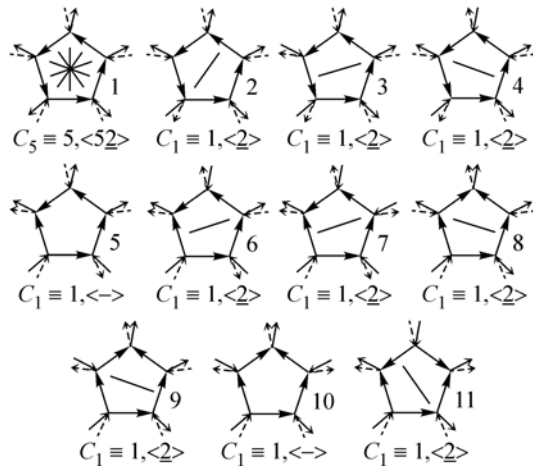


Рис. 3. Конфигурации циклического пентамера

грамма для каждой конфигурации определяла совокупность всех элементов симметрии и антисимметрии. Группы антисимметрии были установлены с помощью таблицы групп магнитной симметрии [17]. Из рис. 2 можно заметить, что, как и в тримере, все без исключения конфигурации квадратного цикла обладают элементами антисимметрии, т.е. антисимметричны.

Неантисимметричные конфигурации появляются лишь в пентагональном цикле. На рис. 3 изображены 11 конфигураций, из которых две не имеют элементов антисимметрии. Изменение направления всех Н-связей (включая внешние связи) в каждой из двух неантисимметричных конфигураций дает новую структуру, т.е., на самом деле топологически различных конфигураций 13. Все изображенные конфигурации, за исключением первой, не обладают элементами обычной симметрии. Число эквивалентных изоморфных структур для каждой из них равно порядку группы симметрии каркаса связей, т.е. 20. Число эквивалентных структур для первой конфигурации равно $20/5 = 4$. Поэтому общее число всех конфигураций равно $1 \cdot 4 + 10 \cdot 20 = 244$ в полном соответствии с формулой (4). Следовательно, на рис. 3 представлен весь класс циклических пентамеров.

Отметим, что симметрия пятого порядка не является кристаллографической и обычно не включается в общий перечень точечных групп обычной и обобщенной симметрии [17]. Однако пентагональные кластеры воды обладают лишь осями антисимметрии второго порядка (см. рис. 3). Поэтому определение их групп антисимметрии не представляет трудностей.

На рис. 4 изображены 32 конфигурации гексагонального кластера, из которых 7 не являются антисимметричными и представляют пары конфигураций-антиподов. В изображениях этих кластеров отсутствуют проходящие через центр внутренние линии (оси и плоскости антисимметрии). Общее число топологически различных гексагональных циклов равно 39. Каркас воз-

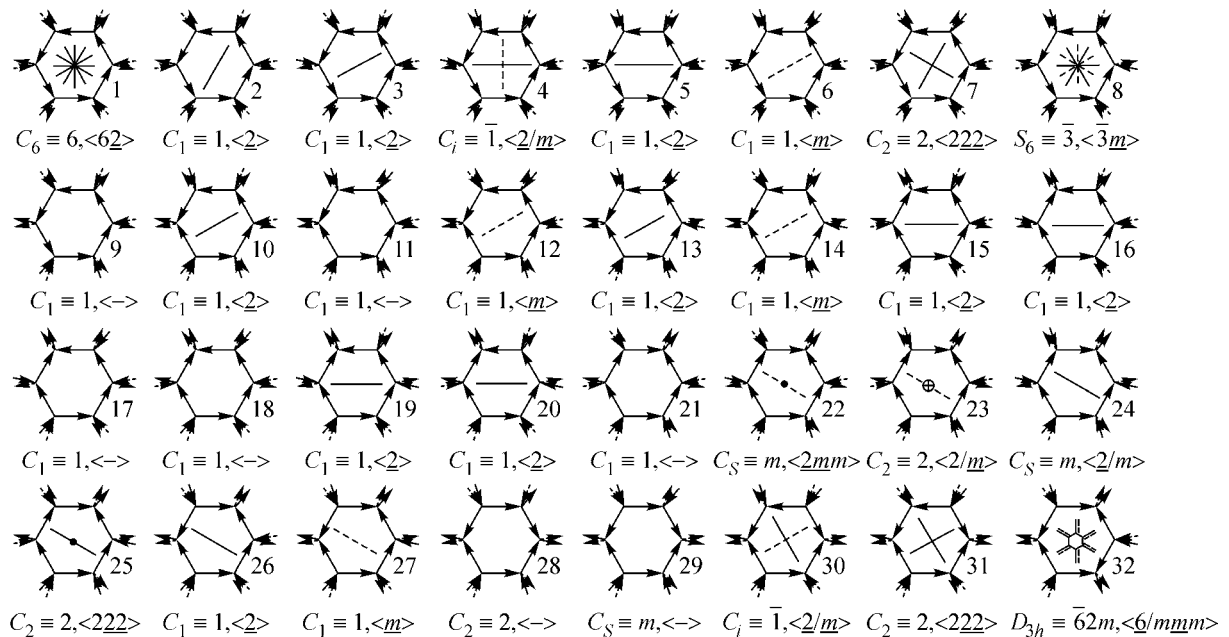


Рис. 4. Конфигурации гексагонального кластера воды

возможных связей гексагонального фрагмента обладает симметрией D_{6h} . Порядок этой группы симметрии равен 24. Суммируя количество всех эквивалентных структур для каждой из 39 конфигураций, можно убедиться в том, что общее число конфигураций Бернала—Фаулера в гексагональном кластере равно 730. Это число также соответствует формуле (4). Большинство гексагональных конфигураций либо являются антисимметричными, либо не обладают никакой симметрией. Исключение составляют две соседние конфигурации гексагонального кластера (последний ряд). Обладая симметрией C_2 и C_5 , они не являются антисимметричными.

Было установлено, что общее число топологически различных конфигураций в циклическом гептагоне (семиугольнике) с учетом антисимметрии равно 53. Из них 26 конфигураций не являются антисимметричными. На самом деле число топологически различных конфигураций гептагонального кластера равно 79. Аналогично пентагональному циклу всего лишь одна конфигурация этого кластера обладает осью симметрии C_7 . Все остальные конфигурации не-симметричны; 27 конфигураций содержат ось антисимметрии второго порядка.

АНТИСИММЕТРИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ

Представляет интерес анализ зависимости между стабильностью кластеров воды и их антисимметрией. Наиболее стабильные конфигурации циклических кластеров хорошо известны. Это последовательно ориентированные (гомодромные) циклы [18, 19]. В пентагональном и гексагональном циклах наиболее стабильны конфигурации 4 и 8 соответственно (см. рис. 3 и 4), которые являются антисимметричными. Приблизительно оценивая энергию стабилизации неантисимметричных конфигураций с помощью дискретных моделей межмолекулярного взаимодействия [11, 12], можно заключить, что они отнюдь не принадлежат к числу более стабильных.

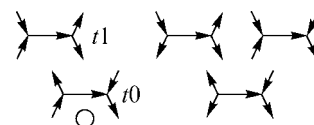
В рамках приближенной модели сильных и слабых связей [11] энергия оценивается по числу сильных связей, соответствующих *транс*-конформациям Н-связанных димеров (рис. 5). Тип каждой Н-связи (сильная или слабая) определяется направлением ближайших связей и остается неизменным при смене направления всех связей, т.е. энергии конфигураций-антиподов одинаковы. Две пары пентагональных конфигураций, не являющихся антисимметричными (5 и 10), имеют, соответственно, две и одну сильную связь. Наиболее стабильная конфигурация 4 содержит максимальное число сильных связей: 4. В гексагональном кластере 7 неантисимметричных пар конфигураций 9, 11, 17, 18, 21, 28 и 29 (см. рис. 4) имеют 2, 3, 1, 1, 1, 2 и 2 сильных Н-связей соответственно при максимальном их числе 6 (8 и 32).

С учетом взаимодействия вторых соседей в циклических кластерах наиболее сильные Н-связи (сильные эффективные связи) по-прежнему соответствуют *транс*-конформациям. Хотя в этом случае t_0 -связь является энергетически более выгодной лишь в одном (t_0^*) из двух случаев ее расположения в цикле [12] (см. рис. 5). Обе неантисимметричные конфигурации пентагонального цикла имеют по одной сильной эффективной Н-связи (t_1 и t_0^*). Число сильных эффективных связей в перечисленных выше неантисимметричных конфигурациях гексагонального цикла — 1, 2, 1, 1, 1, 0, 0 соответственно при максимальном их числе 6 (8). Таким образом, действительно, все неантисимметричные конфигурации плоских циклов явно не являются наиболее стабильными.

ОБСУЖДЕНИЕ

Исчерпывающая классификация протонных конфигураций водных кластеров имеет важное самостоятельное значение для наноструктурных исследований, так как каждая из конфигураций может обладать уникальными свойствами. Существующие полные теоретико-графовые классификации циклических и других малых кластеров воды [18, 20] учитывают направление лишь внутренних, реализованных Н-связей. С учетом направления нереализованных внешних

Рис. 5. Сильные (t_0 , t_1) и слабые (остальные) Н-связи. Кружок указывает положение цикла для более прочного варианта Н-связи t_0^* при учете взаимодействия вторых соседей [12]



связей (ориентаций молекул в целом) число различных конфигураций значительно больше. Понятие антисимметрии позволяет существенно упростить их классификацию.

Для компьютерного дизайна и теоретического анализа важное значение имеет схожесть свойств конфигураций с противоположным направлением всех связей. Однако различие свойств не являющихся антисимметричными конфигураций-антиподов также имеет важнейшее принципиальное значение. Можно предположить, что неточный приближенный характер антисимметрии определяет особый тип упорядоченности водных систем, а также является первопричиной возникновения (и сохранения) гомохиральности биополимеров и молекулярной асимметрии живых систем [21, 22]. Подчеркнем, что энергетически неэквивалентные конфигурации-антиподы появляются именно в пентагональном цикле, симметрия которого наиболее свойственна биологическим системам [23] и который, кроме того, является характерным структурным элементом жидкой воды.

Наличие близких по свойствам, но неэквивалентных пар конфигураций-антиподов увеличивает структурную приспособляемость водных систем и специфичность их взаимодействия с другими системами. Анализ соотношения между антисимметрией и стабильностью показывает, что эти свойства циклических кластеров заметно ухудшаются в ходе структурной энергетической релаксации, т. е. при переходе к наиболее стабильным конфигурациям.

Антисимметрии водных систем посвящена также сопутствующая статья [24]. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-32321).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеоздат, 1975.
2. Pauling L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1935. – **57**. – P. 2680 – 2684.
3. McDonald S., Ojamäe L., Singer S.J. // J. Phys. Chem. – 1998. – **102**, N 17. – P. 2824 – 2832.
4. Kuo J.-L., Ciobanu C.V., Ojamäe L. et al. // J. Chem. Phys. – 2003. – **118**, N 8. – P. 3583 – 3588.
5. Anick D.J. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2002. – **587**. – P. 87 – 96.
6. Anick D.J. // Ibid. – 2002. – **587**. – P. 97 – 110.
7. Anick D.J. // J. Chem. Phys. – 2003. – **119**, N 23. – P. 12442 – 12456.
8. Belair S.D., Francisco J.S. // Phys. Rev. A. – 2003. – **67**. – P. 063206 (1—6).
9. Киров М.В. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 5. – С. 958 – 965.
10. Киров М.В. // Там же. – 2002. – **43**, № 5. – С. 851 – 859.
11. Киров М.В. // Там же. – 1996. – **37**, № 1. – С. 98 – 106.
12. Киров М.В. // Там же. – 2005. – **46**, Прилож. – С. 186 – 192.
13. Киров М.В. // Там же. – 1993. – **34**, № 4. – С. 77 – 82.
14. Киров М.В. // Там же. – 1996. – **37**, № 1. – С. 107 – 115.
15. Химические приложения топологии и теории графов. / Под ред. Р. Кинга. – М.: Мир, 1987.
16. Применение теории графов в химии. / Под ред. Н.С. Зефирова и С.И. Кучанова. – Новосибирск: Наука, 1988.
17. Хаммермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. – М.: Мир, 1966.
18. Radhakrishnan T.P., Herndon W.C. // J. Phys. Chem. – 1991. – **95**. – P. 10609 – 10617.
19. Xantheas S.S. // Chem. Phys. – 2000. – **258**. – P. 225 – 231.
20. Miyake T., Aida M. // Chem. Phys. Lett. – 2002. – **363**. – P. 106 – 110.
21. Кизель В.А. Физические причины диссимметрии живых систем. – М.: Наука, 1985.
22. Аветисов В.А., Гольданский В.И. // Усп. физ. наук. – 1996. – **166**, № 8. – С. 873 – 891.
23. Bernal J.D. // Nature. – 1960. – **185**. – С. 68 – 70.
24. Киров М.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 1. – С. 89 – 94.