

УДК 54.12

**АНТИСИММЕТРИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ВОДНЫХ СИСТЕМ.
III. КОНФОРМАЦИИ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ЦИКЛОВ**

© 2008 М.В. Киров*

*Институт криосферы Земли СО РАН, Тюмень**Статья поступила 7 февраля 2007 г.**С доработки — 31 января 2008 г.*

Изучена антисимметрия протонных конфигураций гексагональных водных циклов различных конформаций. В качестве дополнительной операции симметрии используется изменение направления всех водородных связей. Энергии циклических конфигураций вычислены с помощью потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Для различных конформаций циклов проведен сравнительный анализ соотношения антисимметрии и энергии.

Ключевые слова: вода, антисимметрия, асимметрия, водородные связи, конформация, изоморфизм.

ВВЕДЕНИЕ

Многие нерешенные вопросы современной физической химии и смежных наук связаны с недостаточной изученностью свойств жидкой воды [1]. Для изучения структуры водных систем методом компьютерного моделирования может представлять интерес детальная классификация основных структурных фрагментов. Характерными фрагментами сетки водородных связей в жидкой воде являются циклы с числом молекул от четырех до шести. Эти циклы имеют различную конформацию и, кроме того, различаются расположением атомов водорода (протонов) на связях, т.е. ориентацией молекул.

Нами предложена классификация плоских циклических конфигураций, которая наряду с направлением связей внутри водородно-связанных циклов учитывает направление внешних нереализованных связей [2]. Анализ симметрии плоских конфигураций выполнен с учетом дополнительной операции обобщенной симметрии (антисимметрии), изменяющей направление всех водородных связей. Пары конфигураций-антиподов с противоположным направлением связей очень близки по энергии и абсолютной величине суммарного дипольного момента. При перечислении всех возможных конфигураций антиподы могут быть представлены одной конфигурацией. В то же время энергетическая неэквивалентность конфигураций-антиподов может представлять интерес для изучения процессов молекулярной самоорганизации в водных системах.

В настоящей статье представлена классификация протонных конфигураций гексагональных циклов в конформациях *кресло*, *лодка (ванна)* и *твист*. Для каждого фрагмента с помощью потенциалов межмолекулярного взаимодействия TIP4P [3] и TIP5P [4] вычислены распределения протонных конфигураций по энергии.

ПРОТОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ

Ранее установлено, что число различных конфигураций плоского гексагонального цикла равно 39, из которых 25 антисимметричны [2]. Из 13 конфигураций пентагонального цикла 9 конфигураций антисимметричны, а в квадратном и треугольном циклах антисимметричны аб-

* E-mail: kirov@ikz.ru

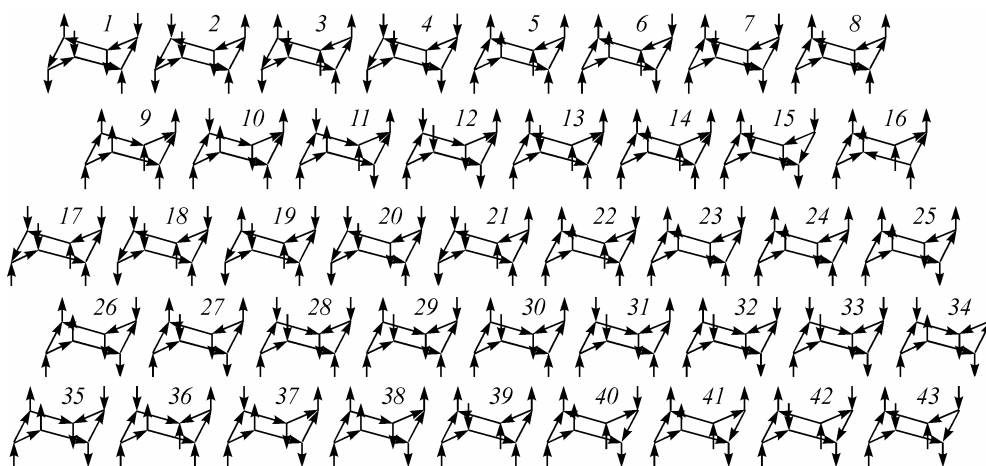


Рис. 1. Топологически различные конфигурации гексагонального цикла в конформации *кресло*. Конфигурации 1—16 антисимметричны

солютно все конфигурации. Гексагональные циклы в конформациях *кресло*, *лодка* и *твист* наряду с плоскими циклами также являются характерными фрагментами водно-ледовых систем.

Конформация *кресло*. Топологически различные конфигурации гексагонального цикла в конформации *кресло* (рис. 1) были вычислены и построены с помощью специальной компьютерной программы. Для любого гексагонального цикла общее число всех бездефектных конфигураций, включая изоморфные между собой, равно $3^6 + 1 = 730$ [2]. Каркас Н-связей имеет симметрию D_{3d} , порядок группы симметрии — 12. Приблизительно число различных протонных конфигураций можно оценить, разделив общее число конфигураций на порядок группы, т.е. $730/12 \approx 61$. В действительности, из-за наличия симметричных конфигураций, это число равно 70. Лишь 16 конфигураций (см. рис. 1, *сверху*) антисимметричны, остальные образуют 27 пар обычных конфигураций, связанных антисимметрией. На рисунке изображены лишь вертикальные (аксиальные) внешние Н-связи. Направление остальных внешних связей (экваториальных) определяется правилами Бернала—Фаулера: число входящих и выходящих связей для каждой молекулы равно двум.

Пары конфигураций-антиподов с противоположным направлением всех Н-связей очень близки по свойствам, но все же неодинаковы. Антисимметрия позволяет существенно сократить графическое представление возможных конфигураций. Так, с учетом антисимметрии различных конфигураций 43 (см. рис. 1). И антисимметричные, и обычные конфигурации упорядочены нами по степени последовательной ориентированности внутренних Н-связей. Сначала изображены последовательно ориентированные (гомодромные) циклы, затем с одной связью в противоположном направлении и т.д.

Полноту полученного структурного класса можно проверить по общему числу всех конфигураций. Для этого достаточно проанализировать симметрию конфигураций [2]. Среди антисимметричных имеется всего 4 конфигурации, симметричные в обычном смысле: 4, 9, 12 и 16 с симметрией C_3 (3), C_s (2), C_s (2) и C_{3v} (6) соответственно. С скобок указан порядок групп симметрии. Общее число всех эквивалентных структур для каждой конфигурации можно найти, разделив порядок группы симметрии каркаса (12) на порядок группы симметрии конфигурации. Общее число всех антисимметричных структур равно $1 \cdot 4 + 2 \cdot 6 + 1 \cdot 2 + 12 \cdot 12 = 162$. Среди обычных (неантисимметричных) имеется 6 симметричных конфигураций: 17 (S_6), 21 и 43 ($J \equiv S_2$) и 38, 41 и 42 (C_s). Общее число обычных конфигураций $2 \cdot ((1 \cdot 2 + 2 \cdot 6 + 3 \cdot 6) + 21 \cdot 12) = 568$. Множитель 2 соответствует тому, что каждая из обычных конфигураций на рис. 1 представляет пару конфигураций-антиподов. Суммарное значение $162 + 568 = 730$ (см. выше) доказывает полноту вычисленного класса протонных конфигураций. При этом учтен тот факт, что все изображенные на рис. 1 конфигурации различны.

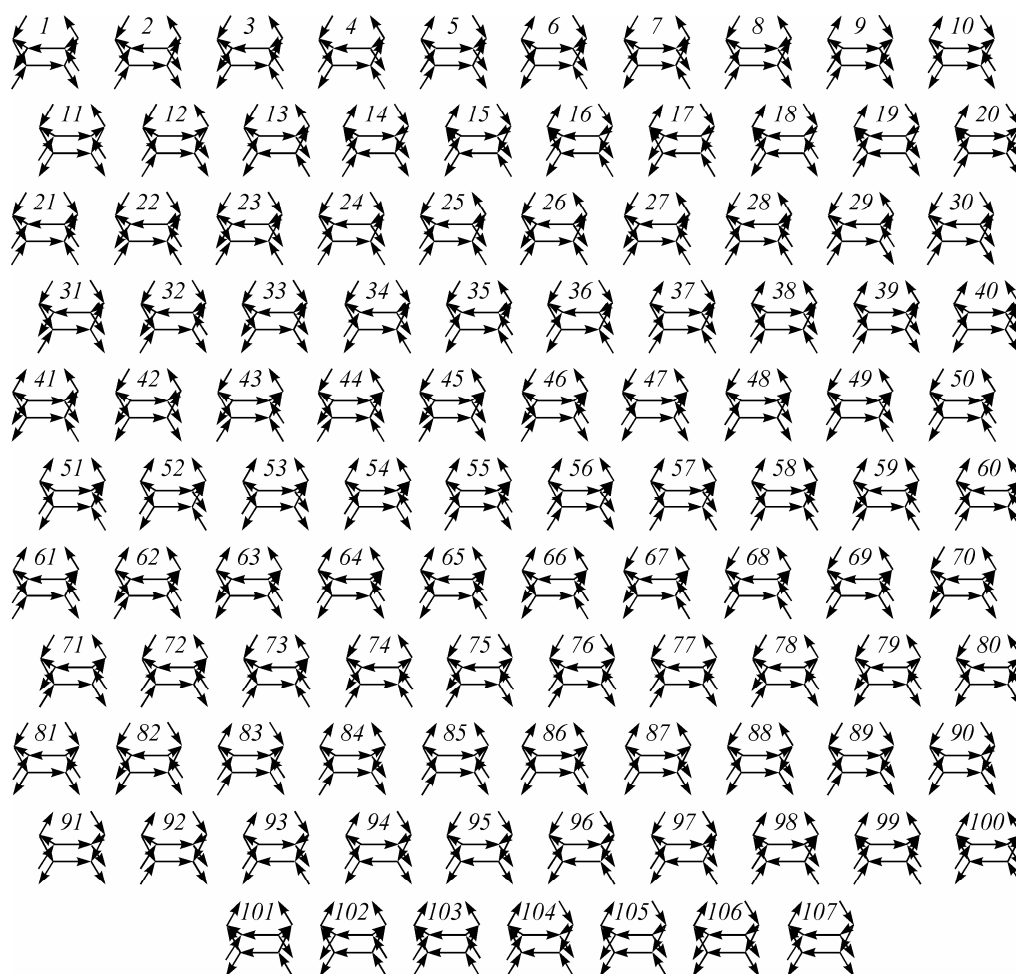


Рис. 2. Конфигурации гексагонального цикла в конформации лодка. Верхние (1—20) — антисимметричные

Рассмотрим теперь обобщенную симметрию антисимметричных конфигураций. Из 16 антисимметричных конфигураций 11 (1—3, 5—8, 10, 13—15), не симметричные в обычном смысле, имеют оси антисимметрии, проходящие через середины противоположных Н-связей, т.е. их симметрия $C_1 \equiv 1, \langle \underline{2} \rangle$. Наряду с обозначениями Шенфлиса мы снова используем интернациональные обозначения. Они более удобны для обозначения групп антисимметрии или групп магнитной симметрии [5], которые указаны в скобках. Конфигурация 11 имеет симметрию $C_1 \equiv 1, \langle \bar{2} \rangle$, т.е. является инверсно-антисимметричной. Оставшиеся четыре конфигурации 4, 9, 12 и 16 имеют следующую симметрию: $C_3 \equiv 3, \langle \underline{32} \rangle$ (4), $C_s \equiv m, \langle \underline{2/m} \rangle$ (9 и 12), $C_{3v} \equiv 3m, \langle \bar{6}m\bar{2} \rangle$ (16).

Конформация лодка. В этом случае каркас связей имеет симметрию C_{2v} . Порядок группы 4. Приближенная оценка числа различных конфигураций (см. предыдущий раздел) дает $730/4 \approx 183$. Из-за наличия симметричных конфигураций точное число различных конфигураций равно 194, из которых лишь 20 антисимметричны (рис. 2, *вверху*). С учетом антисимметрии число различных конфигураций 107. Наряду с антисимметричными имеется 87 пар обычных конфигураций (см. рис. 2).

Три антисимметричные (17, 19 и 20) и три обычные конфигурации (102, 103 и 106) имеют вертикальную плоскость симметрии. Кроме того, семь обычных конфигураций (21, 32, 33, 36, 97, 99 и 100) имеют вертикальные оси C_2 . Общее число конфигураций равно $(3 \cdot 2 + 17 \cdot 4) +$

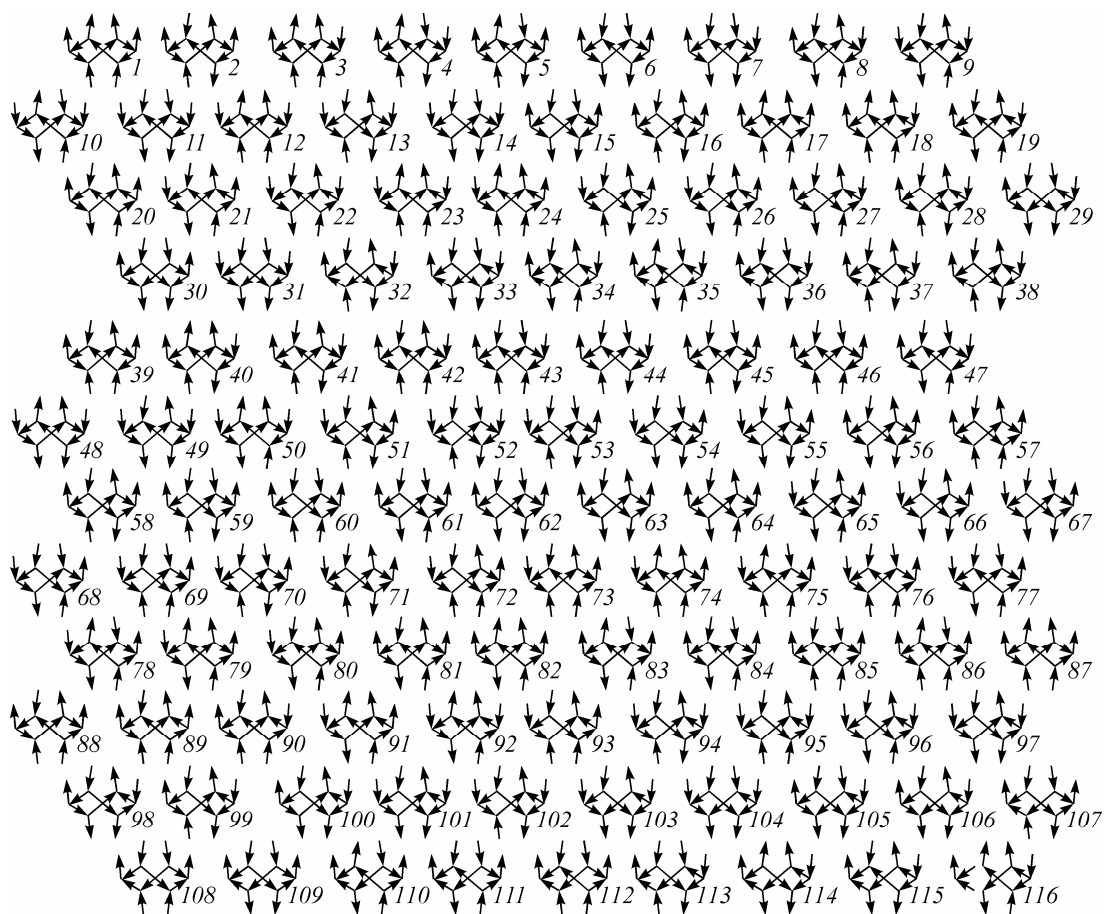


Рис. 3. Конфигурации гексагонального цикла в *twist*-конформации. Вверху — антисимметричные

$+ 2 \cdot (7 \cdot 2 + 3 \cdot 2 + 77 \cdot 4) = 730$. Поэтому изображенный класс гексагональных конфигураций в конформации *лодка* также является полным.

Из 20 антисимметричных 12 конфигураций (1—8 и 13—16) имеют вертикально расположенные плоскости антисимметрии, их симметрия $C_1 \equiv 1, \langle m \rangle$. Пять конфигураций (9—12 и 18) имеют вертикальные оси антисимметрии, их симметрия $C_1 \equiv 1, \langle 2 \rangle$. Три оставшиеся более симметричные конфигурации (17, 19 и 20), рассмотренные выше, имеют симметрию $C_s \equiv m, \langle 2mm \rangle$.

***twist*-Конформация.** Каркас связей имеет симметрию D_2 . Порядок группы 4. Точное число различных протонных конфигураций, как и в конформации *лодка*, равно 194. Однако антисимметричных конфигураций значительно больше — 38, следовательно, больше и число различных конфигураций с учетом антисимметрии — 116 (рис. 3). Наряду с антисимметричными имеется 78 пар обычных конфигураций. Подчеркнем, что приводимая нами статистика, как и рис. 3, одинаково относится к обоим зеркальным антиподам хиральной *twist*-формы.

Девять антисимметричных (1, 6, 11, 12, 30, 31, 35, 37, 38) и семь обычных конфигураций (46, 48, 108—110, 112, 114) имеют оси C_2 (вертикальные или горизонтальные). Общее число протонных конфигураций равно $(9 \cdot 2 + 29 \cdot 4) + 2 \cdot (7 \cdot 2 + 71 \cdot 4) = 730$. Поэтому изображенный класс гексагональных конфигураций в *twist*-конформации также является полным.

Обладающие обычной симметрией девять указанных выше антисимметричных конфигураций наряду с осями C_2 имеют по две перпендикулярные к ним оси антисимметрии, поэтому симметрия конфигураций $C_2 \equiv 2, \langle 222 \rangle$. Все остальные антисимметричные конфигурации имеют по одной оси 2. При этом лишь в конфигурациях 25—28 и 34 эти оси расположены вертикально.

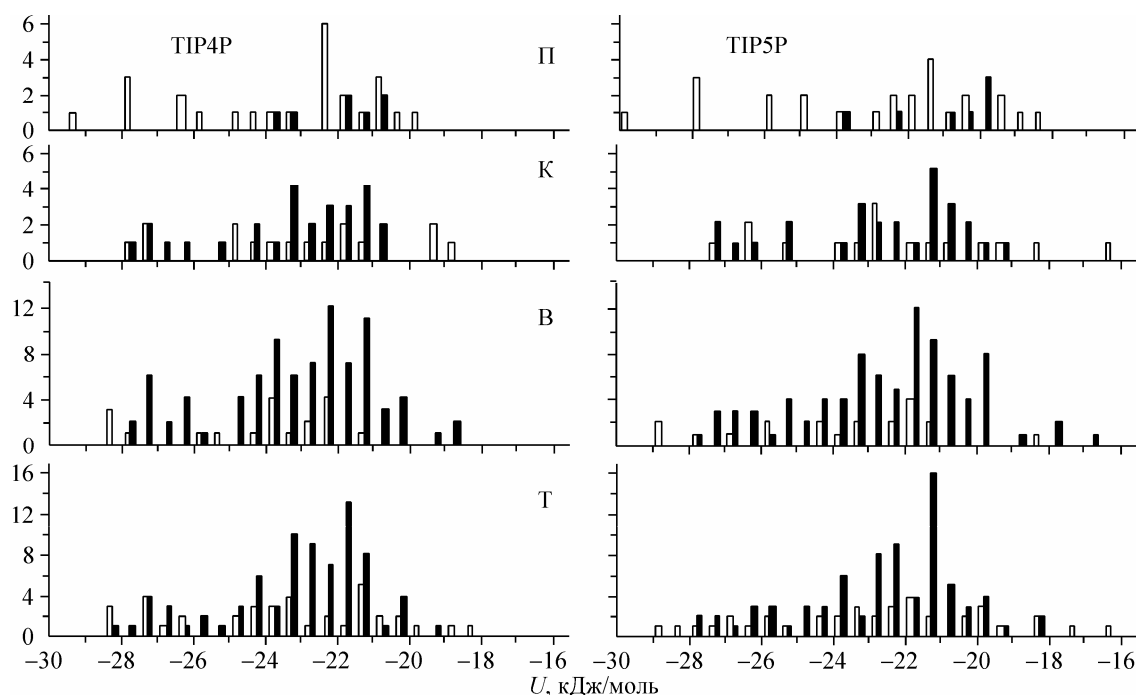


Рис. 4. Распределение антисимметричных (белый цвет) и обычных (черный) протонных конфигураций по энергии в гексагональных фрагментах различных конформаций (Π — плоская, К — *кресло*, В — *ванна* и Т — *твист*)

ЭНЕРГИЯ КОНФИГУРАЦИЙ

На рис. 4 показаны распределения протонных конфигураций по энергии для различных гексагональных фрагментов. Используются потенциалы межмолекулярного взаимодействия TIP4P и TIP5P [3, 4] с плоским и тетраэдрическим расположением электрических зарядов соответственно. Вычисленные значения энергии соответствуют идеализированным конфигурациям циклов со строго тетраэдрической координированностью Н-связей и одинаковым расстоянием между атомами кислорода — 2,75 Å. Хотя большинство рассмотренных конфигураций не являются стабильными в изолированном состоянии, все они существуют в протяженных регулярных и нерегулярных системах как внутри этих систем, так и на границе с другими системами.

На рис. 4 для каждой пары обычных конфигураций, связанных антисимметрией, учтено значение энергии лишь для одного из антиподов. Энергетические отличия между антиподами очень малы. По результатам расчетов с потенциалом TIP4P средние квадратические отклонения в каждой из конформаций не превосходят 0,2 кДж/моль, т.е. 0,8 % от средних значений энергий связи фрагментов и около 1,5 % от общей вариации энергии за счет различного расположения протонов. Для потенциала TIP5P со строго тетраэдрическим распределением эффективных электрических зарядов эти отличия еще меньше (порядка 0,3 % от средней энергии) и обусловлены неодинаковостью расстояний от атома кислорода до разноименных эффективных зарядов [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего отметим, что результаты расчетов с потенциалами межмолекулярного взаимодействия для плоских циклов полностью согласуются с выводами на основе приближенных дискретных моделей взаимодействия [2]. Действительно, в этом случае все наиболее стабильные конфигурации антисимметричны (см. рис. 4). Наиболее стабильная конфигурация (крайний левый столбец диаграммы-распределения) является таковой и в рамках дискретных моделей взаимодействия. Это конфигурация 8 (2, на рис. 4) с симметрией S_6 . По энергии она даже превосходит конфигурации всех остальных конформаций. Значительное отклонение плоского фрагмента от тетраэдричности в этой конфигурации компенсируется согласованностью стабиль-

лизирующих вкладов от взаимодействия между ближайшими Н-связанными молекулами и отдаленными [7]. Семь наиболее стабильных конфигураций этого фрагмента являются последовательно ориентированными. Все они принадлежат к числу самых стабильных и в рамках более точной дискретной модели [2].

Несмотря на некоторые отличия, распределения, полученные с помощью двух принципиально различных потенциалов с плоским (TIP4P) и тетраэдрическим (TIP5P) расположением эффективных зарядов, очень похожи (см. рис. 4). На рисунке легко видеть существенное отличие в структурной организации плоского гексагонального цикла от гексагональных циклов других конформаций. Лишь в плоских циклах все более или менее стабильные конфигурации антисимметричны. Это относится и к плоскому пентагональному, и тем более к квадратному и треугольному циклам. В последних все конфигурации антисимметричны [2]. В других конформациях гексагональных циклов антисимметричные и обычные конфигурации охватывают приблизительно один и тот же энергетический диапазон.

Отметим, что именно высокая симметрия каркаса связей в плоском фрагменте существенно ограничивает число различных протонных конфигураций: приблизительно 730/24 (см. выше). Кроме того, большое число элементов обычной симметрии повышает вероятность появления дополнительных элементов антисимметрии. В свою очередь высокая доля антисимметричных конфигураций еще более снижает число различных протонных конфигураций, так как антиподы антисимметричных структур абсолютно эквивалентны.

Расчеты с потенциалами TIP4P и TIP5P показывают, что энергетика гексагональных фрагментов определяется главным образом не геометрической структурой каркаса, а конкретным расположением протонов на Н-связях и ориентацией всех молекул. Общие вариации энергии для каждой из конформаций очень значительны и составляют около половины от среднего значения энергии. Для более полного понимания свойств водных систем, на наш взгляд, необходим переход на новый уровень представления структуры, учитывающий не только геометрию и топологию сетки Н-связей, но и направление связей. Новую информацию о структуре и структурных изменениях в жидкой воде, а также в других водных системах может дать распределение циклических фрагментов по типам протонных конфигураций (см. рис. 1—3).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Отв. ред. А.М. Кутепов.* – М.: Наука, 2003.
2. *Киров М.В.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 1. – С. 83 – 88.
3. *Jorgensen W.L., Chandross J., Madura J.D. et al.* // J. Chem. Phys. – 1983. – **79**. – P. 926 – 935.
4. *Mahoney M.W., Jorgensen W.L.* // Ibid. – 2000. – **112**. – P. 8910 – 8922.
5. *Хаммермеш М.* Теория групп и ее применение к физическим проблемам. – М.: Мир, 1966.
6. *Киров М.В.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 1. – С. 89 – 94.
7. *Киров М.В.* // Там же. – 2006. – **47**, № 4. – С. 708 – 714.