ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ТЮМЕНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Гудковских Сергей Владимирович

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ И УПРУГИХ СВОЙСТВ ГАЗОГИДРАТНЫХ КАРКАСОВ И ЛЬДА С УЧЕТОМ ПРОТОННОГО БЕСПОРЯДКА

02.00.04 – «Физическая химия»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Киров Михаил Вениаминович

Тюмень 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11

1.1. Структура льда и газовых гидратов. Протонный беспорядок 11

1.2. Неэквивалентность протонных конфигураций 17

1.3. Комбинаторно-топологические методы структурного анализа 20

1.4. Антисимметрия поворота водородных связей 25

1.5. Методы компьютерного моделирования 27

1.6. Методы расчета упругих свойств 38

К постановке задачи исследования 46

ГЛАВА 2. ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ 51

2.1. Фактор-графы газогидратных каркасов 51

2.2. Применеие фактор-графов в исследовании газогидратных каркасов 58

2.3. Перечисление протонных конфигураций с помощью метода трансфер-матрицы 61

2.4. Компьютерные программы построения конфигураций газовых гидратов ... 65

Выводы ко второй главе 66

ГЛАВА 3. ЭНЕРГЕТИКА ПРОТОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ГАЗОГИДРАТНЫХ КАРКАСОВ 68

3.1. Комбинированный метод моделируемого отжига 68

3.2. Согласованность различных потенциалов в оценке энергетики протонных конфигураций 72

3.3. Геометрические и топологические факторы стабильности газогидратных структур 80

Выводы к третьей главе 88
ГЛАВА 4. УПРУГИЕ СВОЙСТВА ГАЗОГИДРАТНЫХ КАРКАСОВ И ЛЬДА С УЧЕТОМ ПРОТОННОГО БЕСПОРЯДКА 90
4.1. Вклад упругой энергии в энергию стабилизации протонных конфигураций 90
4.2. Роль упругой энергии решетки при переходе лед Ih → лед XI 91
4.3. Упругие свойства протонных конфигураций. Изотропное приближение 94
4.4. Упругие свойства протонных конфигураций с учетом анизотропии 96
Выводы к четвертой главе 109
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Несмотря на то, что химический состав воды и льда довольно прост, в исследовании структуры и свойств этих веществ остается еще много нерешенных вопросов. Во льду и в газовых гидратах число различных молекулярных конфигураций, отличающихся лишь расположением атомов водорода (протонов) на водородных (Н-) связях, экспоненциально возрастает с увеличением размера образца [1, 2, 3]. Огромное число неэквивалентных протонных конфигураций создают значительные вычислительные трудности для теоретического анализа и для квантово-химических расчетных методов. Решение этих проблем напрямую связано с пониманием особенностей межмолекулярных взаимодействий. Однако экспериментально невозможно даже установить самую энергетически выгодную протонно-упорядоченную фазу чистого гексагонального льда Ih из-за его перехода при низкой температуре в состояние протонного стекла, а результаты теоретических предсказаний зачастую не согласуются между собой.

При теоретическом изучении свойств сложных систем эффективными часто оказываются подходы, объединяющие возможности математических моделей и методов различного уровня точности. В некоторых случаях, в частности для водных полиэдров в форме полостей газовых гидратов, очень полезны упрощенные дискретные модели, которые учитывают особенности доминирующего кулоновского взаимодействия между ближайшими, вторыми и третьими соседями по сетке Н-связей. При моделировании бесконечных систем заряженных частиц или дипольных молекул принципиальным является учет дальнодействующего характера кулоновского взаимодействия. Вторая особенность моделирования бесконечных молекулярных систем заключается в необходимости учета упругих свойств. При оценке энергий различных протонных конфигураций льда в рамках упрощенных подходов эта вторая особенность часто игнорируется, что приводит к большим расхождениям с более точными результатами ab initio методов.

Разработка упрощенных физических моделей, отражающих различие свойств

протонных конфигураций, наряду с разработкой новых потенциалов межмолекулярного взаимодействия представляют несомненный интерес для получения общего представления о свойствах огромного множества конфигураций, обусловленным протонным беспорядком. Для понимания вариации свойств льда и газовых гидратов за счет протонного беспорядка большое значение имеют также приближенные методы комбинаторной структурной оптимизации. Приближенные подходы часто оказываются полезными при поиске самых стабильных протонных конфигураций и при интерпретации результатов, получаемых с помощью высокоточных квантово-химических методов. Исследование свойств газовых гидратов и льда с учетом многообразия и неэквивалентности протонных конфигураций, отличающихся ориентацией молекул в сетке Н-связей, может представлять интерес для понимания многих природных и технологических процессов [4].

Степень разработанности темы. Исследованию свойств газовых гидратов и льда с помощью методов компьютерного моделирования посвящено большое число публикаций. Однако важнейшей проблемой при проведении молекулярных исследований остается протонный беспорядок. В первую очередь это касается газовых гидратов, элементарные ячейки которых содержат довольно большое число молекул. В настоящее время чаще всего проводится сравнение энергий протонных конфигураций в минимальных ячейках гексагонального льда Ih. Но даже результаты этих исследований остаются во многом противоречивыми. Имеются также значительные трудности в интерпретации результатов высокоточных ab initio расчетов.

Целью диссертационной работы является исследование структуры, стабильности и упругих свойств газогидратных каркасов и льда, учитывая многообразие и различие свойств протонных конфигураций. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Разработать теоретико-графовый метод построения и перечисления протонных конфигураций наиболее распространенных газогидратных каркасов на базе идей топологической кристаллографии, позволяющей свести структуру

бесконечной периодической системы к конечному фактор-графу, сохраняющему топологию связывания исходной системы.

2. Разработать метод глобальной оптимизации структуры протонной подсистемы газогидратных каркасов, совмещающий локальную оптимизацию в области минимумов потенциальной энергии и быстрый переход от одного минимума к другому путем сдвига протонов вдоль замкнутых водородно-связанных циклов.

3. Используя качественно различные потенциалы межмолекулярного взаимодействия SPC/E, TIP4P, TIP5P, TIP 3f и AMOEBA оценить вариацию энергии стабилизации газогидратных каркасов за счет протонного беспорядка, а также степень согласованности этих потенциалов в оценке энергий протонных конфигураций.

4. Для различных газогидратных структур провести сравнение двух конкурирующих факторов стабильности: геометрического фактора, учитывающего степень тетраэдричности сетки водородных связей, и топологического фактора, учитывающего число энергетически наиболее выгодных типов водородно-связанных пар молекул.

5. В ходе компьютерного моделирования различных протонных конфигураций газогидратных каркасов и льда Ih с фиксированными параметрами элементарной ячейки оценить вклад упругой энергии в энергию стабилизации.

Научная новизна работы.

Впервые получены фактор-графы газогидратных каркасов КС-I, КС-II и ГС-III, позволяющие обойти комбинаторную задачу согласования направления Н-связей вблизи противоположных границ элементарной ячейки. Фактор-графы использованы для перечисления всех протонных конфигураций в элементарных ячейках, для дискретной структурной оптимизации и для построения пространственных конфигураций каркасов. На базе метода моделируемого отжига разработан оригинальный метод глобальной оптимизации структуры протонной подсистемы льда и газогидратных каркасов, учитывающий ячеечный характер протонного беспорядка во льду и газогидратных каркасах. Для пяти качественно

различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия впервые установлена высокая степень корреляции энергий стабилизации протонных конфигураций, получены оценки вариации энергии стабилизации за счет протонного беспорядка. Впервые проведен сравнительный анализ двух конкурирующих факторов стабильности газогидратных каркасов: геометрического, отражающего степень тетраэдричности сетки Н-связей, и топологического, учитывающего число энергетически более выгодных типов водородно-связанных пар молекул. Обнаружены чрезвычайно стабильные протонные конфигурации газогидратных структур с большим отклонением от тетраэдрической координации связей. Для газогидратных каркасов и гексагонального льда определен вклад упругой энергии в энергию стабилизации протонных конфигураций при фиксированных параметрах кристаллической решетки.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанные алгоритмы построения и оптимизации протонных конфигураций, а также имеющие государственную регистрацию компьютерные программы могут быть использованы для изучения влияния протонного беспорядка на самые различные свойства газогидратных каркасов и гексагонального льда. Большое значение может иметь вывод о том, что самые стабильные протонные конфигурации газогидратных структур часто образуются в системах с большим отклонением от тетраэдрической геометрии и, в частности, при полном отсутствии пентагональных граней. Доказательство энергетической выгодности льда XI за счет уникальных упругих свойств соответствующей протонной конфигурации показывает применимость упрощенных модельных потенциалов к описанию энергетических отличий между протонными конфигурациями протяженных льдоподобных систем.

Методология работы. В диссертационной работе в качестве основного метода исследования использован метод компьютерного моделирования с использованием пакета Tinker. Для описания межмолекулярных взаимодействий во льду и газогидратных каркасах используются пять качественно различных потенциалов: SPC/E, TIP4P, TIP5P, TIP3f и AMOEBA. Последний из перечисленных потенциалов является наиболее точным, он учитывает внутренние

степени свободы молекул и неаддитивность взаимодействия. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия используются для локальной и глобальной структурной оптимизации молекулярных конфигураций газогидратных каркасов и льда, а также для расчета упругих характеристик этих систем. Для построения и перечисления протонных конфигураций используются теоретико-графовые методы, а для обработки результатов компьютерного моделирования широко применяются методы статистического анализа.

На защиту выносятся:

1. Топологические модели структуры бесконечных газогидратных каркасов КС-I и ГС-III в виде конечных ориентированных фактор-графов, а также результаты расчета общего числа бездефектных протонных конфигураций в элементарных ячейках каркасов.

2. Комбинированный метод моделируемого отжига, предназначенный для глобальной оптимизации структуры протонной подсистемы газогидратных каркасов и совмещающий в себе точное вычисление энергий локальных минимумов потенциальной энергии с быстрым переходом от одного минимума к другому.

3. Оценки вариации энергии стабилизации газогидратных каркасов на множестве всех протонных конфигураций для пяти качественно различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия SPC\E, TIP4P, TIP5P, TIP3f и AMOEBA, а также оценка энергетических различий между конфигурациями-антиподами, отличающихся противоположным направлением всех водородных связей.

4. Результаты сравнительного исследования геометрического и топологического факторов стабильности газогидратных каркасов и кластеров воды в форме газогидратных полостей. Первый фактор учитывает степень отклонения сеток водородных связей от тетраэдрической геометрии, второй – число энергетически наиболее выгодных типов водородно-связанных пар молекул.

5. Результаты компьютерного моделирования упругих свойств газогидратных каркасов КС-I, КС-II, ГС-III и гексагонального льда Ih с учетом

протонного беспорядка.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность представленных результатов обусловлена применением современных методов молекулярного моделирования, а также сопоставлением с известными литературными, в том числе экспериментальными, данными. Точность решения перечислительных структурных задач подтверждается использованием различных расчетных методов.

Личный вклад автора. Вклад соискателя в диссертационную работу заключался в разработке алгоритмов и компьютерных программ на языке C# для построения и перечисления протонных конфигураций льда и газогидратных каркасов; в планировании вычислительных экспериментов с применением пакетов молекулярного моделирования Tinker и LAMMPS; в статистической обработке и анализе результатов компьютерного моделирования. Интерпретация полученных результатов, подготовка материалов статей и тезисов проводилась совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная конференция «Арктика, Субарктика: мозаичность, контрастность, вариативность криосферы», Тюмень, 2015 г.; Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Научная и производственная деятельность – средство формирования среды обитания человечества», Тюмень, 2017 г.; XIX Всероссийская конференция молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям, Кемерово, 2018г.; IV Всероссийская студенческая научно-практическая конференция «Химия: достижения и перспективы», Ростов-на-Дону, 2019г.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 15-03-04274.

Публикации по теме диссертации.

По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых международных изданиях, индексируемых в системе Web of Science, и тезисы 4

докладов на российских и международных научных конференциях. Кроме того, получено два свидетельства о государственной регистрации компьютерных программ.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в следующих пунктах: п.1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»; п.2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»; п.4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия».

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 127 страницах, включает в себя 38 рисунков и 9 таблиц. Список литературы состоит из 141 наименования.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Структура льда и газовых гидратов. Протонный беспорядок

Впервые молекулярная структура льда была установлена вскоре после появления рентгеноструктурного анализа [5]. На Рис. 1а изображена структура обычного гексагонального льда (lh) (ось С перпендикулярна плоскости рисунка). Кристаллическая решетка льда Ih имеет пространственную группу симметрии $P6_3/mmc$. Молекулы воды во льду образуют между собой водородные (Н-) связи при помощи атомов водорода. Сетка Н-связей имеет тетраэдральное направление, то есть каждая молекула воды образует Н-связь с четырьмя соседними молекулами воды. Угол между Н-связями приблизительно равен 109.5^0.

В настоящее время обнаружено 18 различных кристаллических модификаций льда, а так же метастабильный кубический лед Ic. Все 18 кристаллических фаз льда стабильны при определенных значениях температуры и давления. Помимо кристаллических фаз льда существует твердое аморфное состояние льда, которое также является метастабильным [6]. Некоторые характеристики кристаллических модификаций льда перечислены в Табл. 1 [6, 7].

Из таблицы 1 видно, что большинство фаз льда образуется при очень большом давлении, и имеют очень высокую плотность. Интересно отметить, что лед XVI [8] является наименее плотной модификацией льда, и одновременно с тем, топологически эквивалентен пустой структуре газового гидрата КС-II (рис. 1в).

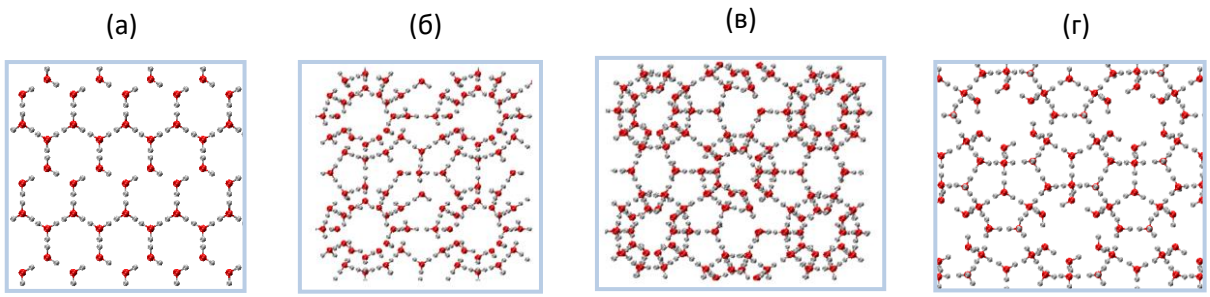

Рис. 1. Структура льда Ih (а) и каркасов газовых гидратов КС-I (б), КС-II (в) и ГС-III (г).

Таблица 1

Протонно-упорядоченные и протонно-неупорядоченные фазы льда.

Фаза льда (протонно-упорядоченная модификация)	Плотность, г*см$^{-3}$	Расположение протонов	Симметрия кристалла
Лед Ih (Лед XI)	0,92	Неупорядоченное	Гексагональная
Лед Ic	0,93	Неупорядоченное	Кубическая
Лед II	1,17	Упорядоченное	Ромбоэдрическая
Лед III (Лед IX)	1,14	Неупорядоченное	Тетрагональная
Лед IV	1,27	Неупорядоченное	Ромбоэдрическая
Лед V (Лед XIII)	1,23	Неупорядоченное	Моноклинная
Лед VI	1,31	Неупорядоченное	Тетрагональная
Лед VII (Лед VIII)	1,50	Неупорядоченное	Кубическая
Лед VIII	1,46	Упорядоченное	Тетрагональная
Лед IX	1,16	Упорядоченное	Тетрагональная
Лед X	2,51	Симметричное	Кубическая
Лед XI	0,92	Упорядоченное	Орторомбическая
Лед XII (Лед XIV)	1,29	Неупорядоченное	Тетрагональная
Лед XIII	1,23	Упорядоченное	Моноклинная
Лед XIV	1,29	В основном упорядоченное	Орторомбическая
Лед XV	1,30	Упорядоченное	Псевдо-орторомбическая
Лед XVI	0,81	Неупорядоченное	Кубическая
Лед XVII	0.85	Неупорядоченное	Гексагональная
Лед XVIII	3	“Жидкость”	Кубическая

Кубический лед (Ic) – метастабильная фаза льда, которая наблюдается в верхних слоях атмосферы. Структуру кубического льда первым установил Г. Кёниг [9]. Атомы кислорода в кубическом льде образуют алмазоподобную решетку. С другой стороны, кубический лед по своей структуре очень близок к гексагональному льду, т.к. в обеих фазах сетки Н-связей являются 4-х координированными, т.е. каждая молекула связана с четырьмя ближайшими молекулами. При этом льды Ih и Ic имеют практически одинаковые значения плотности. Лишь обычный гексагональный лед Ih и кубический лед Ic встречаются в природе на Земле. Хотя все образцы льда Ic,

Таблица 2

Характеристики газогидратных каркасов КС-I, КС-II и ГС-III.

Название	Формула элементарной ячейки	Символ пространственной группы	Параметры элементарной ячейки, Å
Кубическая структура 1 (КС-I)	6T 2D 46H_2O	$Pm\bar{3}n$	a = 12.0
Кубическая структура 2 (КС-II)	8H 16D 136H_2O	$Fd\bar{3}m$	a = 17.1
Гексагональная структура 3 (ГС-III)	E 2D’ 3D 34H_2O	$P6/mmm$	a = 12.3 c = 10.2

обнаруженные до сих пор, не имеют полностью кубической кристаллической структуры, а представляют собой скорее неупорядоченные слоистые формы льда, как гексагональной, так и кубической структуры. При этом чистый лед Ic можно получить в лабораторных условиях [10].

Лед XVIII представляет собой так называемый “суперионный лед”, очень плотную модификацию льда [11]. Его структура сильно отличается от структуры других известных льдов. В структуре льда XVIII молекулы воды распадаются, атомы кислорода образуют плотную кубическую решетку, а атомы водорода находятся по существу в жидкоподобном состоянии [11].

Наиболее распространенные структуры газогидратных каркасов (рис. 1б-г) и кристаллических фаз льда имеют много схожих структурных черт. Все они образуют 4-х координированную сетку Н-связей. Отличительной особенностью структуры газовых гидратов от структуры льда является наличие пустот (полостей), внутри которых может находиться природный газ [12].

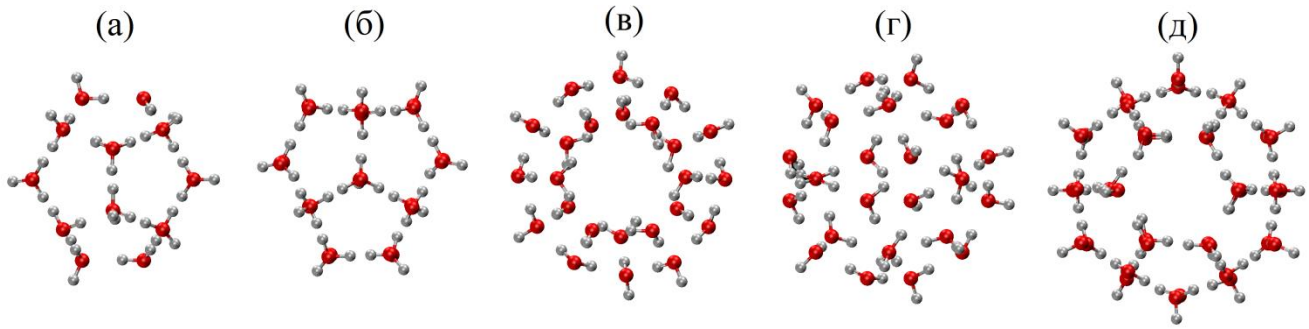

Рис 2. Структура полостей газовых гидратов КС-I, КС-II и ГС-III. (а) Полость D - 5^{12}; (б) полость D’ - $4^3 5^6 6^3$; (в) полость T - $5^{12}6^2$; (г) полость H - $5^{12}6^4$; (д) полость E - $5^{12}6^8$.

Газовые гидраты различаются по размеру и форме этих полостей (рис. 2), а также по типу симметрии кристаллической решетки, образованной атомами кислорода. Самыми распространёнными газовыми гидратами (рис. 1б-г) являются гидраты кубической структуры 1 (КС-I), кубической структуры 2 (КС-II) и гексагональной структуры 3 (ГС-III). Кристаллическая решетка газового гидрата КС-I имеет пространственную группу симметрии $Pm\bar{3}n$, газового гидрата КС-II – $Fd\bar{3}m$, газового гидрата ГС-III – $P6/mmm$. Сравнительные характеристики этих структур даны в табл. 2 [13].

Газовый гидрат КС-I (рис. 1б) имеет кубическую симметрию. Элементарная ячейка КС-I состоит из 46 молекул воды. Каркас этого газового гидрата образован полостями двух типов (рис. 2а, в): малая полость D и большая полость Т. Малая D полость (рис. 2а) состоит из 20 молекул воды, в то время как Т (рис. 2в) полость состоит из 24 молекул воды. Газовый гидрат КС-II (рис. 1в) так же имеет кубическую симметрию. Элементарная ячейка газового гидрата КС-II состоит из 136 молекул воды. Газовый гидрат КС-II так же имеет два типа полостей в своей структуре (рис. 2а, г) – D и H полости. Так же как и в газовом гидрате КС-I, D полость состоит из 20 молекул. Большая H полость (рис. 2г) состоит из 28 молекул воды. Газовый гидрат ГС-III (рис 1г) имеет гексагональную симметрию. Элементарная ячейка этого каркаса состоит из 34 молекул воды. Газовый гидрат ГС-III имеет три типа полостей (рис 2а, б, д): две малые D и D’ полости, а так же большая E полость. Малые D и D` полости (рис 2а, б) состоят из 20 молекул воды и отличаются между собой формой самой полости (рис 2а, б). Большая E полость (рис 2д) состоит из 36 молекул воды.

Лед и газовые гидраты являются кристаллом только лишь по расположению атомов кислорода. Основная особенность структуры льда и газовых гидратов заключается в том, что атомы водорода находятся в неупорядоченном состоянии, ближе либо к одному, либо к другому соседнему атому кислорода [3]. Такое состояние называется ориентационным беспорядком, который так же еще называют протонным, поскольку на Н-связях между атомами кислорода находится фактически только лишь ядро атома водорода, состоящее из одного протона. Даже

при температурах, близких к абсолютному нулю, полного упорядочивания структуры не происходит.

Для неупорядоченных по протонам фаз льда понятие элементарной ячейки является условным. В строгом понимании этого термина элементарной ячейки не существует. Элементарная ячейка существует только по расположению атомов кислорода. В компьютерном моделировании элементарная ячейка выбирается условно. Часто элементарной считается ячейка моделирования, на которую накладываются периодические граничные условия. Либо ячейка моделирования включает в себя несколько условных элементарных ячеек.

Форма молекулы воды очень хорошо согласуется с тетраэдрической координацией межмолекулярных связей. При этом существуют определенные ограничения на взаимное расположение атомов водорода. Эти ограничения были сформулированы Дж. Берналом и Р. Фаулером в 1933 году [14] и называются правилами льда Бернала и Фаулера:

1. Каждый атом кислорода образует молекулу воды с двумя атомами водорода.

2. На каждой Н-связи находится только один атом водорода.

Первое правило определяет, что молекулы воды будут сохраняться в кристаллическом состоянии, второе правило исключает энергетически очень невыгодные взаимные расположения молекул в кристаллической структуре. Первое время правила Бернала и Фаулера были лишь предположением, так как непосредственное экспериментальное определение положения протонов во льду было выполнено значительно позже [15].

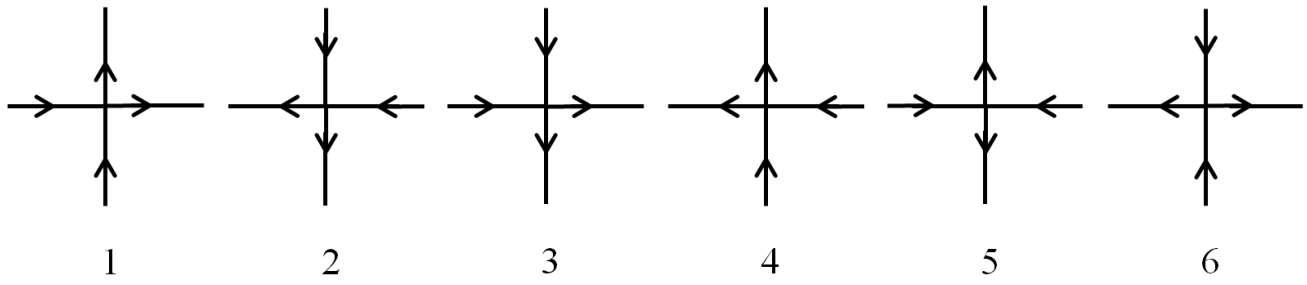

Рис. 3. Варианты направления связей в шести-вершинной модели льда.

При фиксированном направлении четырех ближайших молекулярных связей существует всего шесть возможных конфигураций, подчиняющихся правилам Бернала-Фаулера (рис. 3). Для решения задач построения и перечисления всех возможных ориентационных (протонных) конфигураций, удобно задавать направление Н-связи стрелками (рис. 3). Все модели льда, построенные с помощью этих шести конфигураций, известны как шести-вершинные модели. Наиболее простой шести-вершинной моделью является модель плоского льда (рис 3).

Мерой протонного беспорядка является остаточная энтропия. В экспериментальной работе Джиока и Эшли 1933 года [16] была обнаружена очень большая энтропия льда при низкой температуре. По словам Либа [17] остаточная энтропия это “Постоянная энтропия значительно ниже точки замерзания, намного большей, чем вызванная какими-либо мыслимыми колебаниями решетки”. Остаточная энтропия определяется числом возможных вариантов расположения атомов водорода на Н-связях. Всего число возможных конфигураций льда для N молекул (игнорируя первое правило Бернала-Фаулера) составляет 2^{2N}, поскольку число Н-связей вдвое больше числа атомов водорода. Однако, по первому правилу Бернала-Фаулера (см. рис. 3), существует только 6 возможных положений водородов на Н-связях из 16. На основании этих соображений, в 1935 году Л. Полингом [18] была получена приближенная оценка числа возможных протонных конфигураций М в большом образце льда, состоящем из N молекул:

$$M = 2^{2N}\left(\frac{6}{16}\right)^{N} = \left(\frac{3}{2}\right)^{N} \qquad (1)$$

Из формулы (1) было вычислено значение остаточной энтропии $S_0 = ln(3/2) = 0{,}4055$ (в безразмерной форме). Полученная величина довольно точно совпала с экспериментальной величиной остаточной энтропии льда вблизи 0 K [19].

Делались многочисленные попытки уточнить формулу Полинга (1). Вычисление точного числа возможных протонных конфигураций во льду

оказалось очень сложной задачей. Ф. Стиллинджер и А. Ди-Марцио [20] показали, что точное значение остаточной энтропии для реальной трехмерной модели льда Ih отличается от приближенной оценки Полинга менее чем на 1%.

В 1966 году Дж. Нэйгл использовал идеи Ди-Марцио и Стиллинджера и получил очень точную оценку остаточной энтропии льда Ih: $ln(1{,}50685)$ [21]. Тем не менее, даже наилучшее полученное приближение лишь незначительно отличается от оценки, полученной Полингом: $ln(1{,}5)$.

В работе Э. Либа [17] получено точное число возможных протонных конфигураций для плоской модели “квадратного льда” на основе шести-вершинной модели: $M = \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{3}{2}N}$. Для этой модели точное значения остаточной энтропии равно: $S_L = (3/2) * ln(4/3) = 0{,}4315$. Однако обобщить метод Либа на трехмерные решетки не удается. Тем не менее, наличие точного решения позволяет говорить об адекватности различных статистических подходов, с помощью которых решаются подобные задачи.

Лед и другие льдоподобные системы принадлежат к числу неупорядоченных коррелированных систем, для которых не применимы методы обычной кристаллографии [22]. Вырождение основного состояния в таких фрустрированных системах приводит к появлению очень похожих необычных физических свойств таких, как экстремальные восприимчивости, низкоэнергетические возбуждения, коллективные или эмерджентные состояния [23].

1.2. Неэквивалентность протонных конфигураций

Большой вклад в изучении энергетики льда был внесен Бьеррумом в 1951-1952 годы [24, 25]. Им были обнаружены кристаллографические дефекты льда, которые называются дефектами Бьеррума и которые во многом объясняют электрические свойства льда. Бьеррумом были введены понятия L и D дефектов. В обычном состоянии на Н-связи находится только один протон. Н-связь с дефектом Бьеррума имеет либо 2 протона (D дефект), либо ни одного протона (L дефект).

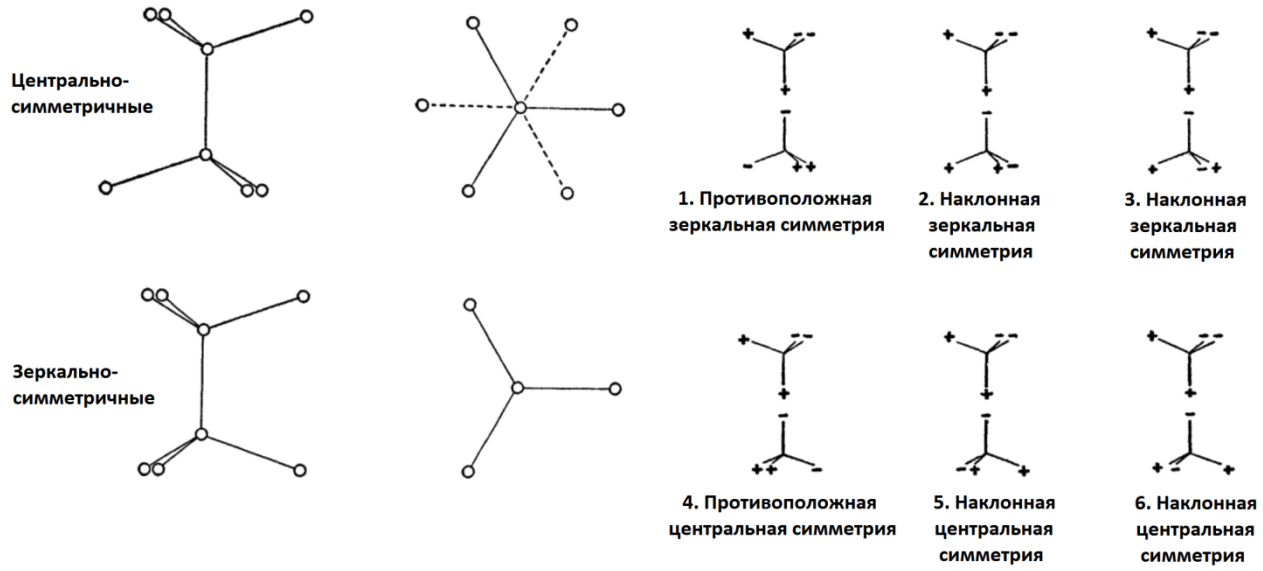

Рис. 4. Типы водородных связей по Бьерруму. Слева показано деление на центрально-симметричные (скошенные) и зеркально-симметричные (заслоненные) водородные связи. Справа обозначены возможные варианты расположения атомов водорода (+). Цифрами 1, 5 и 6 помечены сильные водородные связи (транс-конформация), цифрами 2, 3 и 4 – слабые (цис-конформация).

Эти дефекты нарушают 2-ое правило льда Бернала-Фаулера, поэтому наиболее энергетически выгодные конфигурации являются бездефектными. Другое открытие Бьеррума в свое время вызвало меньший отклик и получило заслуженную оценку намного позже, в начале 1990-х годов [26]. При детальном изучении молекул во льду Бьеррум в 1951 году [24, 25] пришел к очень важному выводу. Оказалось, что для Н-связей существует разделение на два принципиально различных и энергетически неэквивалентных типа (рис. 4). Водородно-связанная пара молекул является более прочно связанной, если не участвующие в образовании Н-связи соседние атомы водорода находятся максимально далеко друг от друга (рис. 4). Это минимизирует кулоновское отталкивание. В ином случае, Н-связь будет менее стабильной (менее сильной).

Таким образом, Бьеррумом впервые была теоретически обоснована энергетическая неэквивалентность ориентационных конфигураций во льду. Отметим, что вывод о неэквивалентности протонных конфигураций противоречит

предположению об их равной вероятности, которое использовалось при выводе формулы Полинга. Бьеррум показал, что протонные конфигурации отличаются по своим свойствам. Позже, с применением методов компьютерного моделирования было показано, что конфигурации льда и газогидратных каркасов, действительно, могут сильно отличаться друг от друга по энергии стабилизации и другим характеристикам [27-30].

Экспериментальное изучение льда и газовых гидратов осложнено тем фактом, что при понижении температуры протонный беспорядок сохраняется даже при температуре вблизи 0 K [31]. Уже при температуре около 110 K дальнейший самопроизвольный переход в упорядоченное состояние не происходит, и протонный беспорядок не исчезает [1, 32]. Такое состояние льда называется протонным стеклом. Время перехода в более энергетически выгодное состояние возрастает на порядки и оценивается годами [32].

В попытках преодолеть фазовый переход первого рода в упорядоченное состояние протонов были использованы допирующие добавки, которые создают структурные дефекты и существенно ускоряют процесс перемещения протонов. Группой ученых из Японии под руководством Х. Шуга было доказано, что допированный лед Ih переходит в протонно-упорядоченную фазу, которая получила название лед XI [33]. Протонная конфигурация льда XI является сегнетоэлектрической. Все протоны вдоль оси С направлены в одну сторону. Кристаллическая решетка льда XI имеет пространственную группу симметрии $Cmc2_1$. Элементарная ячейка льда XI состоит из 4-х молекул воды.

Считается, что лед XI является самой энергетически выгодной конфигурацией льда Ih, что подтверждается различными расчетами, выполненных с помощью высокоточных квантово-химических методов [28, 34, 35]. Тем не менее, нельзя считать этот результат твердо обоснованным. Совсем недавно было доказано, что допирующие добавки оказывают очень существенное влияние на протонную подсистему льда. В работе [36] при исследовании льда с добавлением небольшого количества фторида аммония с фазовой диаграммы исчез лед II, так как он стал нестабилен. Кроме того, на данный момент нет ясного физического

объяснения причин энергетической стабильности протонно-упорядоченной конфигурации льда XI [37]. В настоящее время очень трудно предсказать самую энергетически выгодную протонную конфигурацию в соответствии с экспериментом [38].

В компьютерном моделировании существует проблема согласованности результатов расчетов, полученных с помощью различных методов описания межмолекулярного взаимодействия. Существующие межмолекулярные потенциалы и квантово-химические методы часто дают очень разные (вплоть до анти-корреляции) оценки энергий различных протонных конфигураций [28, 35].

Сама задача построения и перечисления всех возможных протонных конфигураций для больших элементарных ячеек представляет собой чрезвычайно сложную комбинаторную задачу. Очень часто в компьютерном моделировании обходятся только одной или несколькими возможными конфигурациями [39]. Это обусловлено еще и тем, что самые точные в настоящее время квантово-химические методы являются очень время- и ресурсо-затратными, и попросту нет возможности оценить энергию межмолекулярного взаимодействия для большого числа возможных протонных конфигураций.

Недавние нейтронографические исследования Бове и соавторов [40] позволили сделать вывод о наличии во льду Ih при низкой температуре непрерывного когерентного коллективного квантового туннелирования протонов по замкнутым водородно-связанным циклам. Этот результат послужил толчком для ряда экспериментальных и теоретических исследований [41]. Однако в 2018 году группой А. Колесникова из Окриджской национальной лаборатории США [42] были выполнены значительно более точные эксперименты, которые опровергли выводы о протонном туннелировании во льду Ih до 1К включительно. Это согласуется также с данными о низкотемпературной теплоемкости льда Ih.

1.3. Комбинаторно-топологические методы структурного анализа

Задачи перечисления протонных конфигураций во льду и газогидратных каркасах в значительной мере являются математическими. Для их решения удобно

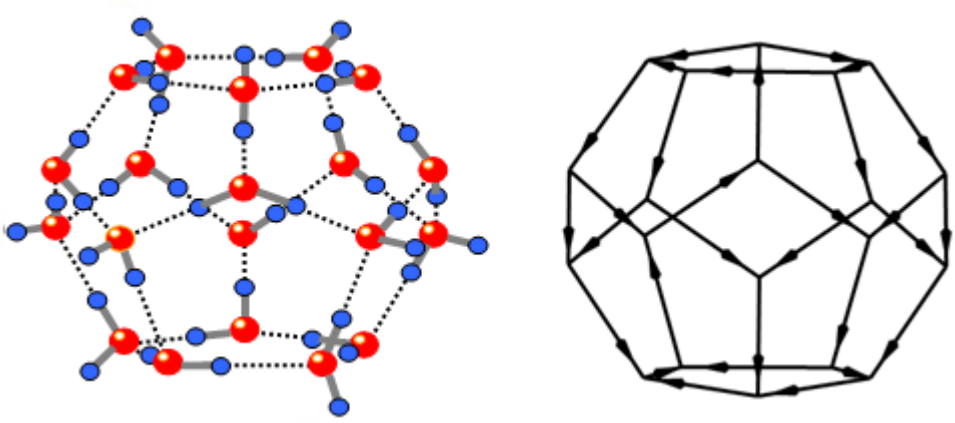

Рис. 5. Кластер воды в форме малой полости газовых гидратов D и его теоретико-графовое представление.

использовать теоретико-графовое представление молекулярной структуры, точнее, представление в виде ориентированного графа (рис. 5). При таком представлении структуры атомы кислорода являются вершинами ориентированного графа. Поскольку атомы водорода располагаются не упорядочено, удобно показывать направление Н-связи при помощи стрелок. Таким образом, мы получаем топологическую структуру в виде ориентированного графа, эквивалентную её начальной молекулярной структуре.

Для изучения структурных свойств полиэдрических кластеров часто используются диаграммы Шлегеля. Диаграмма Шлегеля – это двухмерное отображение трехмерной структуры в виде плоского графа (рис. 6). Существует несколько вариантов построения диаграммы Шлегеля. Один из них заключается в следующем [43]: фиксируем координаты одной из граней трехмерного многогранника и помещаем все остальные координаты внутрь зафиксированной

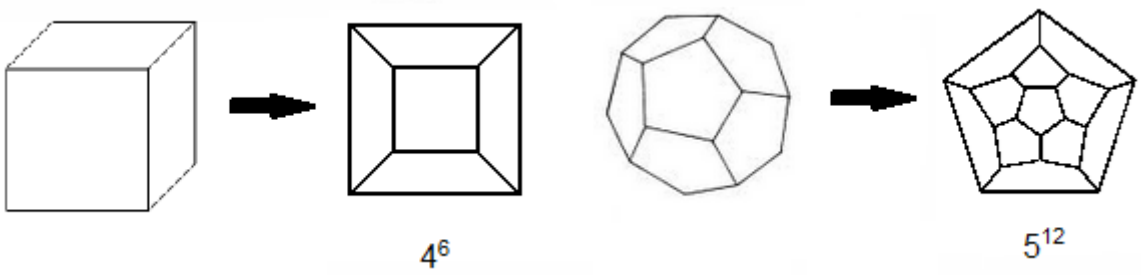

Рис. 6. Трехмерные фигуры и их диаграммы Шлегеля.

грани в одной плоскости (рис. 6). Для того чтобы получить внутренние координаты, необходимо найти минимум функции (2), которая представляет собой сумму всех длин связей.

$$F(x_1, x_2, ..x_n) = \sum_i l_i^2 \rightarrow min \quad (2)$$

где n – число неизвестных координат;

l_i – длина связи между соседними атомами кислорода.

Для нахождения минимума этой функции можно использовать любой метод локальной оптимизации.

На полученных плоских топологических моделях в виде ориентированного графа можно получать различные конфигурации “стрелок”, отображающие направление Н-связей в реальной структуре, удовлетворяющей правилам льда Бернала-Фаулера. С помощью полученных диаграмм Шлегеля можно находить число всех возможных протонных конфигураций в кластерах, имеющих форму газогидратных полостей. Самым простым методом перечисления бездефектных протонных конфигураций является прямой перебор всех конфигураций с проверкой правил льда Бернал-Фаулера. Для диаграмм Шлегеля эти правила исключают конфигурации ориентированных графов, в которых в одной вершине три стрелки являются сходящимися или выходящими. Ряд исследований был посвящен изучению свойств полиэдрических кластеров воды в форме газогидратных полостей [43-51]. В этих кластерах, как и в трехмерных газогидратных каркасах, все Н-связи являются зеркально-симметричными.

Как отмечалось, модель Бьеррума представляет собой физическую модель взаимодействия между молекулами воды, учитывающую кулоновское отталкивание. Позже для полиэдрических кластеров воды была разработана топологическая модель, получившая название SWB (strong-weak bonds) [45]. Эта модель является очень приближенной, так как учитывает взаимодействие только наиболее близко расположенных молекул. Тем не менее, модель SWB обладает хорошей предсказательной способностью.

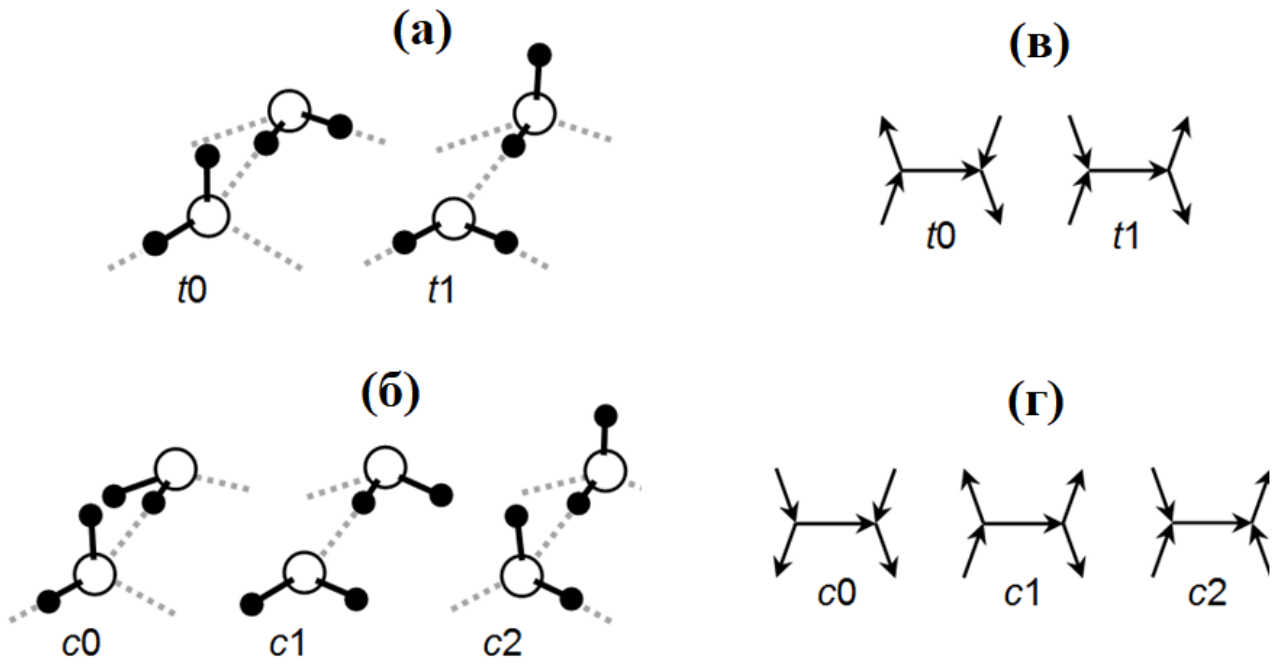

Рис. 7. Классификация водородно-связанных пар молекул на поверхности полиэдрического кластера. (а) более выгодные транс-конфигурации, (б) менее выгодные цис-конфигурации, (в, г) теоретико-графовая классификация Н-связей в модели SWB: две сильных (в) и три слабых (г).

Дело в том, что в классе действительно оптимальных протонных конфигураций, как правило, присутствуют конфигурации, оптимальные по ближнему взаимодействию. Модель SWB является чисто топологической и не содержит каких-либо числовых параметров. Преимущество одной конфигурации над другой определяется лишь числом энергетически более предпочтительных типов Н-связей.

В основе модели SWB лежит теоретико-графовое представление сетки Н-связей, а так же классификация всех Н-связей на более и менее сильные по типу реберного узла (рис. 7). На поверхности полиэдрических кластеров воды имеется пять топологически различных типов Н-связей. Два из них соответствуют более прочной Н-связи и три – менее прочной [45]. Модель SWB позволяет свести поиск наиболее стабильных протонных конфигураций полиэдрических кластеров воды к задаче комбинаторной оптимизации диаграмм Шлегеля по числу более предпочтительных локальных характеристик графа (реберных узлов), соответствующих более прочным Н-связям.

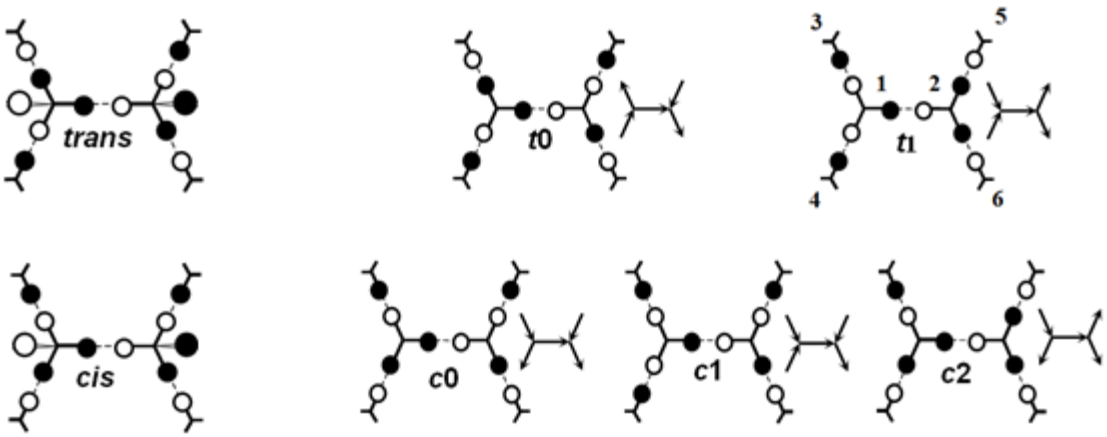

Рис. 8. Схема классификации Н-связей в модели SWEB. Связь t1 является явно наиболее выгодной с учетом кулоновского взаимодействия молекул, являющихся первыми (1-2), вторыми (1-5, 1-6, 2-3, 2-4) и третьими соседями (3-6, 4-5) по сетке Н-связей. Положительные и отрицательные точечные эффективные заряды показаны различным цветом.

Позже модель SWB была усовершенствована для полиэдрических кластеров. Новая модель получила название SWEB (strong-weak effective bonds model). Она учитывает молекулярное взаимодействие 1-х, 2-х и 3-х соседей одновременно (рис. 8). В работе [52] была предложена специальная декомпозиция общей энергии всех парных взаимодействий, в которой основную часть играет сумма, так называемых эффективных энергий Н-связей. Эффективная энергия Н-связи учитывает взаимодействие не только наиболее близко расположенных молекул, но и взаимодействие молекул, являющихся вторыми и третьими соседями по сетке Н-связей (рис. 8). При такой декомпозиции общей энергии межмолекулярного взаимодействия энергия кластера с учетов взаимодействия и вторых, и третьих соседей приближенно равна сумме эффективных энергий Н-связей.

Формула для расчета эффективной энергии связи имеет вид[53]:

$$U_{eff} = U_1 + U_2/2 + U_3 \quad (3)$$

где U_1 – потенциальная энергия взаимодействия молекул, образующих данную Н-связь. U_2 – энергия взаимодействия молекул, являющихся вторыми соседями по

сетке Н-связей, один из которых участвует в образовании данной связи. Множитель 1/2 введен для того, чтобы исключить повторение взаимодействий вторых соседей при вычислении общей энергии через сумму всех парных эффективных взаимодействий кластера; U_3 – энергия взаимодействия третьих соседей, каждый из которых непосредственно связан с одной из двух молекул, образующих данную Н-связь.

Важной особенностью модели SWEB является то, что значительное увеличение точности не сопровождается ее усложнением по сравнению с простейшей моделью SWB. Наиболее просто это объясняется применением упрощенных моделей молекул воды с точечным распределением электрического заряда. И связано с тем, что в силу правил Бернала-Фаулера по направлению Н-связей, в образовании которых участвует исходная пара молекул, можно судить о знаке ближайших точечных зарядов окружающих молекул. Этого оказывается достаточно для того, чтобы убедиться в явном преимуществе одного типа Н-связи (реберного узла) над всеми остальными четырьмя (рис. 8) при учете взаимодействия вторых и третьих соседей по сетке Н-связей [54].

Согласно модели SWEB наиболее энергетически предпочтительной является одна из двух сильных Н-связей (рис. 7), а именно связь t1. Наиболее энергетически выгодными протонными конфигурациями в рамках модели SWEB являются конфигурации с максимальным числом t1-связей (рис. 7а, в). Именно такие протонные конфигурации оказываются наиболее энергетически выгодными с учетом взаимодействия первых, вторых и третьих соседей в сетке Н-связей. Как и модель SWB, модель SWEB является беспараметрической топологической моделью. Эти модели позволяют предсказывать классы более стабильных протонных конфигураций. И эти предсказания не зависят от способа расчет межмолекулярных взаимодействий.

1.4. Антисимметрия поворота водородных связей

Протонный беспорядок создает огромное множество различных кристаллических структур во льду и газовых гидратах. Многие конфигурации

являются симметрически эквивалентными, они отличаются друг от друга отражением, поворотом или иной операцией симметрии. Поэтому представляет интерес выделение симметрически неэквивалентных конфигураций.

Точечные группы симметрии – это такие группы симметрии, операции которых оставляют как минимум одну точку пространства на месте. Точечные группы симметрии описывают конечные системы, а также внешнюю форму элементарной ячейки бесконечного кристалла. В точечных группах симметрии учитываются операции поворота, инверсии и отражения.

Пространственные (или федоровские) группы симметрии кристаллической решетки включают также перенос (трансляцию) атомов внутри решетки в трех направлениях, тем самым учитывается периодичность структуры. Существует 230 пространственных групп симметрии. Полный вывод пространственных групп симметрии был выполнен русским кристаллографом Е. С. Федоровым, и независимо, немецким математиком А. Шенфлисом, в 1890-1891 гг. Полученные ими пространственные группы, которые получили название федоровских групп, стали основой теории строения кристаллов.

В классической симметрии включены такие понятия геометрического равенства, как равенство объекта самому себе при каких-либо симметрических преобразованиях, например таких, как поворот, инверсия, отражение и др. При этом, сохраняется равенство расстояний между точками объекта. Кроме того, такие преобразования могут быть с переносом (трансляционные преобразования), либо без переносов. Однако, для описания некоторых симметрических свойств объектов в трехмерном пространстве, были введены новые переменные, имеющие определенный физический смысл (время, цвет, спин, знак заряда и др.). Если эти переменные имеют лишь два противоположных значения, то описание может быть проведено с использованием понятия антисимметрия, или как её еще называют, черно-белая симметрия. В том случае, если значений больше двух, используют понятие многоцветной симметрии.

Первым идею антисимметрии выдвинул немецкий математик Г. Хееш [55] в 1929 г. Немного позже, в 1945 г. и независимо от Хееша, вывод классов

антисимметрии осуществил А. В. Шубников [56, 57]. Шубников способствовал широкому распространению теорию антисимметрии, и поэтому группы антисимметрии носят название Шубниковских групп по всему миру. Понятие многоцветной симметрии было введено академиком Н. В. Беловым [58]. Антисимметричные структуры, которые являются геометрически одинаковыми, различаются между собой какими-либо противоположными свойствами или признаками.

Антисимметричными операциями являются антиповороты, антипереносы и др, в которых операция обычной пространственной симметрии сопряжена с дополнительной негеометрической двухзначной операцией. Для льдоподобных систем дополнительной операцией является изменение направления всех Н-связей [59-61]. Применение этой операции дает конфигурацию-антипод, которая отличается от начальной конфигурации направлением всех Н-связей. Существует два типа протонных конфигураций: антисимметричные и неантисимметричные. Обращения всех Н-связей в конфигурациях первого типа приводит к симметрически эквивалентной конфигурации, которая отличается от исходной поворотом или отражением в некоторой плоскости. Такие конфигурации, очевидно, имеют абсолютно одинаковые физические характеристики. Второй тип протонных конфигураций после обращения всех Н-связей переходит к существенно другой конфигурации, отличающейся от исходной конфигурации энергией и другими характеристиками.

Для больших систем антисимметрия позволяет уменьшить число различных конфигураций практически вдвое, т.к. в этом случае доля симметричных конфигураций очень мала. Для классификации конфигураций важно, что отличие конфигураций-антиподов между собой по энергии и другим характеристикам значительно меньше общей вариации за счет протонного беспорядка.

1.5. Методы компьютерного моделирования

Компьютерное моделирование в настоящее время является одним из самых распространённых методов исследования сложных молекулярных систем и

физических процессов. В тех случаях, когда реальный эксперимент очень затруднителен, либо вообще невозможен, в силу определенных физических или иных проблем, создание компьютерной модели позволяет провести эксперимент с гораздо меньшими затратами.

Для решения задач в молекулярной физике широко распространены методы молекулярной динамики. Молекулярная динамика позволяет предсказать поведение взаимодействующих атомов во времени, используя законы движения частиц. Моделирование систем многих тел (атомов) в молекулярной динамике заключается в численном решении уравнений движения Ньютона. С помощью методов молекулярной динамики были выполнены детальные исследования термодинамических свойств газогидратного каркаса КС-I [62].

Молекулярные потенциалы представляют собой математические функции, которые характеризуют энергию взаимодействия между молекулами в зависимости от их взаимного расположения. Обычно потенциалы для воды включают ван-дер-ваальсовое взаимодействие атомов кислорода молекул a и b, а также кулоновское взаимодействие эффективных точечных зарядов обеих молекул:

$$E_{ab} = \frac{A}{r_{OO}^{12}} - \frac{B}{r_{OO}^{6}} + \sum_{i \in a} \sum_{j \in b} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \qquad (4)$$

где A и B – параметры Леннарда-Джонса, q_i и q_j – эффективные точечные электрические заряды; r_{OO} – расстояние между атомами кислорода, r_{ij} – расстояние между зарядами. Существует большое количество различных молекулярных потенциалов, которые отличаются между собой моделями молекулы воды (рис. 9) и количеством числовых параметров.

В наиболее простых жестких моделях форма молекулы воды зафиксирована. Изменяется только положение молекулы в пространстве и ее ориентация. Более сложные потенциалы имеют возможность учитывать изменение угла между атомами и длину Н-связей. Поляризуемость отдельных атомов воспроизводится только в самых точных и сложных молекулярных потенциалах.

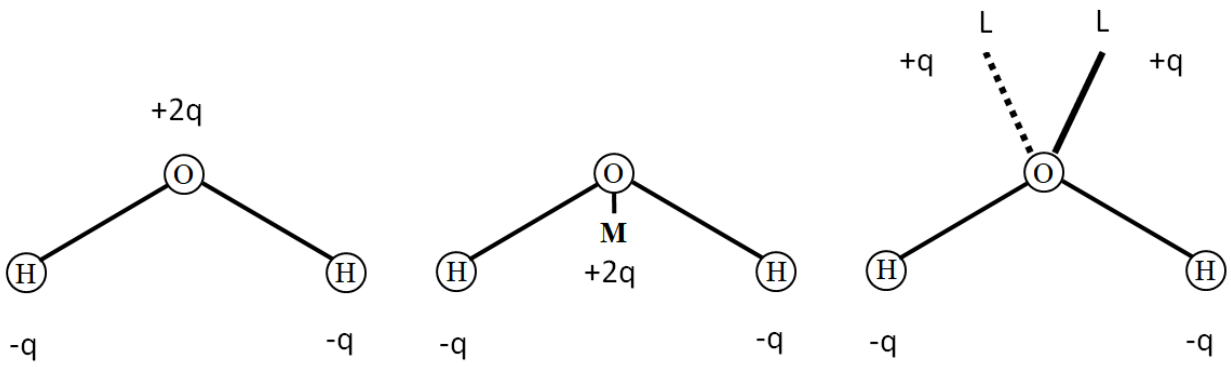

Рис. 9. Модели молекулы воды с точечным распределением массы и электрического заряда: 3-х, 4-х и 5-ти узловые.

Самыми точными методами расчета взаимодействия между молекулами являются квантово-химические методы. Наиболее распространённые из них – это метод DFT (density functional theory – теория функционала плотности) и метод MP2 (теория возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка). Однако эти методы являются очень медленными и не предназначены для моделирования больших систем. При моделировании льда их обычно применяют для очень точного расчета одной или нескольких структур. Либо для различных конфигураций небольших систем, например для гексагонального льда с минимальной орторомбической элементарной ячейкой, состоящей всего из восьми молекул воды.

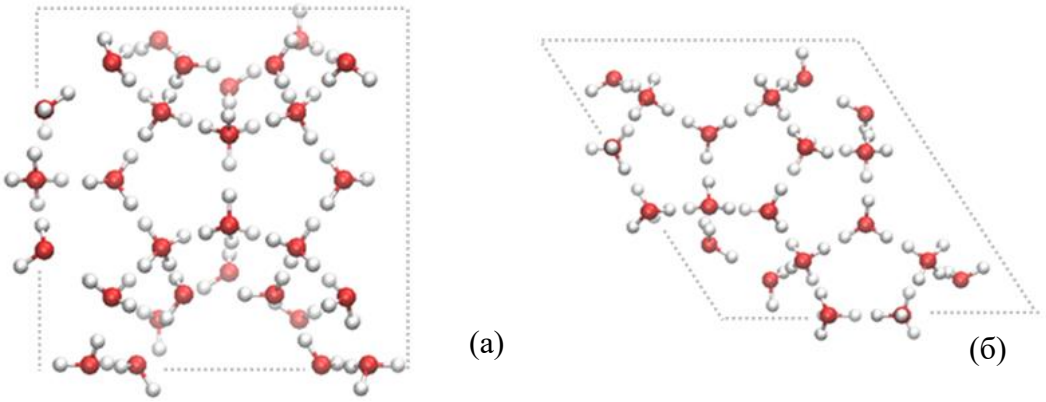

Рис. 10. Элементарные ячейки газогидратных каркасов КС-I и ГС-III, содержащие 46 и 34 молекулы, соответственно. Первый каркас образует полости D(20) и T(24), второй – D(20), D'(20) и E (36). В скобках указано число молекул.

Молекулярное моделирование начинается с того, что задается пространственное расположение атомов этой структуры с помощью трехмерных координат. Информацию о расположении молекул получают из различных источников, например, из результатов рентгеноструктурного анализа. Очень часто исходные структуры оптимизируют, чтобы найти состояние системы с минимальной энергией.

В настоящее время сложно моделировать молекулярные системы, состоящих из большого числа молекул, так как для этого требуются огромные вычислительные мощности. При исследовании трехмерных протяженных молекулярных систем с помощью методов компьютерного моделирования используют элементарные ячейки (рис. 10), на границах которых задаются периодические условия, воспроизводящие бесконечно большую структуру и позволяющие избежать нежелательных граничных эффектов. Периодические граничные условия для льдоподобных систем предполагают, что ориентация молекул воды должна быть скоординирована не только внутри элементарной ячейки, но и вблизи противоположных границ этой ячейки. Построение и перечисление такого рода структур представляет собой сложную комбинаторную задачу. Для преодоления проблемы согласования направления Н-связей, выходящих за границы моделируемой ячейки, представляется очень перспективным подход, основанный на так называемой топологической кристаллографии [63]. Происхождение этой научной дисциплины берет свое начало еще с ранних работ А. Ф. Уэльса [64].

Одним из важнейших понятий топологической кристаллографии является фактор-граф кристаллической структуры [65-68]. Он представляет собой конечный образ бесконечной кристаллической структуры, который абсолютно точно отображает топологию межмолекулярного связывания. Так, например, каждой трехмерной бесконечной конфигурации газогидратного каркаса с периодическими граничными условиями на границах элементарной ячейки однозначно соответствует конфигурация фактор-графа, и наоборот. Согласно Кривовичеву [69], фактор-граф бесконечной 3-периодической сетки является конечным графом,

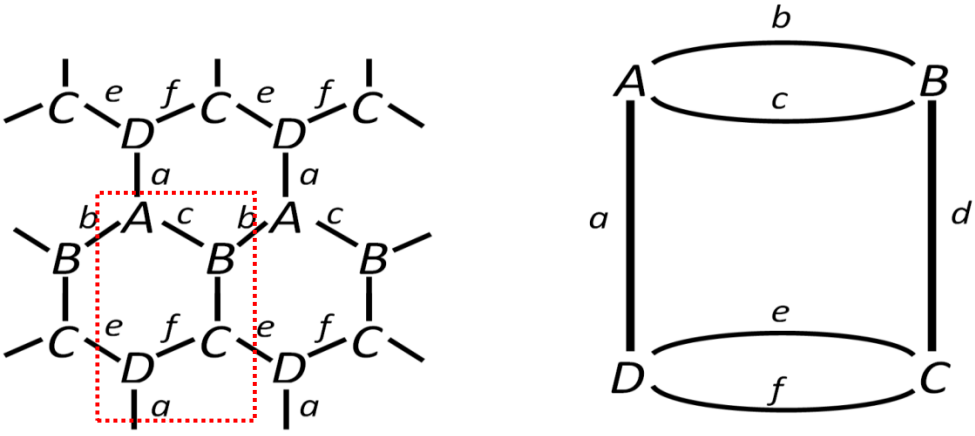

Рис. 11. Слева – плоская гексагональная решетка. Справа – фактор-граф. Одинаковыми буквами показаны эквивалентные элементы.

который получается проекцией всех трансляционно эквивалентных вершин (ребер) сетки на одну вершину (ребро) конечного графа. На Рис. 11 показан фактор-граф плоской гексагональной решетки [63].

При построении бездефектных конфигураций, удовлетворяющих правилам льда, фактор-граф позволяет обойти очень серьезную комбинаторную проблему: согласование направления Н-связей вблизи противоположных границ ячейки моделирования, т.е. элементарной ячейки каркаса газового гидрата. Фактор-граф является наглядным образом структуры бесконечной трехмерной системы. На нем легче проверить соблюдение правил льда: в каждой вершине ориентированного графа две стрелки должны быть входящими и две выходящими.

Необходимо отметить, что моделирование молекулярных систем, в которых кулоновские силы вносят заметный вклад, сопряжено со значительными трудностями. Дальнодействующий характер кулоновского взаимодействия приводит к тому, что суммарная энергия взаимодействия очень далеко расположенных друг от друга молекул не является пренебрежимо малой. Простое обрезание потенциала на некотором среднем расстоянии приводит к большим ошибкам. Математически это означает, что потенциальная энергия отдельного электрического заряда определяется медленно сходящимся числовым рядом, который к тому же является условно сходящимся. Для ускорения сходимости ряда

Эвальдом в 1921 году [70] разработан специальный метод, который очень часто используется в компьютерном моделировании. Если на систему накладываются периодические граничные условия, то электростатическая энергия может быть выражена в виде решеточной суммы по всем парным взаимодействиям и по всем векторам решетки:

$$U(\vec{r}^N) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\sum_{\vec{m}}{}' \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{m}\right|}\ , \tag{5}$$

где $\vec{r}_i$ – вектор положения, q_i – заряд частицы i, N – число атомов в элементарной ячейке, $\vec{m}$ – вектор прямой решетки, т.е. периодического массива элементарных ячеек. Штрих у знака суммы указывает на то, что $j \neq 1$ при $\vec{m} = 0$.

Основная идея метода Эвальда заключается в преобразовании исходной суммы на две более сложные, но абсолютно и быстро сходящиеся суммы, плюс поправка на самовзаимодействие зарядов. Полная электростатическая энергия в этом случае равна:

$$U(\vec{r}^N) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{2\pi V}\sum_{\vec{k}\neq 0}\frac{exp\left(-\frac{\pi^2 k^2}{\sigma^2}\right)}{k^2} exp\left(2\pi I\vec{k}\left(\vec{r}_j - \vec{r}_i\right)\right) +$$

$$+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1+1}^{N}\sum_{\vec{m}=0}^{\infty}\frac{q_i q_j erfc(\sigma\left|\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{m}\right|}{\left|\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{m}\right|} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{\pi}}\right)\sum_i q_i^2\ \ , \tag{6}$$

где $erfc$ – дополнительная функция ошибок, j – константа, $\vec{k}$ – вектор решетки обратного пространства, V – объем элементарной ячейки, I – мнимая единица. Первый член – это сумма в обратном пространстве по всем парным взаимодействиям (как ближним, так и дальним) с гауссовским распределением зарядов вокруг каждой частицы. Второй член является прямой суммой по всем короткодействующим парам и состоит из двух частей: а) взаимодействия точечных зарядов между короткодействующими парами и б) член, который отменяет вклад этих пар в первый член (сумма в обратном пространстве); т. е. вычитает

взаимодействия между гауссовскими зарядами для всех близких пар. Третий член является поправкой на само взаимодействие. Он обеспечивает тот же самый тип отмены для каждого гауссовского распределенного заряда в элементарной ячейке, взаимодействующего с самим собой.

Параметр σ в формуле (6) не влияет на общую энергию, а скорее регулирует относительные скорости сходимости сумм по прямой и обратной решетке. Он обычно выбирается таким образом, чтобы оптимизировать баланс точности двух основных слагаемых. Дипольный член может быть добавлен для учета полного дипольного момента элементарной ячейки, формы макроскопической решетки и диэлектрической проницаемости окружающей среды. Однако необходимо вычесть взаимодействие внешних зарядов, появляющихся на границе ячейки моделирования, что позволяет исключить нефизический вклад поверхностных зарядов, который возрастает с увеличением размера системы

Для повышения производительности вычислений кулоновского взаимодействия разработаны различные варианты метода Эвальда, одним из которых является метод частица-сетка (PME, particle mesh Ewald). Еще более быстрый вариант называется частица-частица частица-сетка (Particle-Particle Particle-Mesh, сокращенно PPPM или P3M). Усовершенствованные варианты метода Эвальда включают интерполяцию с помощью B-сплайнов и другие приемы, повышающие скорость вычислений. Новые специальные алгоритмы расчета кулоновского взаимодействия наиболее эффективны при расчетах систем с большим числом частиц.

Отсутствие возникающих поверхностных зарядов в больших реальных поляризованных образцах объясняется тем, что приповерхностная структура неизбежно изменяется, переходя в энергетически значительно более выгодное состояние и устраняя поверхностный потенциал. Это полностью соответствует граничным условиям тонкой металлической фольги [71]. Современные компьютерные симуляции водяного льда обычно используют такие условия [28, 35, 72-74]. Для демонстрации влияния суммарного дипольного момента на энергию стабилизации льдоподобных систем было получено распределение

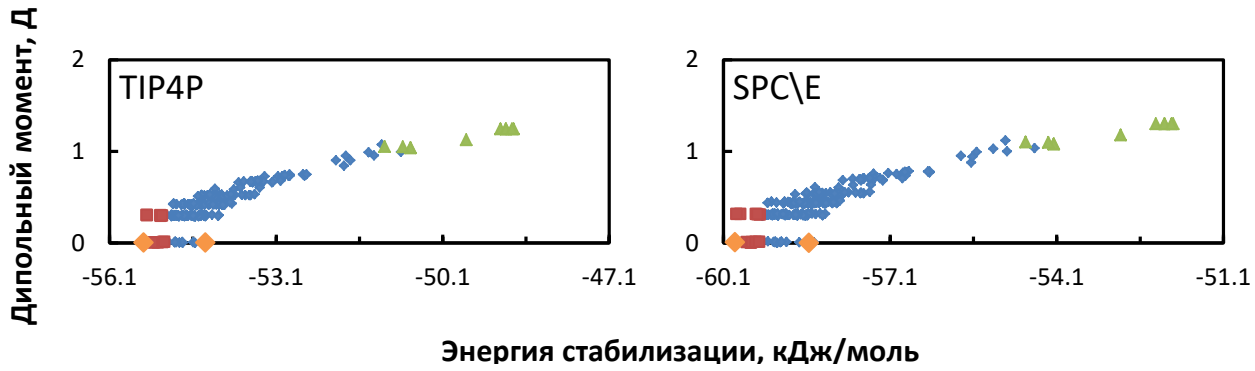

Рис. 12. Распределение 200 конфигураций КС-I по энергии и суммарному дипольному моменту $\left|\vec{D}\right|$ для потенциалов SPC\E и TIP4P без условия “фольги”. Синими ромбами обозначены случайные конфигурации, красными квадратами – энергетически наиболее стабильные конфигурации, зелеными треугольниками – энергетически менее стабильные конфигурации, оранжевыми ромбами – конфигурации с минимальной и максимальной энергией при нулевом суммарном дипольном моменте.

протонных конфигураций каркаса КС-I по энергии и суммарному дипольному моменту без применения условия тонкой металлической фольги (рис. 12). В дальнейшем для учета дальнодействующих электростатических взаимодействий был использован метод Эвальда со стандартными граничными условиями «тонкой фольги». Как отмечено выше, этим условиям обеспечивается нулевой потенциал на поверхности бесконечной периодической системы.

Наиболее эффективным прямым методом локальной оптимизации является метод золотого сечения. Суть метода заключается в делении отрезка в определенных пропорциях с каждой итерацией, и таким образом постепенно приближаться к локальному минимуму. Метод золотого сечения требует вычисления только самих функций, но для оптимизации больших систем, состоящих из сотен и тысяч молекул, он малоэффективен. Более эффективным методом является метод градиентного спуска. В этом случае, для нахождения локального минимума функции вычисляется направление градиента функции (первая производная функции). С помощью методов локальной оптимизации можно, в частности, находить координаты атомов для трехмерных систем для построения диаграмм Шлегеля.

Более точным методом оптимизации является метод Ньютона. В данном

случае, минимум функции многих переменных находится при помощи гессиана функции, который строится через производные 2-го порядка. Однако, в случае большого числа неизвестных, данный метод не является оптимальным, поскольку расчет всех 2-х производных занимает очень длительное время.

В программе TINKER [75] применяется метод L-BFGS (Алгоритм Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно) для решения задачи минимизации энергии молекулярной структуры. Метод L-BFGS является модификацией метода BFGS для работы с большим числом неизвестных. Это один из наиболее широко применяемых квазиньютоновских методов. Суть метода заключается в поиске локального минимума функции не напрямую через гессиан функции, а при помощи приближенной оценки гессиана, который строится в процессе накопления информации о кривизне функции. При таком подходе нет необходимости находить полностью матрицу Гессе, поскольку её вычисление сопряжено со значительными вычислительными затратами.

Многообразие протонных конфигураций и недостижимость основного энергетического состояния в чистом льду делают задачи структурной оптимизации протонной подсистемы чрезвычайно актуальными. Для решения задач, связанных с поиском самой стабильной (по какому-либо критерию) конфигурации льда или каркаса газового гидрата применяются методы глобальной оптимизации. Самым простым стохастическим методом глобальной оптимизации является метод Монте-Карло. Суть метода заключается в получении случайного набора энергий локальных минимумов конфигураций. Поиск минимумов производится каким-либо методом локальной оптимизации. Далее из всех найденных локальных минимумов выбирается наилучший. Этот метод является довольно неэффективным, так как в моделировании не заложено стремление к более глубокому минимуму.

В настоящее время на базе метода Монте-Карло разработаны различные, значительно более эффективные варианты этого метода. Один из них – это метод моделируемого отжига. Метод воспроизводит физический процесс кристаллизации жидкого металла во время отжига. При этом необходимо задать некоторое начальное значение температуры. Необходимо также задать функцию,

характеризующую понижение температуры с течением времени (с каждой итерацией температура уменьшается). При оптимизации с помощью этого метода существует два исхода: первое, если новое значение функции ближе к оптимальному значению, чем предыдущее, то осуществляется переход к новому состоянию. И второе, если новое значение функции дальше от оптимального значения, чем предыдущее, то все же необходимо задать некоторую вероятность перехода к новому, менее оптимальному состоянию. Эта вероятность задается экспонентой.

Эволюционные алгоритмы – это поисковые методы, идея которых заимствована из биологического процесса естественного отбора. Эволюционные алгоритмы совмещают в себе стохастические и детерминированные подходы. Суть таких алгоритмов заключается в поиске из “популяции” решений (а не из одной точки) и симуляции процесса естественного отбора для выбранной “популяции”. На каждом шаге происходит “естественный отбор”, который отсеивает наиболее неподходящие решения. Те решения, которые оказались наиболее близкими к оптимальному решению, “скрещиваются” между собой, меняясь частями одних решений на другие. Так же существует вероятность “мутации”, когда происходят замены элементов решения. После генерируются новые решения в области допустимого множества. Одним из наиболее успешных реализаций эволюционного алгоритма является метод компьютерного предсказания кристаллических структур USPEX, разработанный А. Огановым и его учениками. С помощью этого метода можно предсказать кристаллическую структуру, исходя только из знания химического состава структуры.

Существует большое число специализированных пакетов молекулярного моделирования, созданных для изучения молекулярного взаимодействия в различных системах. Пакеты молекулярного моделирования позволяют оптимизировать молекулярные системы по различным параметрам, например, таким как энергия и др., с использованием различных молекулярных потенциалов и квантово-химических методов. Наиболее известными пакетами являются TINKER, LAMMPS, SPARTAN, NAMD, GROMACS, VMD и др.

TINKER – пакет молекулярного моделирования с большим набором различных методов расчета взаимодействия между молекулами, в том числе для воды. Он включает возможность структурной и энергетической оптимизации молекулярных систем. Программа разработана в первую очередь для исследований в области медицины и биологии, но так же имеет возможность моделировать не только биополимеры. TINKER распространяется бесплатно.

LAMMPS – пакет молекулярного моделирования, в котором так же как и в NAMD реализован параллельное молекулярное моделирование. Является бесплатным пакетом с открытым программным кодом.

SPARTAN – платная программа молекулярного моделирования с широким функционалом для проведения исследований и обучения. Этот пакет молекулярного моделирования имеет в своем ассортименте методы молекулярной динамики и квантовой химии. Кроме того, для него разработан современный графический интерфейс и имеется возможность обмена данными с другими программами.

NAMD – пакет молекулярного моделирования, который распространяется бесплатно. Имеет возможность параллельного молекулярного моделирования.

GROMACS – программа, предназначенная для моделирования динамики крупных молекулярных систем, состоящих из многих тысяч молекул. Разработан группой Германа Берендсена из департамента биофизической химии Гронингенского университета. Этот пакет работает в среде Linux и распространяется бесплатно.

CHARMM – программа молекулярного моделирования, предназначенная в первую очередь для моделирования биологических соединений (пептиды, липиды, нуклеиновые кислоты и т.д.). Для изучения подобных систем, программа предоставляет большое количество различных методов оптимизации, оценки свободной энергии, геометрической оптимизации молекул.

Отдельно можно выделить программу VMD. Эта программа разработана в первую очередь для визуализации и анализа биологических систем. В программе реализованы различные варианты и методы визуализации молекул. Так же

программа понимает большое количество данных в различных форматах, получаемых из других программ. Продукт находится в свободном доступе.

1.6. Методы расчета упругих свойств

Многообразие протонных конфигураций во льду и газовых гидратах накладывает сильные ограничения на методы компьютерного моделирования. Учитывая тот факт, что структурная оптимизация со свободными параметрами кристаллической решетки требует значительно большего расчетного времени, чем оптимизация при фиксированных параметрах возникает вопрос об учете упругой энергии, которая часто игнорируется в упрощенных расчетах.

Общую энергию системы в классической модели твердого тела можно представить в следующем виде [76]:

$$E(V,T) = E_0 + E_{el}(V) + E_{vib}(V,T) \quad (7)$$

где E – энергия стабилизации, E_0 – минимальная энергия при $T = 0$, E_{el} – упругая энергия, E_{vib} – колебательная энергия. В формуле (7) при $T = 0\,K$, можно пренебречь последним слагаемым. Тогда, самый точный и непосредственный расчет упругой энергии можно выполнить по следующей формуле:

$$E_{el} = E - E_0 \quad (8)$$

В формуле (8), E представляет собой минимальное значение энергии стабилизации системы при фиксированных параметрах кристаллической решетки, а E_0 – минимальное значение этой энергии при свободных параметрах элементарной ячейки.

Для оценки упругих свойств молекулярных систем могут быть использованы общие формулы теории упругости. Причем в современных пакетах молекулярного моделирования заложена возможность вычисления тензора упругости. Для линейного изотропного однородного твердого тела классическая формула для расчета упругой энергии выглядит следующим образом [77, 78]:

$$\frac{E_{el}}{V_0} = \frac{\lambda}{2} {e_{ii}}^2 + \mu {e_{ik}}^2 \quad (9)$$

Здесь λ и μ – коэффициенты Ламе, ${e_{ii}}^2$ – квадрат следа тензора деформаций, ${e_{ik}}^2$ – след квадрата этого тензора, V_0 – объём элементарной ячейки.

Как известно, упругая энергия деформированного кристалла с учетом анизотропии может быть вычислена из закона Гука, при помощи тензора жесткости C_{ijkm} и тензора деформации $\hat{e} = (e_{ij})$, или при помощи тензора податливости S_{ijkm} и тензора напряжений $\hat{\sigma} = (\sigma_{ij})$ [79, 80]:

$$E = \frac{V_0}{2} \mathrm{C}_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \quad (10)$$

$$E = \frac{V_0}{2} S_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} \quad (11)$$

Здесь, V_0 это равновесный объем твердого тела. Исследованию упругих свойств газовых гидратов с учетом анизотропии посвящена публикация [81]. Обозначения Фойгта позволяют формально понизить ранг тензоров [79, 80]. Тензор жесткости может быть записан в форме матрицы размером 6x6, и тензор деформаций можно представить в виде 6-компонентного вектора $\vec{e} = (e_i)$. При таких обозначениях, формула (10) принимает вид:

$$E_{el} = \frac{V_0}{2} c_{ij} e_i e_j \quad (12)$$

Для кристалла кубической симметрией, матрица жесткости c_{ij} будет иметь следующий вид [79]:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (13)$$

Ниже приведены матрицы жесткости c_{ij} для гексагональной и

орторомбической симметрии [79]:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (14)$$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (15)$$

При кубической симметрии кристалла матрица жесткости имеет только три независимые упругие константы. Для гексагональной симметрии количество независимых упругих констант равно 5, так как c_{66} является зависимой от других и при таком типе симметрии ее можно представить в виде $\mathrm{c}_{66} = (\mathrm{c}_{11} - \mathrm{c}_{12})/2$ [79, 80]. Для орторомбической симметрии число независимых упругих констант еще больше, и равно 9.

Упругие константы можно вычислить напрямую из закона Гука [82, 83]. Однако, существует и другая техника вычисления упругих констант, иногда называемая как энергетический метод [84-87]. Изменение параметров элементарной ячейки вблизи состояния равновесия приводит к увеличению потенциальной энергии. С помощью формулы (12) и специально подобранных векторов деформации можно вывести формулы изменения энергии (см. глава 4 пункт 4).

Модули упругости можно получить при помощи известных формул через упругие константы. Здесь также необходимо учитывать симметрию, т.к. для разных симметрий используются и разные формулы. Ниже приведены все формулы (16-25) для расчета модулей всестороннего сжатия B и сдвига G для различных симметрий кристаллической решетки. Кроме того, для всех типов симметрии

приведены, так называемые, критерии механической стабильности Борна [88], выполнение которых необходимо для стабильного кристалла.

Кубическая симметрия:

$$B_V = B_R = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3},\ G_V = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5},\ G_R = \frac{5(c_{11} - c_{12})c_{44}}{(4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})}\ . \quad (16)$$

Механические критерии стабильности Борна:

$$c_{11} > 0, \qquad c_{44} > 0, \qquad c_{11} > |c_{12}|, \qquad (c_{11} + 2c_{12}) > 0. \quad (17)$$

Гексагональная симметрия:

$$B_V = \frac{2(c_{11} + c_{12}) + 4c_{13} + c_{33}}{9}, \qquad B_R = \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}}\ , \quad (18)$$

$$G_V = \frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13} + 12c_{44} + 12c_{66}}{30}\ , \quad (19)$$

$$G_R = \frac{5((c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2)c_{44}c_{66}}{2(3B_V c_{44}c_{66} + ((c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2)(c_{44} + c_{66})}\ . \quad (20)$$

Механические критерии стабильности Борна:

$$c_{44} > 0, \qquad c_{11} > |c_{12}|, \qquad (c_{11} + 2c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2\ . \quad (21)$$

Орторомбическая симметрия:

$$B_V = \frac{c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})}{9}\ , \quad (22)$$

$$B_R = \frac{c_{13}(c_{12}c_{23} - c_{13}c_{22}) + c_{23}(c_{12}c_{13} - c_{23}c_{11}) + c_{33}(c_{11}c_{22} - c_{12}^2)}{A + c_{12}(2c_{23} - c_{12}) + c_{13}(2c_{12} - c_{13}) + c_{23}(2c_{13} - c_{23})}\ , \quad (23)$$

где $A = c_{11}(c_{22} + c_{33} - 2c_{23}) + c_{22}(c_{33} - 2c_{13}) - 2c_{33}c_{12}$,

$$G_V = \frac{c_{11} + c_{22} + c_{33} + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66}) - c_{12} - c_{13} - c_{23}}{15}, \quad (24)$$

$$G_R = \frac{15 * \left[N + 3\left(\left(\frac{1}{c_{44}}\right) + \left(\frac{1}{c_{55}}\right) + \left(\frac{1}{c_{66}}\right)\right)\right]}{4(M - c_{12}(c_{23} + c_{12}) - c_{13}(c_{12} + c_{13}) - c_{23}(c_{13} + c_{23}))},$$

$$\text{где } M = c_{11}(c_{22} + c_{33} + c_{23}) + c_{22}(c_{33} + c_{13}) + c_{33}c_{12}; \quad (25)$$

$$N = c_{13}(c_{12}c_{23} - c_{13}c_{22}) + c_{23}(c_{12}c_{13} - c_{23}c_{11}) + c_{33}(c_{11}c_{22} - c_{12}^2).$$

Механические критерии стабильности Борна:

$$c_{11} > 0, c_{22} > 0, c_{33} > 0, c_{44} > 0, c_{55} > 0, c_{66} > 0,$$

$$c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23}) > 0, \quad (26)$$

$$(c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) > 0, (c_{11} + c_{33} - 2c_{13}) > 0, (c_{22} + c_{33} - 2c_{23}) > 0.$$

Здесь B_V и G_V определяют значение верхней границы, а B_R и G_R – нижней границы модуля всестороннего сжатия и модуля сдвига соответственно. Далее модули упругости вычисляются как среднее арифметическое значение между B_V и B_R, и точно так же между G_V и G_R, соответственно. Модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν можно вычислить через модули B и G по следующим формулам:

$$\nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G}, \qquad E = \frac{9BG}{3(B + G)}. \quad (27)$$

Важно отметить, что эти модули упругости справедливы только для изотропного тела. Для анизотропных тел необходимо использовать, так называемые, инженерные константы [78], так как модули упругости в этой случае будут отличаться в зависимости от выбранного направления. При кубической симметрии модули упругости одинаковы во всех направлениях. Ниже для гексагональной симметрии приведены формулы (28-38) расчета модуля Юнга и коэффициента Пуассона отдельно для базальной плоскости (x-y) и в направлении оси z, а так же

отдельно для всех трех плоскостей при орторомбической симметрии:

Гексагональная симметрия:

$$E_p = \frac{c_{11}^2 c_{33} + 2c_{13}^2 c_{12} - 2c_{11}c_{13}^2}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}, \tag{28}$$

$$E_t = \frac{c_{11}^2 c_{33} + 2c_{13}^2 c_{12} - 2c_{11}c_{13}^2}{c_{11}^2 - c_{12}^2}, \tag{29}$$

$$\nu_p = \frac{c_{12}c_{33} - c_{13}^2}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}\,, \qquad \nu_{tp} = \frac{c_{13}c_{11} - c_{12}c_{13}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}\,, \tag{30}$$

$$\nu_{pt} = \frac{c_{11}c_{13} - c_{12}c_{13}}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}\,, \qquad \mu_t = c_{44}\,, \qquad \mu_p = c_{66} \tag{31}.$$

Орторомбическая симметрия:

$$E_1 = \frac{c_{11}c_{22}c_{33} + 2c_{23}c_{12}c_{13} - c_{22}c_{13}^2 - c_{22}c_{13}^2 - c_{33}c_{12}^2}{c_{22}c_{33} - c_{23}^2}, \tag{32}$$

$$E_2 = \frac{c_{11}c_{22}c_{33} + 2c_{23}c_{12}c_{13} - c_{22}c_{13}^2 - c_{22}c_{13}^2 - c_{33}c_{12}^2}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}, \tag{33}$$

$$E_3 = \frac{c_{11}c_{22}c_{33} + 2c_{23}c_{12}c_{13} - c_{22}c_{13}^2 - c_{22}c_{13}^2 - c_{33}c_{12}^2}{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}, \tag{34}$$

$$\nu_{21} = \frac{c_{12}c_{33} - c_{13}c_{23}}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}\,, \qquad \nu_{12} = \frac{c_{12}c_{33} - c_{13}c_{23}}{c_{22}c_{33} - c_{23}^2}\,, \tag{35}$$

$$\nu_{31} = \frac{c_{13}c_{22} - c_{12}c_{23}}{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}\,, \qquad \nu_{13} = \frac{c_{22}c_{13} - c_{12}c_{23}}{c_{22}c_{33} - c_{23}^2}\,, \tag{36}$$

$$\nu_{23} = \frac{c_{11}c_{23} - c_{12}c_{13}}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}\,, \qquad \nu_{32} = \frac{c_{11}c_{23} - c_{12}c_{13}}{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}\,, \tag{37}$$

$$\mu_{23} = c_{44}\,, \qquad \mu_{13} = c_{55}\,, \qquad \mu_{12} = c_{66}\,. \tag{38}$$

Еще одной характеристикой упругого тела является коэффициент анизотропии. Анизотропия – это свойство физических тел иметь различные физические и механические характеристики в различных направлениях. Получить коэффициент анизотропии можно несколькими способами. Для систем с кубической симметрией имеется простая формула для расчета индекса анизотропии (индекс анизотропии Зенера):

$$A_z = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}\,. \tag{39}$$

Значение $A_z = 1$ означает, что твердое тело абсолютно изотропно и его физические и механические свойства не зависят от выбора направления. Отклонение в любую сторону от единицы определяет степень анизотропии.

Так же помимо индекса анизотропии Зенера существует очень удобный универсальный упругий индекс анизотропии [89], который можно использовать для систем с любой симметрией. Формула для вычисления универсального упругого индекса анизотропии имеет следующий вид:

$$A_U = \frac{B_V}{B_R} + 5\frac{G_V}{G_R} - 6 \geq 0\,. \tag{40}$$

В данном случае, значение индекса анизотропии равное нулю означает полностью изотропную структуру. Чем больше значение индекса анизотропии, тем более анизотропной является твердое тело. Поскольку в этой формуле значение коэффициента анизотропии начинается от нуля и может изменяться только в одну

Рис. 13. Связь универсального индекса анизотропии и индекса анизотропии Зенера.

сторону, универсальный упругий индекс анизотропии является более удобным. Связь двух индексов анизотропии определяется формулой:

$$A_U = \frac{6}{5}\left(\sqrt{A_Z} - \frac{1}{\sqrt{A_Z}}\right)^2. \qquad (41)$$

Эта зависимость показана на рисунке 13.

К постановке задачи исследования

1) Сильные корреляции в ориентации соседних молекул льда и газогидратных каркасов затрудняют построение бездефектных конфигураций, строго подчиняющихся правилам льда Бернала-Фаулера. Периодические граничные условия, используемые в методах компьютерного моделирования, создают дополнительные трудности. В этом случае необходимо согласовывать направление Н-связей не только вблизи каждой молекулы, но и на границах ячейки моделирования. Если структуру льдоподобной системы представлять в виде ориентированного графа, то в каждый узел 4-х координированной сетки должно входить и выходить по две стрелки. Обеспечить это условие для узлов на границе ячейки моделирования и в непосредственной близости от нее значительно сложнее. Важной задачей диссертационной работы является разработка эффективных теоретико-графовых методов построения бездефектных конфигураций с использованием идей топологической кристаллографии, которая позволяет изучать структуру бесконечного периодического графа с помощью конечных объектов, полностью сохраняющих топологию связывания исходной системы. Это может послужить основой для разработки надежных комбинаторных методов перечисления всех возможных конфигураций ориентированного графа, удовлетворяющих правилам Бернала-Фаулера в достаточно больших ячейках газогидратных каркасов. Количество конфигураций в этих ячейках огромно, а известные результаты расчетов числа бездефектных конфигураций [30, 90] не согласуются между собой.

2) Экспоненциальный протонный (ориентационный) беспорядок в льдоподобных системах сильно ограничивает применимость высокоточных квантово-химических расчетных методов. Для получения общего представления о вариации свойств всего множества явно неэквивалентных конфигураций необходимо оценить свойства большого числа конфигураций. Представляется естественным выполнить это с помощью потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Однако здесь имеется другая проблема. Число различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия для воды и льда тоже достаточно

велико и все они для физико-химических характеристик позволяют получать лишь приближенные значения различного уровня точности. Поэтому важно оценить степень согласованности самых различных потенциалов в оценке энергетики и других свойств льдоподобных систем. Наибольший интерес представляют даже не сами числовые значения основных характеристик, а именно теснота корреляционной связи значений, полученных с помощью различных потенциалов. Лишь высокая степень корреляции может служить надежной основой для анализа относительной устойчивости протонных конфигураций, вариации энергии стабилизации, протонной упорядоченности и т.д. Представляет интерес также оценка тесноты корреляционной связи полученных значений применительно к более тонким энергетическим отличиям, обусловленным приближенным характером антисимметрии поворота всех H-связей [59-61]. В теоретико-графовом представлении структуры льдоподобных систем эта антисимметрия связывает между собой конфигурации ориентированного графа с противоположным направлением всех стрелок. Поскольку энергетические отличия между конфигурациями-антиподами с противоположным направлением связей составляет лишь малую часть общей вариации на всем множестве протонных конфигураций, то при первом, приближенном анализе такие конфигурации можно считать эквивалентными. Переход от обычной пространственной симметрии к расширенной симметрии, включающей дополнительную негеометрическую операцию изменения направления всех связей, позволяет практически вдвое уменьшить число неизоморфных конфигураций. Поэтому важно также оценить тесноту корреляционной связи для энергетических отличий между конфигурациями-антиподами, вычисленных с помощью различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

3) Для понимания энергетики протонных конфигураций особое значение представляют экстремальные конфигурации с максимальной и особенно минимальной энергией. В ячейках газогидратных каркасов и в расширенных ячейках кристаллических модификаций льда число протонных конфигураций

настолько велико, что подавляющая часть случайно построенных конфигураций в силу закона больших чисел лишь незначительно отличается по энергии от среднего значения. Распределение конфигураций по энергии в таких ячейках близко по форме к дельта-функции, отличаясь от нее, однако, тем, что имеет конечный носитель. Конфигурации с минимальной и максимальной энергией, определяющие общую вариацию, являются крайне маловероятными при случайном построении конфигураций. Эти конфигурации могут быть получены лишь с помощью специальных методов глобальной структурной оптимизации. Гиперповерхность потенциальной энергии льдоподобных систем является крайне неровной, она содержит огромное число достаточно узких потенциальных ям, соответствующих энергетически очень выгодным конфигурациям, подчиняющимся известным правилам льда Бернала-Фаулера. Стандартные методы глобальной оптимизации применительно к такой сложной системе оказываются малоэффективными. Однако в расположении локальных энергетических минимумов имеется определенная регулярность. Положение этих минимумов предсказуемо, т.к. протонный беспорядок льда и льдоподобных систем является ячеечным, а не топологическим. Одной из задач диссертационной работы является разработка специального метода глобальной структурной оптимизации льдоподобных систем, совмещающего в себе точное вычисление энергий локальных минимумов с быстрым переходом от одного минимума к другому.

4) Представляет интерес сравнение самых стабильных протонных конфигураций систем различной структуры. Среди всех возможных газогидратных каркасов очевидным преимуществом обладают те, которые характеризуются очень малым отклонением от тетраэдрической координации Н-связей. В этом случае углы O–O–O между Н-связями (~109,5°) наилучшим образом соответствуют геометрии молекулы воды. Поэтому грани газогидратных полостей чаще всего пятиугольные (угол правильного пятиугольника равен 108°). Квадратные и шестиугольные грани вызывают заметные деформации. Однако,

для оценки стабильности газогидратных структур важно также учитывать число энергетически более выгодных типов Н-связей, соответствующих более выгодным транс-конфигурациям Н-связанных пар молекул. Молекулярные конфигурации с максимальным числом более выгодных Н-связей могут быть вычислены в ходе комбинаторной оптимизации с использованием топологических моделей. Особый интерес этой задачи заключается в том, что оптимизация по числу более выгодных Н-связей, в противовес геометрическим аргументам, отдает предпочтение полиэдрическим структурам и трехмерным каркасам без пятиугольных граней. Поэтому необходимо провести сравнительный анализ двух конкурирующих факторов стабильности. Первый геометрический фактор стабильности учитывает степень тетраэдричности водного каркаса. Второй топологический фактор стабильности учитывает число более выгодных типов Н-связей.

5) Еще одной важной задачей, нацеленной на понимание энергетики протонных конфигураций льда и газовых гидратов, а также низкотемпературной протонной упорядоченности этих систем, является разработка эффективных методов оценки вклада упругой энергии. Исследование упругих свойств газовых гидратов и льда имеет также важное самостоятельное значение. Равновесные размеры и форма элементарной ячейки не одинаковы для различных протонных конфигураций. При компьютерном моделировании длительность геометрической оптимизации молекулярных структур при фиксированных и свободных параметрах кристаллической решетки отличается на порядок и более. Поэтому особое значение приобретает разработка эффективных вычислительных процедур, позволяющих оценивать упругую энергию деформации множества различных протонных конфигураций при одних и тех же фиксированных значениях параметров кристаллической решетки. В качестве таких значений параметров кристаллической решетки естественно использовать стандартные экспериментальные значения, соответствующие протонно-неупорядоченным структурам. Кроме того, учет вклада упругой энергии в энергию стабилизации при стандартных фиксированных параметрах ячейки может способствовать более

глубокому пониманию имеющихся расхождений между результатами высокоточных квантово-химических методов и результатами расчетов с использованием потенциалов межмолекулярного взаимодействия в оценке относительной устойчивости протонных конфигураций обычного льда Ih. Дело в том, что большинство расчетов энергий протонных конфигураций с потенциалами межмолекулярного взаимодействия выполнены при фиксированных параметрах решетки, без учета вклада упругой энергии.

ГЛАВА 2. ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

2.1. Фактор-графы газогидратных каркасов

Как отмечалось в разделе 1.5 первой главы, новым эффективным подходом к анализу структуры пространственных сеток межмолекулярных связей является топологическая кристаллография, основным понятием которой является, так называемый, фактор-граф. Довольно наглядным является фактор-граф структуры гексагонального льда Ih [91], минимальная орторомбическая элементарная ячейка которого содержит всего лишь 8 молекул воды (рис. 14а). В этом случае фактор-граф сетки Н-связей может быть получен в результате применения следующей последовательности топологических преобразований. Сначала в силу периодических граничных условий в вертикальном направлении можно соединить напрямую выделенные белыми кружками вершины, учитывая направление связи. При этом две тождественные (в силу периодических условий) связи превращаются в одну. Это приводит к тому, что весь кристалл в комбинаторно-топологическом смысле становится эквивалентен сдвоенному слою льда, образованному соединением двух гексагональных монослоев (рис. 14б).

При дальнейших топологических преобразованиях (рис. 14б, в, г) получаем квазиодномерную нанотрубку квадратного сечения, топологически эквивалентную начальной трехмерной молекулярной структуре с периодическими граничными условиями в продольном направлении (рис. 14г). Топологическое замыкание в продольном направлении дает структуру (рис. 14е), которая и является фактор-графом исходной кристаллической решетки гексагонального льда с периодическими граничными условиями во всех трех направлениях. В данном случае появление искусственных двуугольных циклов обусловлено малым размером выбранной ячейки. Полученный фактор-граф топологически эквивалентен начальной трехмерной кристаллической структуре с минимальной орторомбической элементарной ячейкой, содержащей 8 молекул воды. Это означает, что мы можем строить и перечислять возможные бездефектные

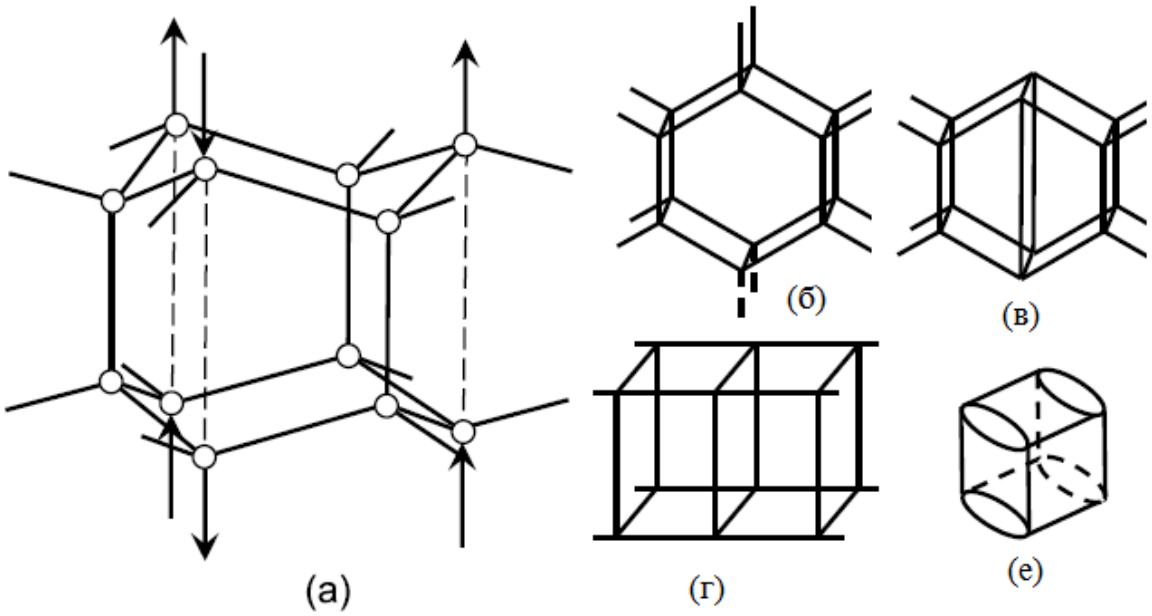

Рис. 14. Топологические преобразования элементарной ячейки гексагонального льда Ih: (а) исходная структура гексагонального льда; (б, в, г) преобразования сохраняющие топологию связывания; (е) конечный фактор-граф элементарной ячейки льда Ih.

протонные конфигурации с помощью этого фактор-графа. При этом каждая конфигурация ориентированного фактор-графа взаимно однозначно соответствует протонной конфигурации трехмерной молекулярной структуры. Учитывая направление связей в фактор-графе, при одинаковой нумерации вершин можно легко восстановить направление связей в трехмерной структуре и, следовательно, расположение атомов водорода (протонов) на Н-связях. С помощью специально разработанной программы были построены фактор-графы газогидратных каркасов КС-I и ГС-III, представленные на рис. (16) и (17). Элементарная ячейка каркаса газового гидрата КС-I содержит 46 молекул воды, ГС-III – 34 молекулы (рис. 15).

Следует подчеркнуть, что существует много вариантов изображения одного и того же фактор-графа. Наиболее наглядным является изображение, в котором вершины графа расположены на поверхности отдельной газогидратной полости и внутри нее. Алгоритм построения такой формы фактор-графа газогидратных каркасов включает следующие этапы:

1) Задать и зафиксировать координаты вершин, образующих отдельную

газогидратную полость.

2) Пронумеровать пары всех соседних вершин (ребер) с учетом периодических граничных условий.

3) Представить сумму квадратов длин ребер графа, не принадлежащих полости, в виде функции свободных, т.е. незафиксированных координат (42).

4) Минимизировать полученную функцию $\mathrm{F}(x_i)$ и найти координаты свободных вершин.

$$\mathrm{F}(x_1,\, x_2,\, ..x_n) \;= \sum_{i=1}^{\mathrm{m}} (x_{i1} - x_{i2})^2 \to \min \qquad (42)$$

Здесь $x_1 \ldots . x_n$ – координаты свободных вершин, x_{i1} и x_{i2} координаты вершин i-того ребра, m – число ребер, не принадлежащих внешней полости. Если число молекул в элементарной ячейке каркаса равно N, а в качестве внешней полости выбрана малая полость D, образованная двадцатью молекулами, то число свободных переменных функции $\mathrm{F}(x_i)$: $n = 3(N - 20)$. Число Н-связей в газогидратных каркасах и в любых 4-х координированных льдоподобных системах вдвое превосходит число молекул, а число Н-связей на поверхности изолированной полиэдрической полости в полтора раза больше числа вершин. Поэтому число внутренних ребер фактор-графа, построенного на основе малой полости, $m = 2N - 30$. Для каркаса КС-I $N = 46$, значит число n аргументов целевой функции равно 78. Начальные координаты свободных вершин лучше всего положить равными координатам центра полости (нулю).

В результате оптимизации все свободные вершины будут располагаться внутри выбранной полости. Минимизация функции (42) эквивалентна системе линейных уравнений. Но проще сразу воспользоваться стандартными программами вычисления минимума функции многих переменных. Для повышения наглядности полученные внутренние вершины с помощью элементарных преобразований можно перераспределить в радиальном направлении от центра полости, сгущая или, наоборот, разрежая центральную часть. Подобный алгоритм был использован

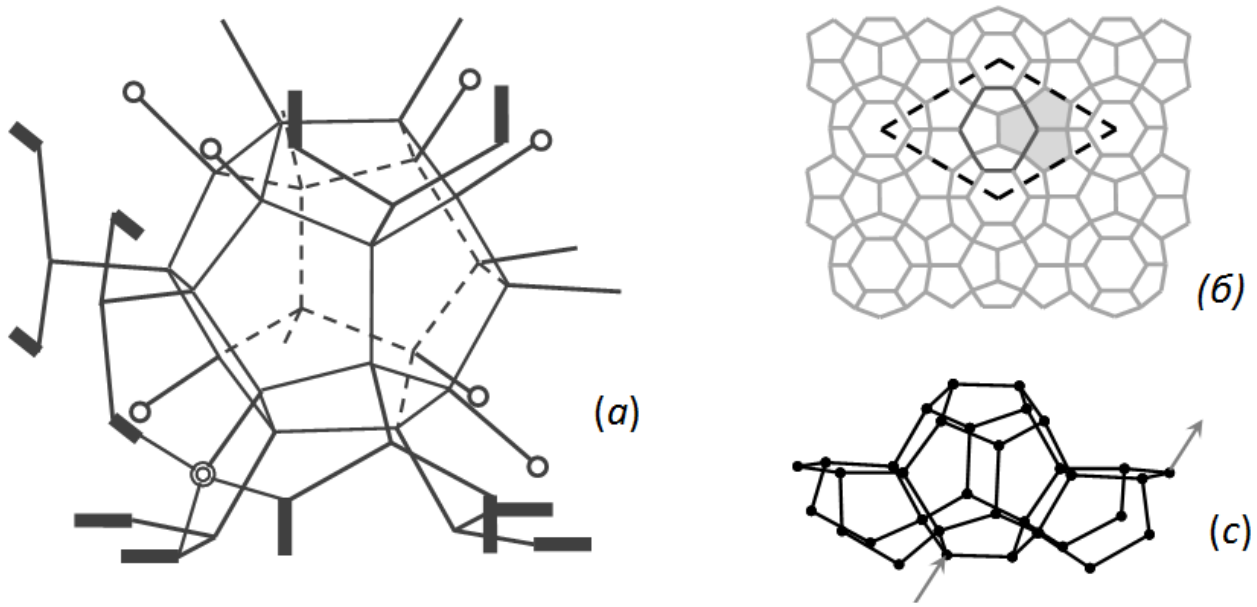

Рис. 15. (а) – положение атомов кислорода и водородных связей в элементарной ячейке КС-I; (б) – каркас ГС-III, содержащий полость D (в центре), D' (серый цвет), и E (по углам элементарной ячейки); (с) – позиция атомов кислорода в элементарной ячейке ГС-III; две эквивалентные водородные связи показаны серыми стрелками.

ранее для построения плоских изображений отдельных газогидратных полостей (диаграмм Шлегеля) [92].

Элементарная ячейка каркаса газового гидрата КС-I на рис. 15а содержит малую полость D, состоящая из 20 молекул воды, и 8 внутренних молекул, которые обозначены белыми кружками. Кроме того, 6 молекул расположены на каждой стороне куба элементарной ячейки. Эквивалентные Н-связи обозначены жирными линиями. Стоит отметить, что условность выбора элементарной ячейки заключается не только в количестве молекул воды, но и расположение атомов кислорода внутри элементарной ячейки. В данном случае (рис. 15а) D полость находится в центре элементарной ячейки. Этот выбор был сделан на основе соображений о важности кубической симметрии структуры КС-I для построения наглядного фактор-графа.

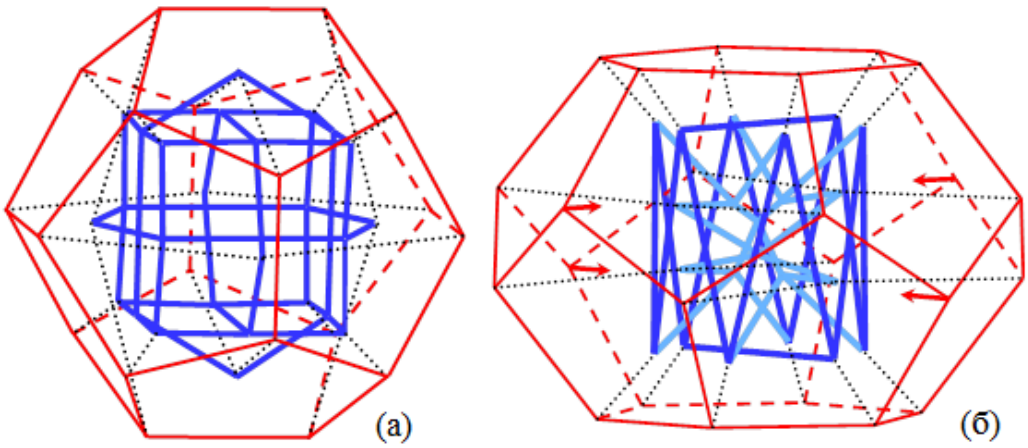

Рис. 16. Эквивалентные фактор-графы газогидратного каркаса КС-I. Красным цветом показаны ребра внешних полостей. Синие и черные точечные линии соответствуют внутренним ребрам графов. Стрелки (б) указывают положение не отмеченных ребер во втором фактор-графе.

Наглядность и понятность фактор-графов существенно зависит от конкретного расположения вершин. Кубическое расположение внутренних вершин фактор-графа (рис. 16а) было получено с помощью изложенного выше алгоритма и дополнительного перераспределения внутренних точек в радиальном направлении. Здесь важную роль сыграл тот факт, что кубическая симметрия ячейки хорошо согласуется с симметрией внешней полости. Фактор-граф газогидратного каркаса КС-I (рис. 16а) содержит в качестве основной малую полость D в форме пентагонального додекаэдра, которая состоит из 20 молекул воды. Фактор-граф включает 8 внутренних молекул в форме куба и еще 18 молекул, образующие три шестиугольника, которые опоясывают внутренний куб. Ребра, соединяющие внутренние вершины с вершинами внешней полости, показаны точечными линиями.

Вторая версия этого же фактор-графа, построенная на базе полости T, более трудна для восприятия (рис. 16б). Поиск наиболее наглядного изображения фактор-графа представляет собой отдельную задачу. Но важно подчеркнуть, что здесь мы имеем два геометрически разных изображения одного и того же фактор-графа.

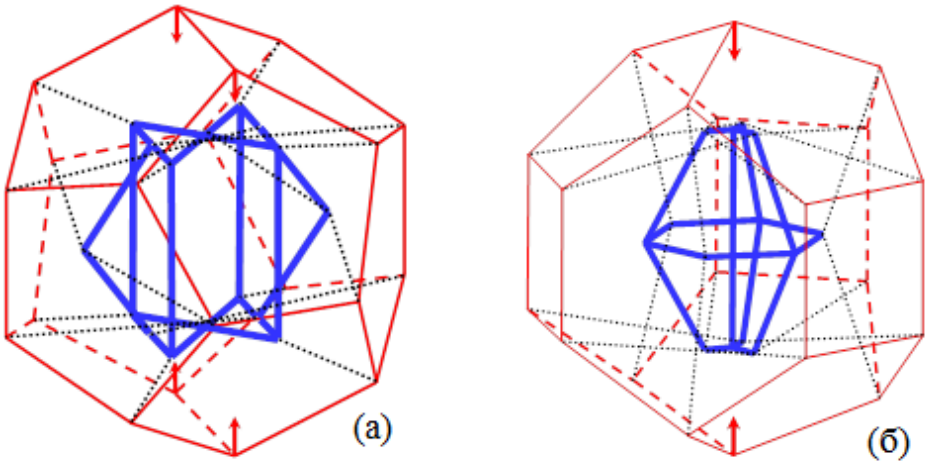

Рис. 17. Фактор-графы газогидратного каркаса ГС-III.

Оба они представляют одну и ту же элементарную ячейку с периодическими граничными условиями и одну бесконечную периодическую структуру. Поэтому вполне достаточно иметь хотя бы один удобный для использования фактор-граф.

Структура ГС-III (рис. 17) содержит 3 типа полостей, две обычные малые полости D и одна малая полость D' на каждую элементарную ячейку (глава 1, раздел 1.1, табл. 2). Обе эти полости состоят из 20 молекул воды. Так же имеется большая полость E, состоящая из 36 молекул (глава 1, раздел 1.1, рис. 2). Элементарная ячейка этого каркаса состоит из 34 молекул воды. Поэтому построение фактор-графа на основе большой полости E затруднительно.

Фактор-графы, построенные на основе полостей D и D', показаны на рис. 17. Здесь удалось сделать достаточно наглядными оба варианта. Первоначально был также использован изложенный выше алгоритм. Однако, для построения фактор-графа, основанного на полости D', потребовались дополнительные топологически эквивалентные преобразования. Аналогичным образом был вычислен фактор-граф газогидратного каркаса КС-II. Однако, из-за большого числа вершин (136) этот граф не имеет столь же ясного визуального образа, как фактор-графы каркасов КС-I и ГС-III, даже учитывая возможность вращения на экране компьютера.

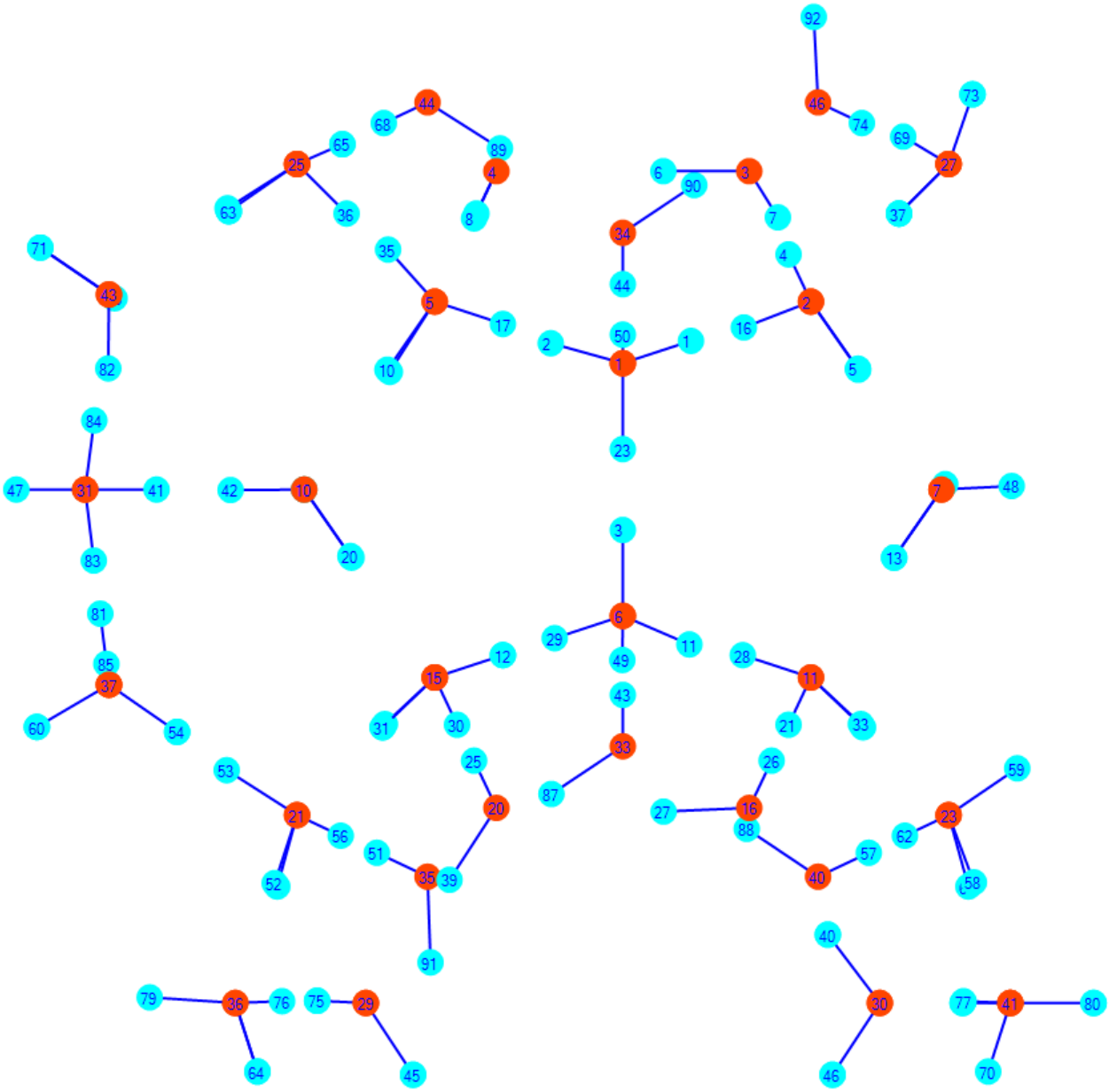

Рис. 18. Трехмерная структура элементарной ячейки каркаса КС-I.

В диссертационной работе используется двоякое представление структуры газогидратных каркасов: в виде реальной трехмерной структуры с координатами X, Y, Z всех атомов (рис. 18) и в виде ориентированного фактор-графа (рис. 19). Имеется взаимно однозначное соответствие между протонной конфигурацией в трехмерном пространстве и направлением всех связей фактор-графа на топологической модели каркаса.

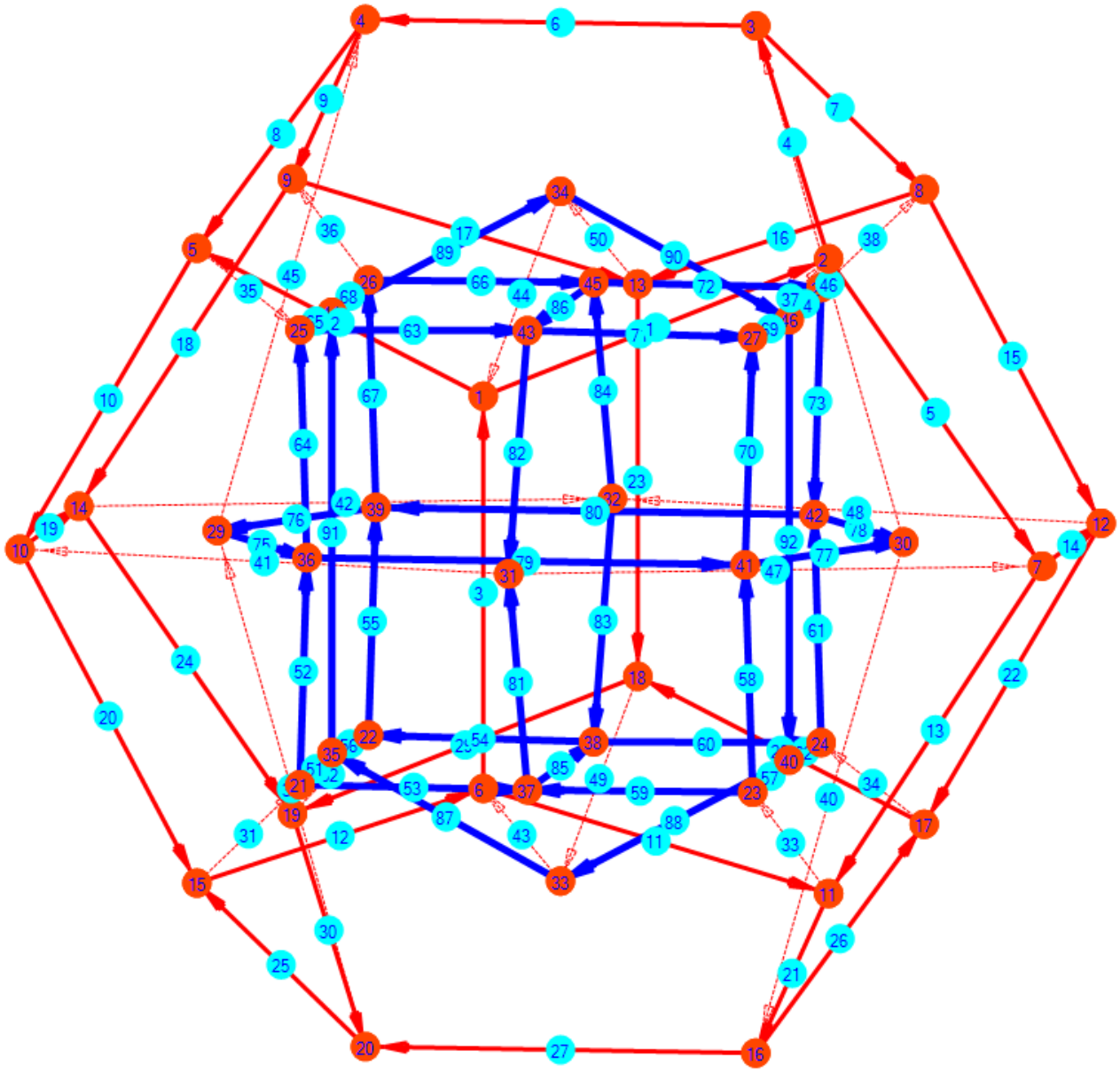

Рис. 19. Фактор-граф каркаса КС-I.

2.2. Применеие фактор-графов в исследовании газогидратных каркасов

Полученные фактор-графы были использованы для вычисления всех бездефектных протонных конфигураций каркасов КС-I и ГС-III, подчиняющихся правилам льда Бернала-Фаулера. Число таких конфигураций получилось равным 822 823 400 и 5 568 720 соответственно. Число всех возможных бездефектных протонных конфигураций, вычисленное с помощью фактор-графа каркаса КС-I,

согласуется с предыдущим результатом [90], который был получен с использованием более сложного и менее наглядного алгоритма. В то же время это число существенно отличается от числа, полученного другими авторами [30], которое равно 685 686 200, т.е. ровно 5/6 от полученного в данной работе результата.

Распределение всех конфигураций Бернала-Фаулера для газогидратного каркаса КС-I по числу сильных H-связей показано на рис. 20. Из него следует, что число конфигураций с большим (50 и более) числом сильных H-связей (модель SWB) крайне невелико и составляет менее 0.33% от общего числа всех конфигураций. Общее число H-связей в этом каркасе равно 46 × 2 = 92.

Фактор-графы газогидратных каркасов могут быть полезны при изучении топологических закономерностей перехода протонов по цепочкам H-связей. Преимущество фактор-графов перед обычными способами изображения кристаллических структур заключается в том, что замкнутые циклы H-связей внутри элементарной ячейки и циклы, выходящие за пределы элементарной ячейки, одинаково доступны и наглядны. Цикловая структура фактор-графа и другие топологические свойства не зависят от выбора элементарной ячейки. От выбора ячейки зависит лишь изображение фактор-графа. Например, различные полости могут быть использованы в качестве внешней оболочки.

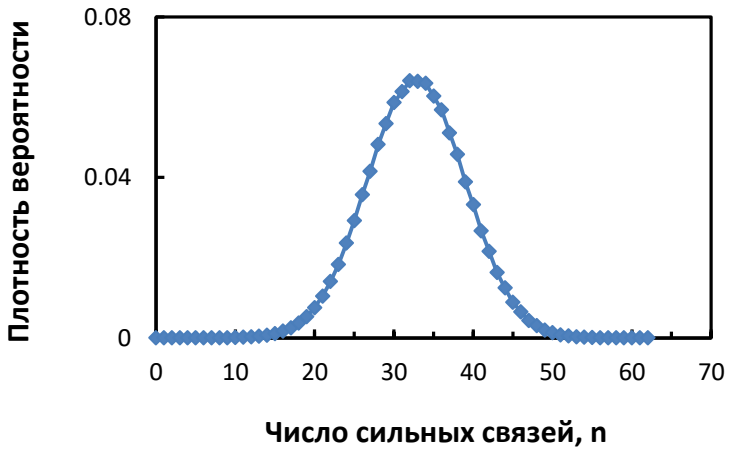

Рис. 20. Функция распределения вероятности бездефектных протонных конфигураций элементарной ячейки каркаса КС-I по числу сильных H-связей.

Изменение структуры протонной подсистемы во льду и газогидратных каркасах (особенно при низкой температуре) связано с появлением структурных дефектов, нарушающих правила Бернала-Фаулера. Движение дефекта сопровождается последовательным сдвигом протонов вдоль случайной однонаправленной цепочки Н-связей [1]. Замыкание цепочки Н-связей вызывает исчезновение дефекта. В теоретико-графовом представлении молекулярной структуры это соответствует изменению направления стрелок вдоль замкнутого контура.

Статистические и топологические закономерности случайных перемещений протонов вдоль однонаправленных цепочек Н-связей были установлены с помощью специальной компьютерной программы. Программа генерирует последовательный переворот стрелок воль случайных траекторий фактор-графа. Распределения замкнутых контуров по числу ребер (Н-связей) в каркасах КС-I и ГС-III, показаны на рис. 21. Белые столбцы диаграммы соответствуют цепочкам Н-связей, которые заканчиваются самопересечением. Здесь учитываются все связи траектории. Черные столбцы соответствуют лишь тем частям этих цепочек, которые образуют закрытый контур. В обоих случаях для вычисления распределений цепочек по числу Н-связей было сгенерировано 10 000 000 случайных траекторий, заканчивающихся самопересечением.

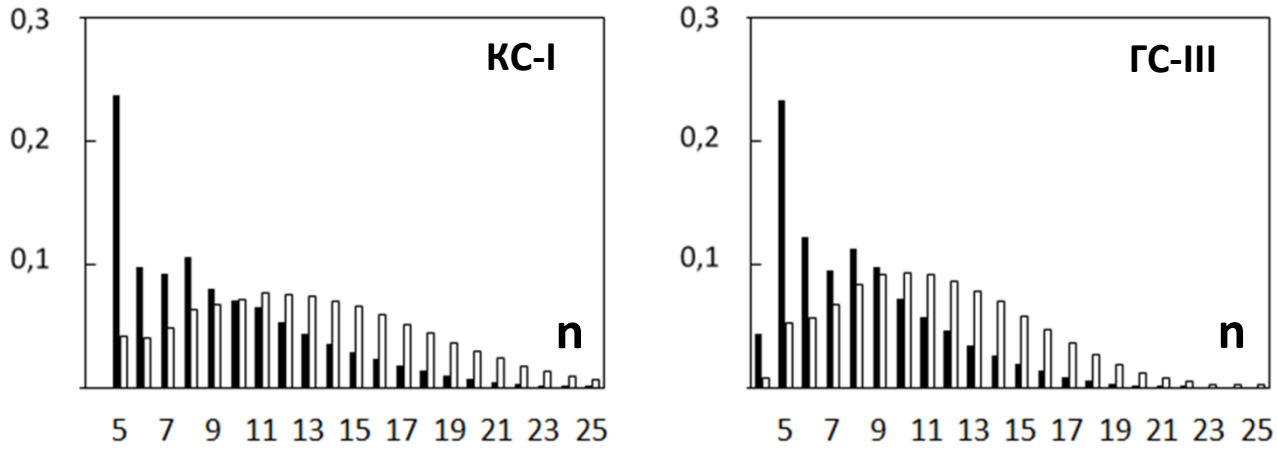

Рис. 21. Вероятность появления (доля) n-членных однонаправленных цепочек Н-связей в фактор-графах каркасов КС-I и ГС-III. Замкнутые циклы – черные столбцы; цепочки, заканчивающиеся самопересечением – белые столбцы.

Некоторые из построенных случайных циклов соответствуют искусственным бесконечным циклам, которые проходят через противоположные границы элементарной ячейки (циклы, состоящие из семи связей в КС-I). Фактически это почти прямолинейные бесконечные цепочки связей, замыкающиеся на бесконечности. Эти искусственные циклы были исключены. Примечательно, что большая часть всех замкнутых циклов на рис. 20 (черные столбцы) являются пентагональными. Еще большая часть такого рода элементарных (гексагональных) циклов была получена при моделировании больших элементарных ячеек гексагонального и кубического льда [93]. Однако это не означает, что в объёмных структурах льда и газового гидрата структурные изменения происходят так часто из-за изменения направления Н-связей внутри элементарных циклов (пентагональных и гексагональных). Дело в том, что когда происходит циклическое замыкание, меняется направление Н-связей только для найденного закрытого цикла, и тем самым игнорируется начальная часть цепочки вместе с точкой начального дефекта. С учетом начальной части цепочки распределение вероятности цепочек по числу связей становится более плавным и одномодовым (рис. 21, белые столбцы).

2.3. Перечисление протонных конфигураций с помощью метода трансфер-матрицы

Общее число протонных конфигураций в любой квазиодномерной системе может быть получено при помощи метода трансфер-матрицы [94]. Недавно, такие вычисления были проведены для льдоподобных систем [95-98]. Для элементарной ячейки гексагонального льда, состоящей из 8 молекул воды, число конфигураций, подчиняющихся правилам Бернала-Фаулера, для всех возможных направлений внешних горизонтальных Н-связей показано на рис. 22. Они образуют трансфер-матрицу **M**, размер которой (4 x 4) определяется общим числом всех возможных направлений внешних связей. Используя метод трансфер-матрицы, число протонных конфигураций для льдоподобных систем с периодическими граничными условиями, состоящих из n элементов, может быть вычислено по

формуле:

$$X_n = Tr(\boldsymbol{M}^n) = \sum_{i=1}^{N} \lambda_i^n \qquad (43)$$

где Tr – след матрицы, λ_i – собственные значения матрицы. Таким образом, число конфигураций, подчиняющихся правилам Бернала-Фаулера, в элементарной ячейке льда Ih, состоящей из 8 молекул воды (два элемента квазиодномерной диаграммы), равно следу квадрата трансфер-матрицы: $Tr(\boldsymbol{M}^2)$. В данной случае $\lambda_1 = 9,\ \lambda_{2,3} = 4,\ \lambda_4 = 1$ [99]. Поэтому общее число бездефектных конфигураций в минимальной орторомбической элементарной ячейке льда Ih $X_n = 92 + 242 + 1 = 114$. Это известный результат [100]. Однако совместное применение методов топологической кристаллографии и матрицы переноса представляет собой более простой и легко проверяемый способ получения подобных результатов. Элементарная ячейка газового гидрата КС-I состоит из 46 молекул воды и

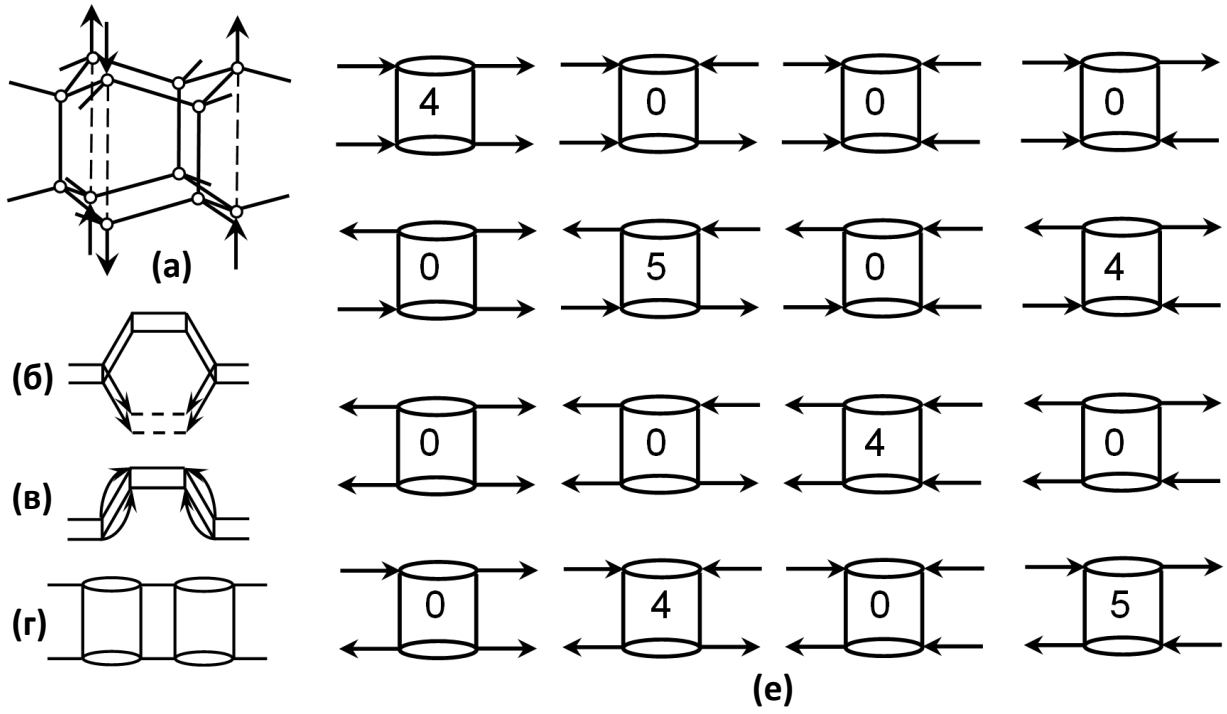

Рис. 22. (а) – элементарная ячейка льда Ih, состоящая из 8 молекул воды, (б-г) – топологические преобразования гексагонального бислоя льда, перпендикулярного оси С, (е) – схема вычисления и элементы трансфер-матрицы для элементарной ячейки льда Ih.

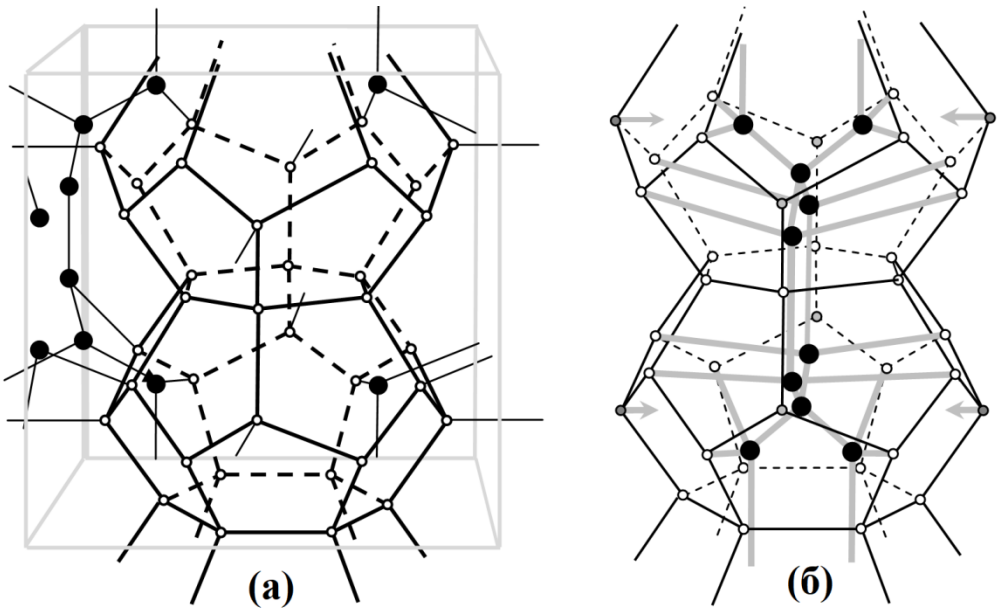

Рис. 23. Топологически эквивалентное преобразование элементарной ячейки газогидратного каркаса КС-I в квазиодномерную структуру.

содержит в себе два типа полостей. Две полости Т легко видеть на рис. 23. Эта элементарная ячейка содержит 36 молекул воды, образующих две изображенные полости Т (показано положение только атомов кислорода). В дополнение, 10 боковых молекул (6 слева и 4 сзади) относятся к этой элементарной ячейке. Эти молекулы изображены черными кружками. В результате, мы имеем все 46 молекул в элементарной ячейке. На каждой из четырех вертикальных граней кубической ячейки расположено две молекулы.

Четыре пары эквивалентных узлов, расположенные на вертикальных ребрах ячейки, топологически соответствуют одной паре внутренних узлов (рис. 23). Эта пара расположена на вертикальной линии, которая проходит через центр элементарной ячейки. Кроме того, две оставшиеся пары молекул левой боковой грани (и их изображения справа) отображаются на параллельной плоскости, которая проходит через центр ячейки. В результате образуется параллельный шестиугольник (рис. 23б). Аналогично, четыре молекулы воды, расположенные на задней поверхности, и их изображения (на передней панели) проецируются на параллельную плоскость, проходя через центр ячейки. В результате внутри вертикального ряда полостей Т образуется цепочка шестиугольников. Сохранение

топологии Н-связей приводит к графу, показанному на рис. 23б. Следует добавить, что четыре противоположных пар вершин (маленькие серые кружки) напрямую связаны друг с другом (две пары показаны стрелками). В топологическом смысле полученная структура эквивалентна исходной элементарной ячейке (рис. 23). Чтобы вычислить общее число конфигураций, подчиняющихся правилам льда Бернала – Фаулера, для газового гидрата КС-I, мы можем теперь использовать метод трансфер-матрицы. В этом случае два участка квазиодномерной системы (две полости Т) включены в одну элементарную ячейку. Размер трансфер-матрицы равен числу всех различных направлений внешних Н-связей для каждого элемента квазиодномерной системы. Число конфигураций Бернала – Фаулера для ограничивающего гексагонального кольца молекул воды составляет $3^6 + 1 = 730$ [95]. Однако необходимо также учитывать четыре возможных направления двух вертикальных Н-связей, которые проходят через горизонтальные гексагональные кольца. В результате размер матрицы переноса равен 2920×2920 (730 × 4 = 2920). Еще один важный момент заключается в том, что здесь нам нужны две разные матрицы переноса, поскольку полости имеют разную ориентацию. Первая матрица $\boldsymbol{A}$ задает число допустимых конфигураций $\boldsymbol{A}_{ij}$ в нижней полости для всех возможных направлений заданных Н-связей в нижней и верхней частях полости (шестиугольник и две вертикальные Н-связи). Вторая матрица $\boldsymbol{B}$ задает число конфигураций протонов в верхней полости $\boldsymbol{B}_{jk}$ для всех направлений внешних Н-связей. Для всей элементарной ячейки матрица переноса $\boldsymbol{M}$ является произведением двух матриц: $\boldsymbol{A}$ и $\boldsymbol{B}$. Когда периодические граничные условия также применяются в вертикальном направлении, то, согласно уравнению (43), число протонных конфигураций $X_n = Tr(\boldsymbol{M}^n)$, где $\boldsymbol{M} = \boldsymbol{A} * \boldsymbol{B}$, n – длина одномерно расширенной элементарной ячейки $(1 \times 1 \times n)$.

Трансфер-матрицы $\boldsymbol{A}$ и $\boldsymbol{B}$ рассчитывались по специальной программе. Было установлено, что для элементарной ячейки с периодическими граничными условиями во всех трех направлениях число конфигураций, подчиняющихся правилам льда Бернала – Фаулера, $X_1 = Tr(\boldsymbol{M}) = 822\,823\,440$. Полученное

число всех возможных бездефектных протонных конфигураций газогидратного каркаса КС-I в точности совпало с результатом, полученным с помощью конечного фактор-графа (предыдущий раздел). Трансфер-матрица $\boldsymbol{M}$ позволяет также вычислить точное число конфигураций в сдвоенной ячейке: $X_2 = Tr\,(\boldsymbol{M^2}) = 208\,662\,423\,394\,711\,512$, а также значение остаточной энтропии для бесконечного расширения элементарной ячейки в одном направлении $(1 \times 1 \times n)$, т.е. когда $n \to \infty$. Согласно уравнению (43), асимптотическое значение остаточной энтропии $S = ln(\lambda_{max})/N$, т.е. определяется максимальным собственным значением трансфер-матрицы. Максимальное собственное значение было рассчитано с использованием итерационного метода [101]: $\lambda_{max} \cong 3{,}6012886 \times 10^8$. Следовательно, асимптотическое значение остаточной энтропии для одномерно расширенной элементарной ячейки газогидратного каркаса КС-I составляет $S = ln(\lambda_{max})/46 \cong 0{,}428304$. Это предел последовательности $S_1 = ln\,(X_1)/46 = 0{,}446266$, $S_2 = ln\,(X_2)/92 = 0{,}433472$ и т. д.

2.4. Компьютерные программы построения конфигураций газовых гидратов

Во время работы над диссертацией были разработаны и зарегистрированы в реестре государственных программ ФИПС две программы. Обе программы были написаны на языке программирования C# (C-Sharp). Первая программа имеет название “Программа построения молекулярных конфигураций газогидратных каркасов с различным расположением атомов водорода”. Эта программа предназначена для компьютерного моделирования газовых гидратов. Она позволяет строить молекулярные конфигурации газогидратных каркасов, отличающиеся расположением атомов водорода на Н-связях. В программе был реализован алгоритм вычисления координат атомов кислорода и водорода для элементарных ячеек каркасов кубической структуры КС-I и КС-II, а также гексагональной структуры ГС-III. Число молекул в этих ячейках равно 46, 136 и 34, соответственно. Входные данные: тип каркаса, число протонных конфигураций, суммарный дипольный момент (нулевой или произвольный). Выходные данные: координаты всех атомов в элементарных ячейках для всех конфигураций. В первой

строке наряду с числом атомов указано число более прочных транс-конфигураций водородно-связанных пар молекул (число сильных Н-связей).

Вторая программа называется “Программа построения молекулярных конфигураций полиэдрических структур в форме полостей газовых гидратов с различным расположением атомов водорода”. Эта программа предназначена для компьютерного моделирования полиэдрических структур в форме полостей газогидратных каркасов кубической структуры КС-I и КС-II, а также гексагональной структуры ГС-III. Всего в этих трех каркасах газовых гидратов существует пять видов полостей: полость D (20), полость D' (20), полость T (24), полость H (28) и полость E (36), где в скобках указано число молекул воды, образующих соответствующую полость. Конфигурации этих структур, отличающиеся расположением атомов водорода на Н-связях, энергетически неэквивалентны, что может представлять интерес для моделирования процесса гидратообразования. Входные данные программы: тип полости, число протонных конфигураций, дискретная модель межмолекулярного взаимодействия (SWB или SWEB). Выходными данными программы являются координаты всех атомов конфигураций, которые являются наиболее стабильными согласно двум дискретным моделям межмолекулярного взаимодействия SWB и SWEB. Первая модель учитывает взаимодействие лишь ближайших молекул. Вторая модель учитывает также взаимодействие вторых и третьих соседей и для изолированных полиэдрических структур является значительно более точной [54].

Выводы ко второй главе

Полученные фактор-графы газогидратных каркасов КС-I и ГС-III оказались очень удобным инструментом для исследования протонного беспорядка. Во-первых, из всего множества топологически эквивалентных изображений этих графов удалось получить очень наглядные и легко воспринимаемые геометрические структуры. Важность этого обстоятельства связана с тем, что число вершин графов (молекул в элементарных ячейках) довольно велико. Во-вторых, полученные фактор-графы сильно упростили и сделали легкопроверяемым

перечисление всех бездефектных протонных конфигураций в элементарных ячейках. Было установлено, что число всех возможных бездефектных протонных конфигураций в каркасах газовых гидратов КС-I и ГС-III, подчиняющихся известным правилам льда Бенрала-Фаулера, равно 822 823 440 и 5 568 720, соответственно. Результат для каркаса КС-I был подтвержден также с использованием квазиодномерных представлений каркаса и метода матрицы переноса. В-третьих, фактор-графы послужили алгоритмической основой для быстрого построения трехмерных молекулярных конфигураций газогидратных каркасов. В-четвертых, фактор-графы облегчили разработку алгоритмов изменения структуры протонной подсистемы. Обычно это достигается за счет изменения направления Н-связей в случайных замкнутых циклах, а в фактор-графах нет проблемы с трансграничными циклами. И, наконец, фактор-графы послужили надежной основой для изучения статистики циклических сдвигов протонов по цепочкам Н-связей.

ГЛАВА 3. ЭНЕРГЕТИКА ПРОТОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ГАЗОГИДРАТНЫХ КАРКАСОВ

Для понимания энергетики всего множества протонных конфигураций льдоподобных систем недостаточно изучить свойства лишь случайных конфигураций. В силу закона больших чисел энергии случайных конфигураций незначительно отличаются от среднего значения, т.к. энергия каждой конфигурации сама является суммой большого числа случайных величин. Протонные конфигурации с экстремальными значениями энергии стабилизации и других характеристик, а также методы поиска таких конфигураций, представляют особый интерес. Именно эти конфигурации характеризуют общую вариацию свойств за счет протонного беспорядка. Учет экстремальных конфигураций может также позволить более точно оценить корреляцию значений энергии и других характеристик, получаемых с помощью различных расчетных методов. Высокая степень согласованности различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия в оценке основных физических характеристик может означать их пригодность для исследования влияния протонного беспорядка на свойства газогидратных систем и льда. Упрощенные, но достаточно точные потенциалы межмолекулярного взаимодействия позволяют рассчитывать свойства большого числа конфигураций, что способствует лучшему пониманию структурных особенностей, определяющих стабильность газогидратных структур и льда.

3.1. Комбинированный метод моделируемого отжига

Фактор-графы газогидратных каркасов (вторая глава) были использованы для построения различных протонных конфигураций, в том числе тех, которые обладают экстремальными значениями энергии (наиболее энергетически выгодные и энергетически невыгодные конфигурации). Для этого на основе метода моделируемого отжига был построен новый дискретно-непрерывный метод глобальной оптимизации структуры протонной подсистемы. Этот метод объединяет вычисление энергий локальных минимумов с помощью потенциалов межмолекулярного взаимодействия и быстрый переход от одного локального

минимума к другому. Дискретность алгоритма заключается в том, что поиск новых протонных конфигураций производится путем сдвига направления Н-связи внутри случайного замкнутого цикла. При таком сдвиге правила льда Бернала-Фаулера не нарушаются, и при этом получается новая бездефектная протонная конфигурация. Непрерывность алгоритма заключается в том, что сравниваются между собой значения, вычисленные в ходе обычной локальной оптимизации непрерывных функций многих переменных. Этими значениями являются энергии конкретных протонных конфигураций, которые могут быть получены, в частности, с помощью потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Возможность применения нового метода глобальной оптимизации обусловлена ячеечным характером протонного

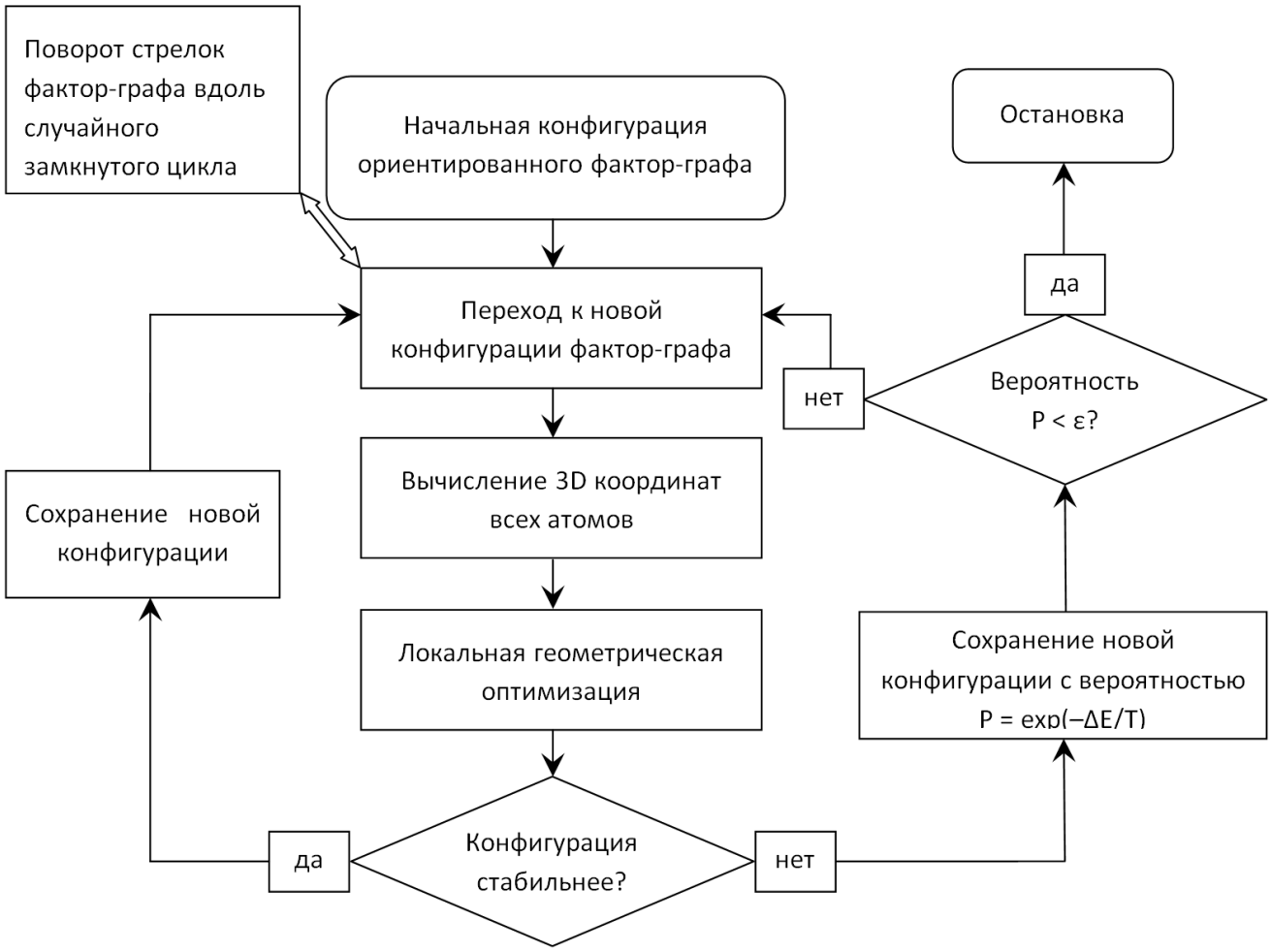

Рис. 24. Блок-схема дискретно-непрерывного метода глобальной оптимизации структуры протонной подсистемы.

беспорядка во льду и льдоподобных системах [102], а также тем, что приближенное положение локальных минимумов в конфигурационном пространстве предсказуемо. Блок-схема метода показана на рис. 24.

Для реализации алгоритма глобальной оптимизации структуры протонной подсистемы необходимо иметь следующие программы:

1) программу генерирования конфигураций ориентированного графа структуры с соблюдением правил льда Бернала-Фаулера (две входящих и две выходящих стрелки в каждом узле),

2) программу построения трехмерных молекулярных структур, соответствующих конфигурациям ориентированного графа структуры,

3) программу локальной геометрической оптимизации молекулярных систем, например, с помощью межмолекулярных потенциалов взаимодействия. В настоящей работе локальная оптимизация проводилась с помощью пакета молекулярного моделирования Tinker.

Алгоритм оптимизации заключается в следующем. Сначала необходимо получить какую-либо начальную протонную конфигурацию фактор-графа структуры, построить соответствующую трехмерную структуру и геометрически ее оптимизировать. На каждом шаге алгоритма вновь построенные трехмерные молекулярные конфигурации локально оптимизируются, и энергия локального минимума новой протонной конфигурации сравнивается с энергией локального минимума предыдущей сохраненной конфигурации. Далее вычисляется вероятность перехода к новой протонной конфигурации по следующей формуле, взятой из стандартного метода моделируемого отжига:

$$P = \begin{cases} 1, & \Delta E < 0 \\ 1 - exp^{-\frac{\Delta E}{T}}, & \Delta E \geq 0 \end{cases} \qquad T = \frac{T_0}{\log k}, \ k \geq 2. \tag{44}$$

где ΔE – разница в энергии между конфигурациями, k – итерация, T – температура, T_0 – начальное значение температуры. Под температурой здесь фактически понимается некоторая величина, которая уменьшается с течением времени (число итераций) и тем самым уменьшается вероятность перехода к энергетически менее

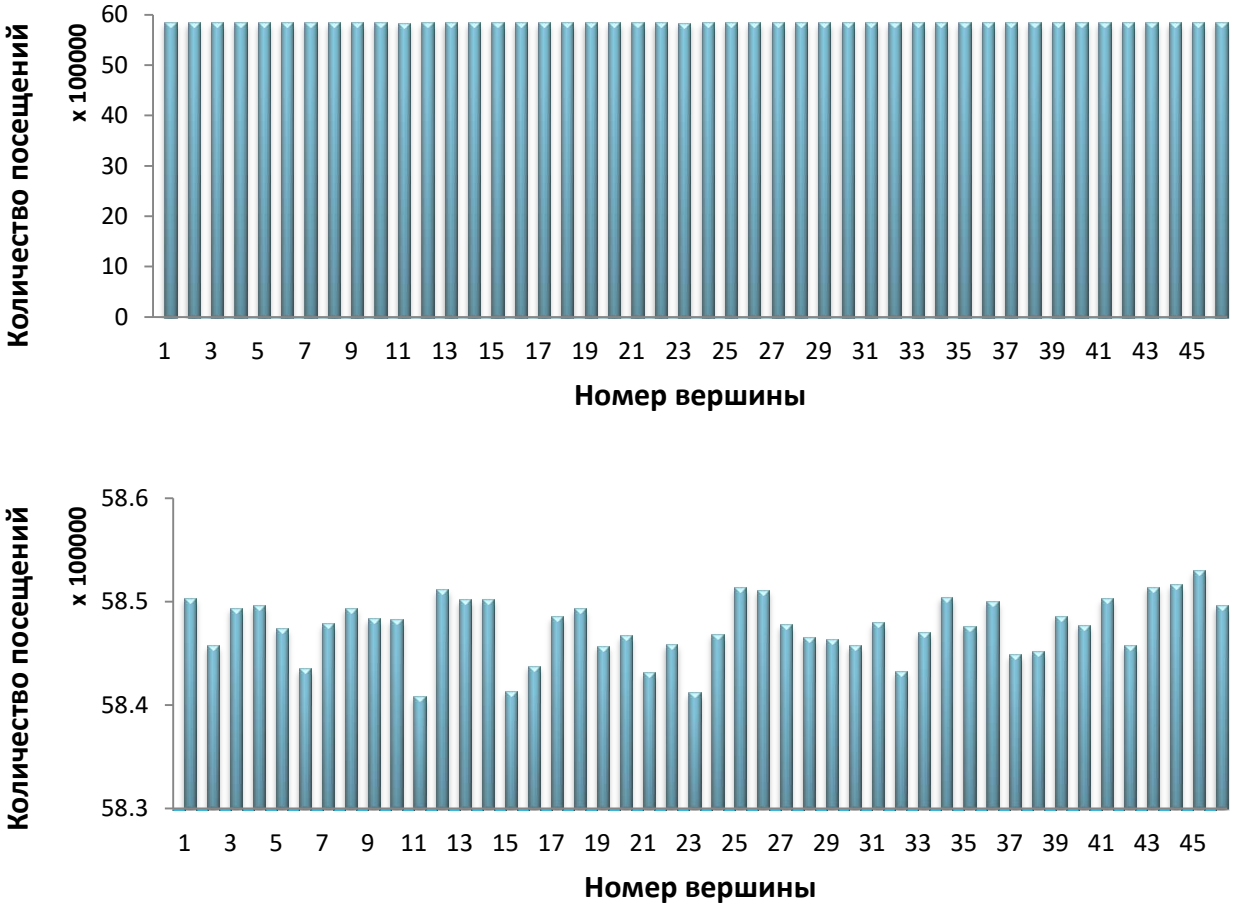

Рис. 25. Посещаемость вершин фактор-графа. По вертикали: количество посещений, по горизонтали: номер вершины. Снизу показан увеличенный масштаб верхней части диаграммы.

выгодной протонной конфигурации. После этого снова случайным образом находится и строится еще одна протонная конфигурация и алгоритм повторяется. С течением времени вероятность перехода к менее стабильной конфигурации снижается, и структура перестает изменяться. В итоге, поскольку сравнение проводится лишь по значениям энергий локальных минимумов потенциальной энергии системы, скорость достижения глобального минимума возрастает очень сильно по сравнению с обычным методом моделируемого отжига. Разработанный метод реализован в виде программного комплекса, объединяющего программы на языке C# и программы из пакета Tinker. Применение этого метода позволило значительно расширить представление о свойствах множества протонных конфигураций. Для проверки эргодичности приведенного выше комбинаторного алгоритма, обеспечивающего изменение структуры протонной подсистемы, было

получено распределение посещаемости всех вершин для каркаса КС-I (рис. 25). Как видно из рис. 25, все вершины посещаются примерно одинаковое количество раз, разница между экстремальными значениями около 0.2%.

3.2. Согласованность различных потенциалов в оценке энергетики протонных конфигураций

Разница энергий между различными протонными конфигурациями не велика. Ясно, что самые точные оценки могут быть получены с помощью высокоточных квантово-химических ab initio методов. Однако число протонных конфигураций настолько велико, что получение общего представления о свойствах всего множества конфигураций может быть достигнуто лишь с применением приближенных расчетных методов. В этой связи вопрос о степени согласованности результатов ab initio расчетов и результатов, полученных с применением межмолекулярных потенциалов, приобретает первостепенную важность. Этому, в частности, посвящена четвертая глава диссертации. Другим важным вопросом является вопрос о степени согласованности различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия между собой в оценке энергий различных протонных конфигураций. Далее представлены результаты сравнения различных потенциалов применительно к оценке энергий протонных конфигураций газогидратных каркасов.

В диссертационной работе использовано пять качественно различных потенциалов: SPC\E [103], TIP4P [104], TIP5P [105], TIP3f [106], AMOEBA [107]. Такие потенциалы как SPC\E (3-х узловой), TIP4P (4-х узловой) и TIP5P (5-и узловой) являются жесткими, так как форма молекулы воды считается неизменной. Они учитывают лишь движение молекул в пространстве без их деформации. Для 3-х узлового гибкого потенциала TIP3f, помимо изменения расположения молекул воды в пространстве, учитывается возможность изменять валентный угол молекулы воды: H-O-H. Самый точный из используемых в работе 3-х узловой потенциал AMOEBA в дополнение к выше перечисленным возможностям учитывает изменение длин H-связей и поляризуемость атомов. На основе этих пяти

качественно различных потенциалов был проведен расчет потенциальной энергии большого множества протонных конфигураций для каркасов газовых гидратов КС-I, КС-II и ГС-III, а также для 139 симметрически неэквивалентных протонных конфигураций гексагонального льда Ih с орторомбической сдвоенной элементарной ячейкой (16 молекул). Далее все значения энергии и суммарного дипольного момента приведены в расчете на одну молекулу.

Как отмечалось в первой главе (раздел 1.5), для льда и льдоподобных систем особое значение имеют методы вычисления дальнодействующего вклада в энергию межмолекулярного взаимодействия. Наиболее точные подходы основаны на методе Эвальда. При этом, как правило, накладывается дополнительное условие металлической фольги [108, 109]. Это условие позволяет исключить большой нефизический вклад в общую энергию, возникающей на границах периодически продолжаемой системы в случае ненулевого суммарного дипольного момента.

Согласно рис. 26, распределения протонных конфигураций, полученные с помощью различных потенциалов, в целом очень похожи между собой. Разброс по энергии для потенциала TIP4P заметно меньше, чем для других, но сама форма распределения отличается незначительно. Поэтому сразу можно предположить, что корреляция между значениями энергии, вычисленными с помощью

Таблица 3

Коэффициенты корреляции между значениями энергии, вычисленные с помощью пяти качественно различных потенциалов молекулярного взаимодействия, для 1000 случайных конфигураций КС-I с ненулевым дипольным моментом (в скобках даны значения с нулевым дипольным моментом).

	SPC\E	TIP4P	TIP5P	TIP3F	AMOEBA
SPC\E	1	0,94 (0,94)	0,92 (0,93)	0,93 (0,93)	0,96 (0,96)
TIP4P	0,94 (0,94)	1	0,80 (0,84)	0,78 (0,8)	0,86 (0,86)
TIP5P	0,92 (0,93)	0,80 (0,84)	1	0,97 (0,97)	0,95 (0,95)
TIP3F	0,93 (0,93)	0,78 (0,8)	0,97 (0,97)	1	0,95 (0,95)
AMOEBA	0,96 (0,96)	0,86 (0,86)	0,95 (0,95)	0,95 (0,95)	1

использованных пяти потенциалов межмолекулярного взаимодействия довольно высока. В табл. 3 представлены парные коэффициенты корреляции между значениями энергий протонных конфигураций, полученными с помощью пяти потенциалов. Самый высокий коэффициент корреляции в паре потенциалов SPC\E и AMOEBA, а так же в паре TIP5P и TIP3f. Следует пояснить, что самые энергетически не выгодные протонные конфигурации имеют максимальный дипольный момент (рис. 26). Для самых стабильных протонных конфигураций сделать подобный вывод сложнее, поскольку они имеют как нулевой, так и

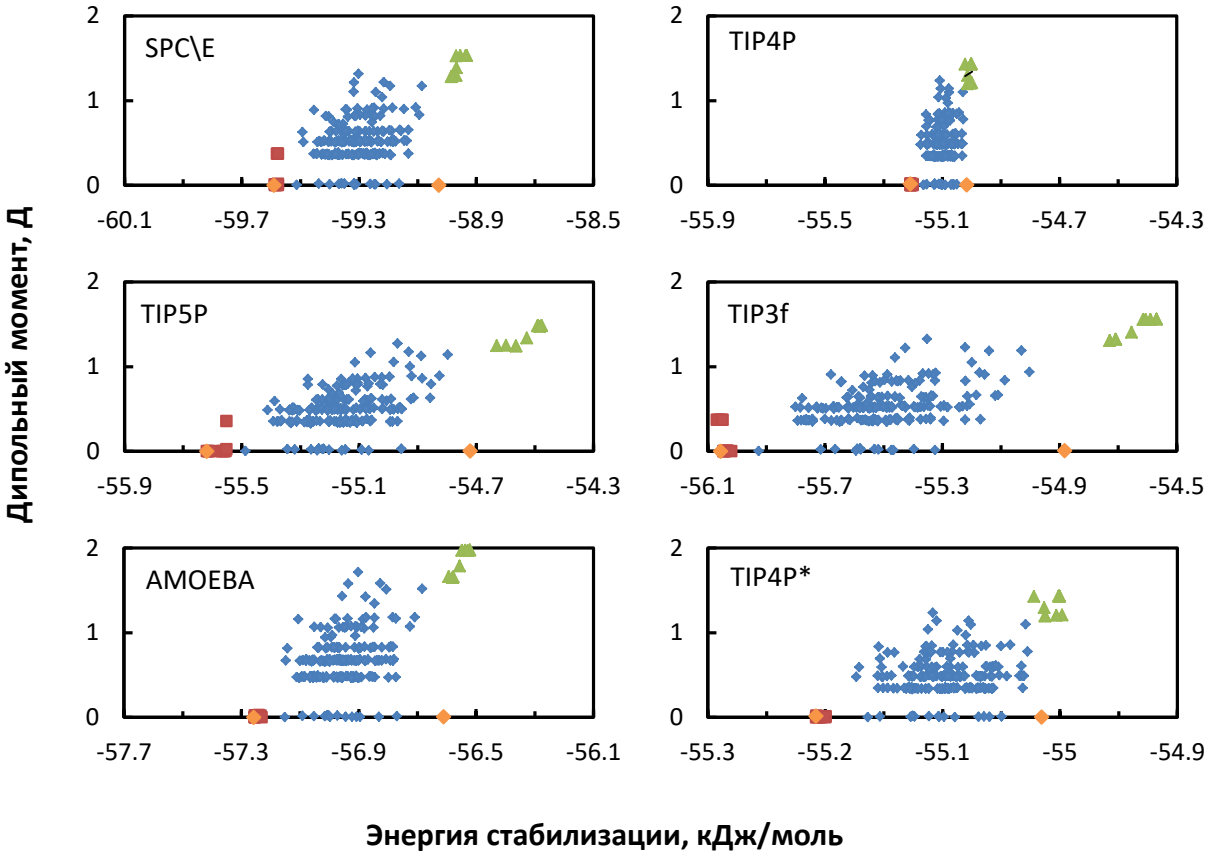

Рис. 26. Энергия стабилизации и суммарный дипольный момент $|\vec{D}|$ в расчете на одну молекулу элементарной ячейки каркаса КС-I. Данные соответствуют 200 случайным конфигурациям (синие); конфигурации с минимальной (красные) и максимальной энергией (зеленые), а также конфигурации с экстремальными значениями энергии при нулевом дипольном моменте (оранжевые) вычислены с помощью дискретно-непрерывного метода оптимизации. Диапазоны изменения энергии одинаковы, за исключением нижней панели справа, на которой данные для потенциала TIP4P показаны в расширенном масштабе.

ненулевой дипольный момент. Это довольно интересный результат, т.к. речь идет о поляризованности основного энергетического состояния. Самая стабильная протонная конфигурация каркаса КС-I (левый оранжевый ромб на рис. 26) имеет нулевой дипольный момент для всех потенциалов, за исключением потенциала TIP3f – для него самая стабильная протонная конфигурация имеет ненулевой дипольный момент. Самая стабильная протонная конфигурация этого каркаса была вычислена также Takeuchi et al. [30] с использованием потенциала TIP4P.

В ходе сравнительного анализа было установлено, что полученная этими авторами конфигурация, действительно, является очень стабильной, так как нами было обнаружено всего лишь четыре более стабильные конфигурации для потенциала TIP4P. Для конфигураций с нулевым дипольным моментом (рис. 26) разброс по энергии является приблизительно одинаковым для всех потенциалов и находится в пределах 0.6 – 1.2 кДж/моль. Исключением является потенциал TIP4P, для которого разброс по энергии составляет всего 0.2 кДж/моль.

Представляет также интерес согласованность результатов, полученных с помощью простейшей дискретной модели сильных и слабых связей SWB и с помощью потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Распределение протонных конфигураций по энергии и числу сильных связей, образованных

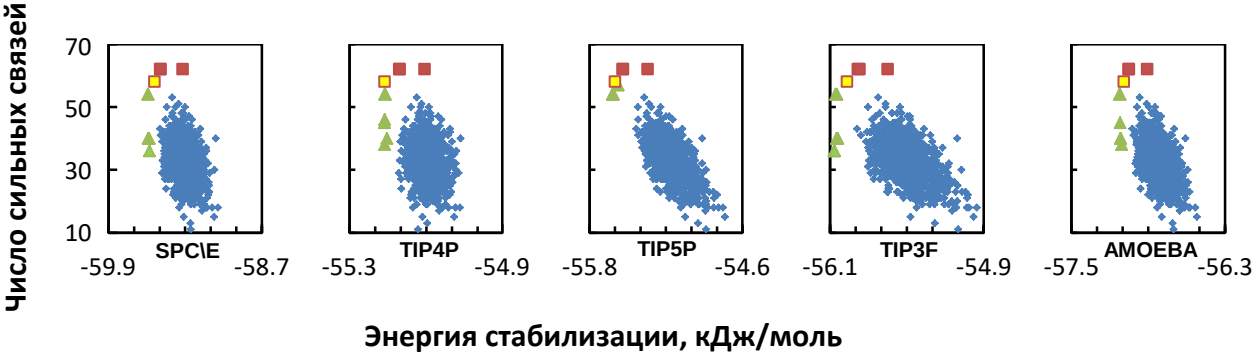

Рис. 27. Распределения протонных конфигураций каркаса КС-I по энергии и по числу сильных связей. Диапазон энергии такой же, как на рис. 26. Синими ромбами обозначены конфигурации, полученные случайным образом, красными квадратами – конфигурации с наибольшим числом сильных связей (62), зелеными треугольниками – энергетически наиболее стабильные конфигурации, желтым квадратом – конфигурация, полученная Takeuchi et al [30].

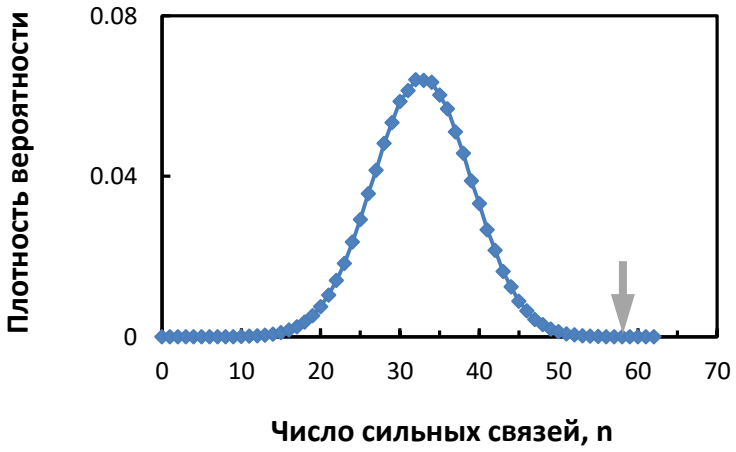

Рис. 28. Функция распределения вероятности бездефектных протонных конфигураций элементарной ячейки каркаса КС-I по числу сильных Н-связей. Стрелка указывает на конфигурацию Takeuchi et al. [30], имеющую 58 сильных Н-связей.

энергетически более выгодными транс-конфигурациями соседних молекул, показано на рис. 27. В данном случае корреляция заметно слабее. Для потенциала TIP4P коэффициент корреляции равен 0.23, что означает практически полное отсутствие корреляции. Для остальных потенциалов межмолекулярного взаимодействия получены следующие коэффициенты корреляции: SPC/E = 0.37, AMOEBA = 0.51, TIP3F = 0.55, TIP5P = 0.65. То есть в целом степень корреляции невысокая.

Отдельный вопрос состоит в том, чтобы оценить степень согласованности межмолекулярных потенциалов и модели SWB в предсказании самой стабильной конфигурации. Максимально возможное число сильных водородных связей для газогидратного каркаса КС-I равняется 62 [90]. Существует всего 3 симметрически неэквивалентных таких конфигураций (красные квадраты на рис. 27). Самая стабильная для потенциалов SPC\E, TIP5P и AMOEBA протонная конфигурация каркаса КС-I с элементарной ячейкой, состоящей из 46 молекул, имеет 54 сильных Н-связей. Согласно результату Takeuchi et al. [30] число сильных связей в самой стабильной конфигурации для потенциала TIP4P еще больше и равно 58 (желтый квадрат на рис. 27, серая стрелка на рис. 28). Такое большое значение числа сильных связей в самой стабильной конфигурации указывает на то, что вклад

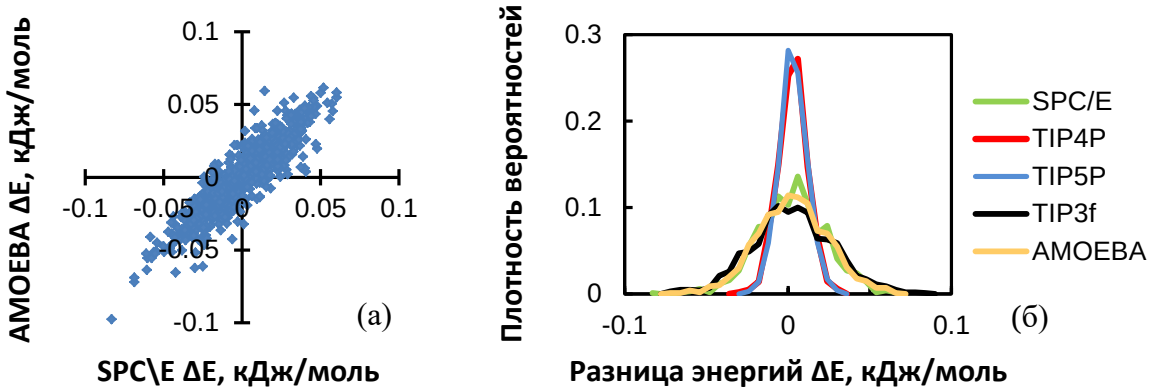

Рис. 29. (а) Корреляция между значениями разницы энергий конфигураций-антиподов каркаса КС-I с противоположным направлением всех Н-связей для потенциалов AMOEBA и SPC\E. (б) Распределение конфигураций по разнице энергий между антиподами.

взаимодействия ближайших молекул в общую энергию системы, даже при учете кулоновского дальнодействия, весьма значителен.

Так же были получены результаты согласованности молекулярных потенциалов в отношении разницы энергий между протонными конфигурациями-антиподами, отличающимися направлением всех Н-связей (рис. 29). Для классификации протонных конфигураций каркасов газовых гидратов предложено использовать расширенную симметрию (антисимметрия поворота Н-связей, см. раздел 1.4), включающую в себя негеометрическую операцию: изменение направления всех водородных связей [59-61].

Как отмечалось в разделе 1.4, существует два типа протонных конфигураций: антисимметричные и неантисимметричные. Обращения всех Н-связей в конфигурациях первого типа приводит к симметрически эквивалентной конфигурации, которая отличается от исходной поворотом или отражением в некоторой плоскости. Такие конфигурации, очевидно, имеют абсолютно одинаковые физические характеристики. Протонные конфигурации второго типа после обращения всех водородных связей переходят в существенно другие конфигурации, отличающиеся от исходных конфигураций энергией и другими характеристиками. В ходе расчетов было установлено, что разница в энергии между конфигурациями-антиподами составляет лишь малую часть от общей

Таблица 4

Коэффициенты корреляции между разницами энергий конфигураций-антиподов с противоположным направлением всех Н-связей, для 1000 конфигураций КС-I с ненулевым дипольным моментом (в скобках даны значения с нулевым дипольным моментом).

	SPC\E	TIP4P	TIP5P	TIP3F	AMOEBA
SPC\E	1	0,68 (0,65)	0,78 (0,77)	0,86 (0,87)	0,90 (0,90)
TIP4P	0,68 (0,65)	1	0,78 (0,74)	0,80 (0,79)	0,63 (0,58)
TIP5P	0,78 (0,77)	0,78 (0,74)	1	0,90 (0,89)	0,74 (0,73)
TIP3F	0,86 (0,87)	0,80 (0,79)	0,90 (0,89)	1	0,82 (0,82)
AMOEBA	0,90 (0,90)	0,63 (0,58)	0,74 (0,73)	0,82 (0,82)	1

вариации энергии для всего множества протонных конфигураций (рис. 29).

В малых элементарных ячейках большинство конфигураций являются антисимметричными. В элементарной ячейке гексагонального льда, состоящей из 8 молекул воды, из 16 симметрически неэквивалентных протонных конфигураций только одна пара конфигураций не антисимметрична [60]. В больших элементарных ячейках вероятность появления антисимметричной конфигурации намного меньше. Для примера, в элементарной ячейке каркаса газового гидрата КС-I доля антисимметричных конфигураций составляет менее 0.01% [90].

В табл. 4 для различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия представлены парные коэффициенты корреляции для разницы энергий между протонными конфигурациями-антиподами. В целом степень корреляции для разницы энергий между конфигурациями-антиподами намного меньше, чем для энергии в целом и, тем не менее, она достаточно высока. Как правило, знак разности энергий одинаковый для всех рассмотренных потенциалов.

Полученные распределения пар конфигураций-антиподов по разнице энергий для всех потенциалов близки к нормальному распределению (рис. 29б). При этом использованные потенциалы взаимодействия делятся на две группы по значению стандартного отклонения. Для потенциалов SPC/E, TIP3f и AMOEBA эти значения равны 0.18, 0.21 и 0.19 соответственно, а для потенциалов TIP4P и TIP5P

значения заметно ниже: 0.077 и 0.072. Для потенциала TIP4P в целом все распределения получаются намного меньше. По всей видимости, это зависит от специфичной формы соответствующей модели молекулы воды (дополнительный заряд, расположенный между двумя атомами водорода, рис. 9). Небольшое стандартное отклонение для потенциала TIP5P также можно объяснить типом модели молекулы воды. Этот 5-узловой потенциал по модели молекулы воды очень близок к потенциалам ST2 и BNS [110]. Для последнего потенциала с эквивалентным расположением положительных и отрицательных эффективных зарядов конфигурации-антиподы имеют совершенно одинаковые энергии. Поэтому малое значение разницы энергий для потенциала TIP5P объясняется сходством модели молекулы воды с моделью молекулы потенциала BNS.

Среди двадцати самых энергетически стабильных протонных конфигураций каркаса КС-I, лишь незначительно отличающихся между собой по энергии, оказалось четыре пары конфигураций-антиподов, отличающихся направлением всех Н-связей, и одна из них оказалась антисимметричной. Остальные пары являются неантисимметричными. Таким образом, конфигурации-антиподы имеют, действительно, очень небольшую разницу в общей энергии взаимодействия.

Точно таким же образом была оценена потенциальная энергия и корреляционные зависимости для каркасов газовых гидратов КС-II и ГС-III, а так же для структуры гексагонального льда Ih. Все приведенные выводы в целом справедливы и для этих структур, но есть некоторые отличия. В случае со структурами ГС-III и льда Ih, элементарные ячейки которых содержат меньше молекул воды, чем элементарная ячейка структуры КС-I, коэффициенты корреляции энергий оказались немного меньше (около 86% в среднем по всем потенциалам). В то же время для каркаса КС-II корреляция значений энергии для различных потенциалов оказалась немного выше (в среднем около 94%).Отметим также, что корреляция между энергией протонных конфигураций и числом сильных водородных связей для структур газогидратного каркаса ГС-III и льда Ih практически отсутствует. Хотя для каркаса КС-II имеется хорошая корреляция (приблизительно 70%) между энергией и числом сильных связей.

3.3. Геометрические и топологические факторы стабильности газогидратных структур

Невысокая точность дискретной модели сильных и слабых Н-связей (модель SWB) в оценке энергий стабилизации бесконечных газогидратных каркасов представляется довольно естественной, т.к. в ней учитываются особенности взаимодействия лишь ближайших молекул. Однако в этой связи заслуживает внимания и тот факт, что газогидратные каркасы являются фрустрированными системами [111]. Конфигурации, полностью образованные лишь сильными Н-связями невозможны. Фрустрированным элементом является даже отдельное плоское пентагональное кольцо, в котором, как минимум, одна связь слабая [111]. Следует отметить, что большинство граней полостей газогидратных каркасов являются пентагональными. Здесь важно отметить, что существуют "четные" каркасы, образующие полости лишь с квадратными и гексагональными гранями. В таких каркасах возможны протонные конфигурации, в которых все Н-связи сильные. Но наличие лишь квадратных и гексагональных граней вызывает значительное отклонение от тетраэдрической координации сетки Н-связей и сопровождается повышением потенциальной энергии системы.

Таким образом, налицо конкуренция двух факторов стабильности. С одной стороны, в гипотетических "четных" каркасах имеются протонные конфигурации, целиком образованные сильными Н-связями. С дугой стороны отсутствие пентагональных граней снижает степень тетраэдричности каркаса, что приводит к повышению энергии системы. Аналогичная ситуация и в полиэдрических кластерах, имеющих форму отдельных полостей газогидратных каркасов. Тетраэдрическая координация лучше соответствует пятиугольным кольцам, в то время как согласно модели SWEB (и модели SWB) максимальное количество сильных связей образуется в структурах, в которых пятиугольные кольца полностью отсутствуют. Судя по известной структуре трехмерных газогидратных каркасов, геометрический фактор стабильности является доминирующим для этих систем. Однако это верно лишь для протонно-неупорядоченных каркасов. Поэтому вопрос о сравнении энергетически наиболее выгодных протонных конфигураций

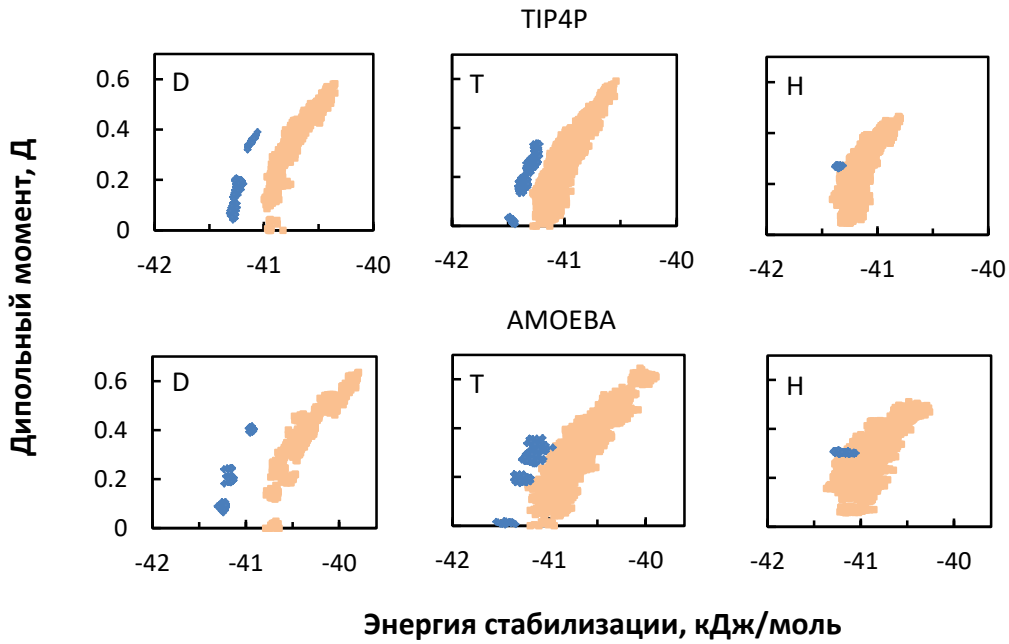

Рис. 30. Распределение протонных конфигураций двух нижних энергетических уровней в модели SWEB по энергии и суммарному дипольному моменту $|\vec{D}|$ в полиэдрических структурах.

для тетраэдрически координированных и "четных" структур между собой остается открытым, особенно для отдельных водных полиэдров.

Естественно предположить, что основными претендентами на место самых стабильных протонных конфигураций больших водных полиэдров являются кластеры в форме газогидратных полостей. Характеристики всех протонных конфигураций этих структур для двух самых низких уровней энергии в модели SWEB (максимальное и следующее за ним число t1-связей) показаны на рис. 30.

Для кластеров D и T конфигурации самых низких уровней энергии (синие ромбы) заметно отличаются по энергии от конфигураций второго уровня. Наиболее стабильными являются конфигурации с минимальным суммарным дипольным моментом $|\vec{D}|$. Для кластеров в виде полостей H и E все конфигурации низших уровней имеют большие дипольные моменты. Это приводит к необходимости учитывать конфигурации второго уровня, что затрудняет анализ, поскольку количество конфигураций второго уровня значительно больше. Для кластеров D, T, H и E число симметрически неэквивалентных конфигураций нижнего уровня

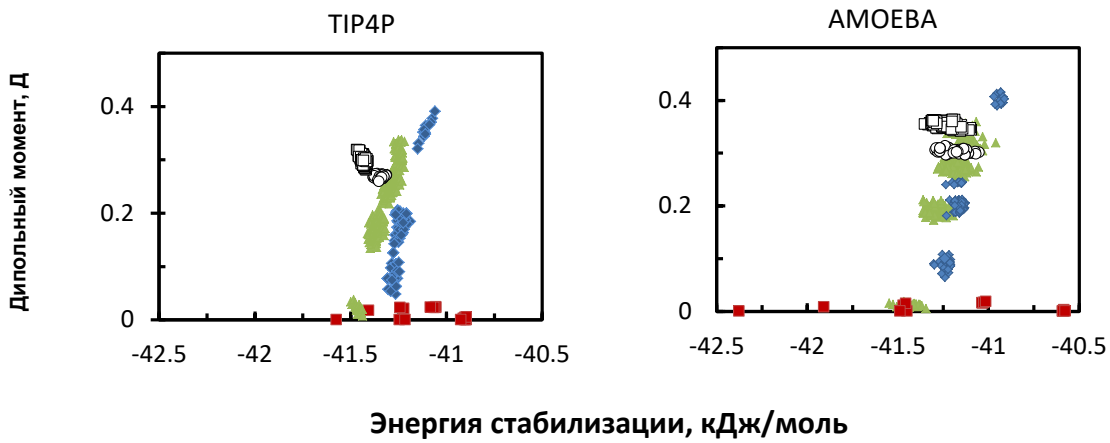

Рис. 31. Энергия и суммарный дипольный момент $|\vec{D}|$ наиболее энергетически выгодных протонных конфигураций согласно модели SWEB. Синими ромбами отмечены конфигурации водного полиэдра D, зелеными треугольниками – полиэдра T, белыми кружками – полиэдра H, белыми квадратами – полиэдра E и красными квадратами – полиэдра K.

согласно модели SWEB равно 106, 321, 48 и 228. А число симметрически неэквивалентных конфигураций второго уровня равно 1541, 14795 , 18099 и 18883 [112]. На рис. 30 видно, что конфигурации второго уровня наиболее стабильны для кластера H. Ситуация аналогична для кластера E. Первые, очень приблизительные расчеты этих конфигураций представлены в работе [112].

На рис. 31 показаны характеристики водных полиэдров только для самых низких энергетических уровней в модели SWEB. Конфигурации T-кластера (зеленые треугольники) явно более стабильны, чем D (синие ромбы). Это согласуется с тем фактом, что максимальные числа t1-связей в этих кластерах составляют 9 и 7 соответственно [29, 112], т.е. доли этих связей составляют 9/36 = 0,25 и 7/30 = 0,233. В водных полиэдрах число ребер в полтора раза больше числа вершин. Также можно видеть, что полиэдры H и E превосходят D и T по энергии стабилизации при одинаковом значении суммарного дипольного момента. Это также согласуется с тем, что максимальные доли t1-связей равны 11/42 = 0,262 и 15/54 = 0,278 соответственно [112]. На рис. 31 красный цвет соответствует протонным конфигурациям «четного» водного полиэдра без пятиугольных граней. Это усеченный октаэдр, также известный как тетракайдекаэдр Кельвина или

многогранник Кельвина ($4^6 6^8$, N = 24) [113]. Число симметрически неэквивалентных конфигураций нижнего уровня в модели SWEB для этого кластера (кластер K) равно 17. Легко видеть, что наиболее стабильная протонная конфигурация этого кластера явно превосходит все протонные конфигурации кластеров D и T по удельной энергии стабилизации, т.е. на одну молекулу воды. Количество молекул в полости K такое же, как и в полости T, но максимальное количество t1-связей здесь намного больше (12 против 9). Интересно отметить, что максимальная доля t1-связей достигается только в «четных» водных многогранниках и равна 1/3 [47, 48].

Рис. 31 ясно показывает, что протонные конфигурации самого низкого уровня кластера K в модели SWEB разделены на пять подуровней. Самая выгодная из них показана на рис. 32а. Удлиненные ромбовидные фрагменты в центральной части рисунка соответствуют передней и задней квадратным граням многогранника. Форма ромба является наиболее энергетически предпочтительной при таком расположении атомов водорода (протонов) на H-связях в квадратном фрагменте, поскольку молекулы воды наименее деформированы (угол H-O-H близок к естественному углу). Без учета направления внешних связей в квадрате

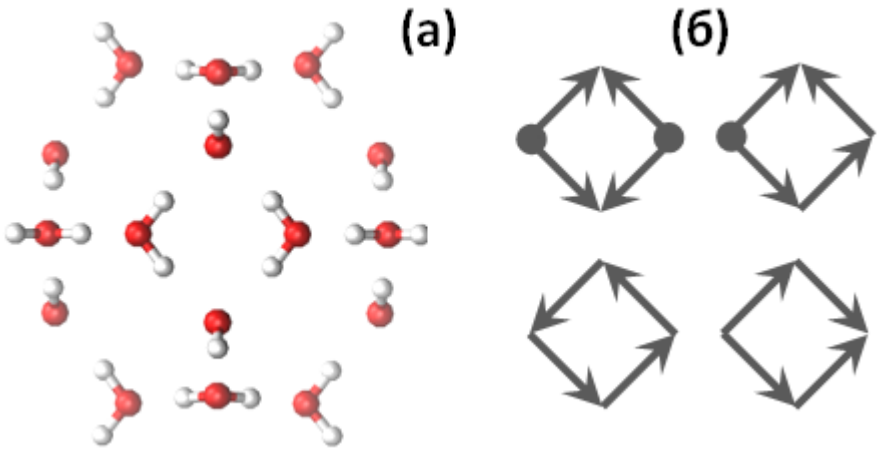

Рис. 32. Самая энергетически выгодная протонная конфигурация кластера K в форме усеченного октаэдра или полиэдра Кельвина (а). Направление H-связей в симметрически неэквивалентных конфигурациях квадратного фрагмента (б), молекулы, расположенные в плоскости квадратных граней, показаны кружком.

имеется четыре симметрически неэквивалентные направления Н-связей (рис. 32б) [45]. Среди конфигураций самого низкого уровня в модели SWEB встречаются только первые три варианта. Результаты моделирования показали, что каждая молекула, расположенная в плоскости квадратной грани, вносит аддитивный вклад в уменьшение потенциальной энергии кластера. Было обнаружено, что во всех 17 конфигурациях самого низкого уровня этого кластера число таких молекул кратно трем (12, 9, 6, 3, 0). Это объясняет дополнительное расщепление нижнего энергетического уровня на пять подуровней. Интересно отметить, что в конфигурациях с наименьшей энергией кубического кластера воды D_{2d} [114] такая деформация не наблюдается, хотя две противоположные грани ориентированы поочередно [115]. Дело в том, что две одинаковые протонные конфигурации противоположных граней повернуты друг относительно друга на 90°, что исключает их общую ромбоидальную деформацию.

Для многогранников произвольной формы наиболее стабильные протонные конфигурации среди конфигураций самых нижних уровней в модели SWEB были определены геометрической оптимизацией с использованием потенциала TIP4P. Оказалось, что среди всех 23 многогранников с числом молекул N = 20, имеющих только 4-, 5- и 6-сторонние грани [116], наиболее устойчивую конфигурацию протонов образует кластер D (-41,3116 кДж/моль), что неудивительно. Эта конфигурация кластера D обсуждается в работах [117] и [54, 118]. Среди 59 возможных многогранников с N = 24 [116] протонная конфигурация с наименьшей энергией формируется в кластере K (-41,5747 кДж/моль). Этот результат подтверждает предположение Аника, основанное на расчетах ab initio отдельных конфигураций [47, 48]. Кластер T образует конфигурацию, которая является второй минимальной по энергии (-41,4987 кДж/моль). В ходе моделирования было обнаружено еще восемь многогранников с числом вершин N = 24, образующих целый ряд протонных конфигураций, которые все превосходят наиболее устойчивую конфигурацию кластера D по удельной энергии (рис. 31). Эти многогранники под номерами: 1 ($4^1 5^{10} 6^3$), 2–6 ($4^2 5^8 6^4$), 7 ($4^3 5^6 6^5$), 8 ($4^4 5^4 6^6$) показаны на рис. 33. В скобках приведены топологические типы многогранников.

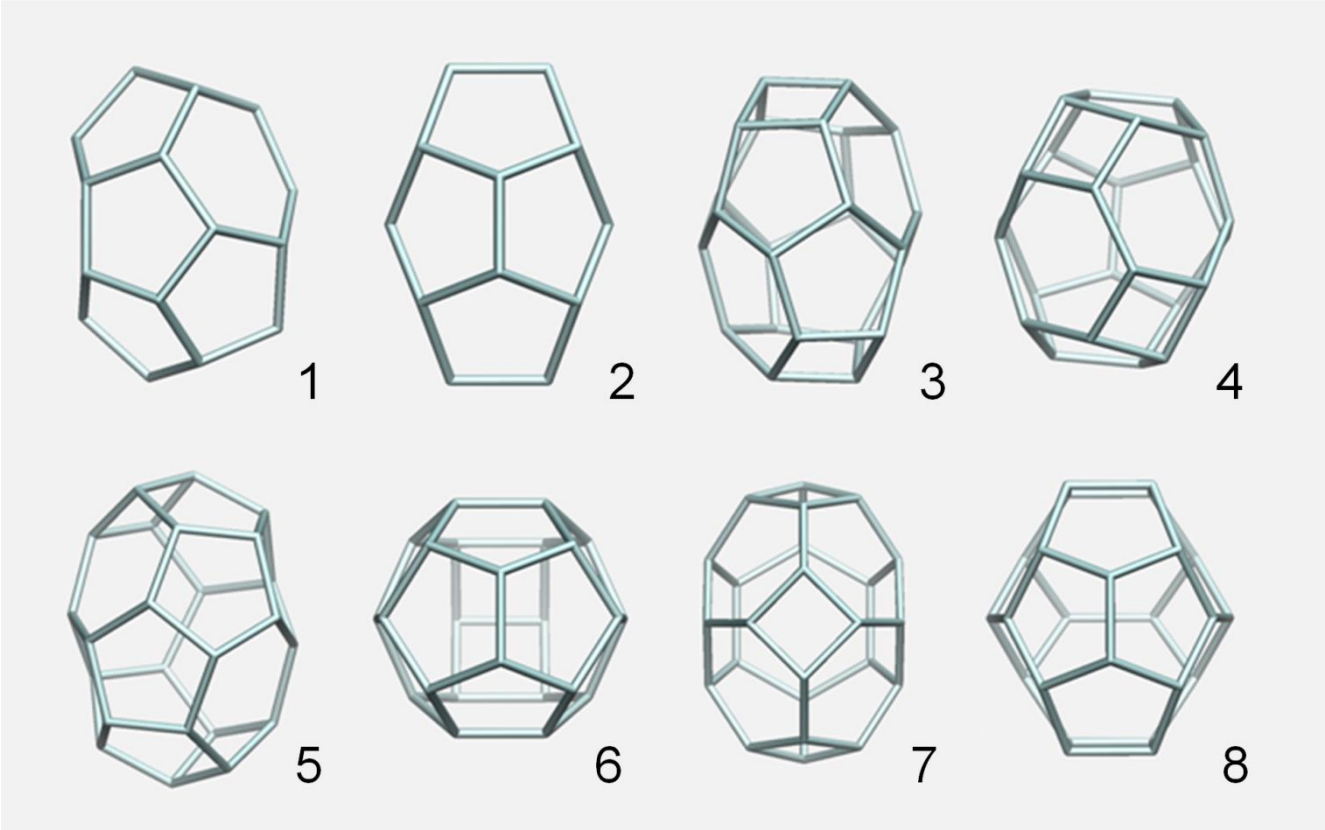

Рис. 33. Структура 24-х вершинных многогранников, которые, вместе с водными полиэдрами K и T, превосходят самую стабильную протонную конфигурацию водного полиэдра D по удельной энергии стабилизации.

Большинство из этих восьми многогранников подчиняются правилу изолированных квадратов [119], которое аналогично правилу изолированных пятиугольников для фуллеренов [120]. Исключением является многогранник № 6, который отличается от кластера D тем, что одно из ребер заменено на два смежных квадрата (см. рис. 33). В этом случае значительная деформация сетки H-связей компенсируется увеличением числа t1-связей с 7 до 10. Наиболее стабильной из этих протонных конфигураций является конфигурация кластера № 8 [121] (-41,4647 кДж/моль) с четырьмя изолированными квадратами, которые приобрели ромбовидную форму при оптимизации. Максимальное количество t1-связей в этом кластере составляет 11.

Распределение протонных конфигураций трехмерных газогидратных каркасов КС-I и КС-II по энергии и суммарному дипольному моменту для потенциала AMOEBA показано на рис. 34. Данные соответствуют совместной

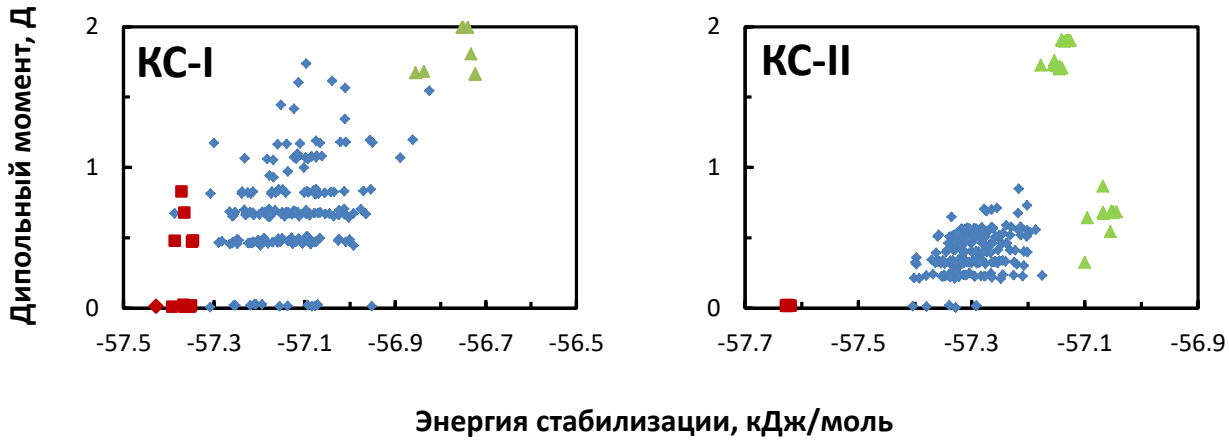

Рис. 34. Энергия стабилизации и суммарный дипольный момент $|\vec{D}|$ в расчете на одну молекулу элементарной ячейки каркаса КС-I. Данные соответствуют 200 случайным конфигурациям (синие); конфигурации с минимальной (красные) и максимальной энергией (зеленые) вычислены с помощью дискретно-непрерывного метода оптимизации. Для газогидратного каркаса КС-II, конфигурации с наибольшим дипольным моментом были получены отдельно.

оптимизации атомных координат и размеров элементарной ячейки. Наряду со случайными протонными конфигурациями (синий) показаны также наиболее (красный) и наименее (зеленый) стабильные конфигурации, которые были получены с использованием комбинированного метода моделируемого отжига (раздел 3.1). Для структуры КС-II конфигурации с максимальным дипольным моментом были найдены в ходе специальных расчетов. Общее число конфигураций в элементарной ячейке КС-I составляет 822 823 440 [90, 91]. Количество конфигураций в элементарной ячейке КС-II составляет примерно $(3/2)^{136} \approx 10^{24}$, то есть превышает значение КС-I на много порядков. Это объясняет качественную разницу в распределениях, показанных на рис. 34.

Клатратный каркас КС-IV [122] образует полости только в форме многогранника K (рис. 32а). Сетка H-связей в этой структуре значительно отклоняется от тетраэдрической координации. На рис. 35 показаны энергии и дипольные моменты всех 19 симметрически неэквивалентных "сильных" протонных конфигураций элементарной ячейки с 12 молекулами, образующих только сильные H-связи. Эти конфигурации являются оптимальными в рамках

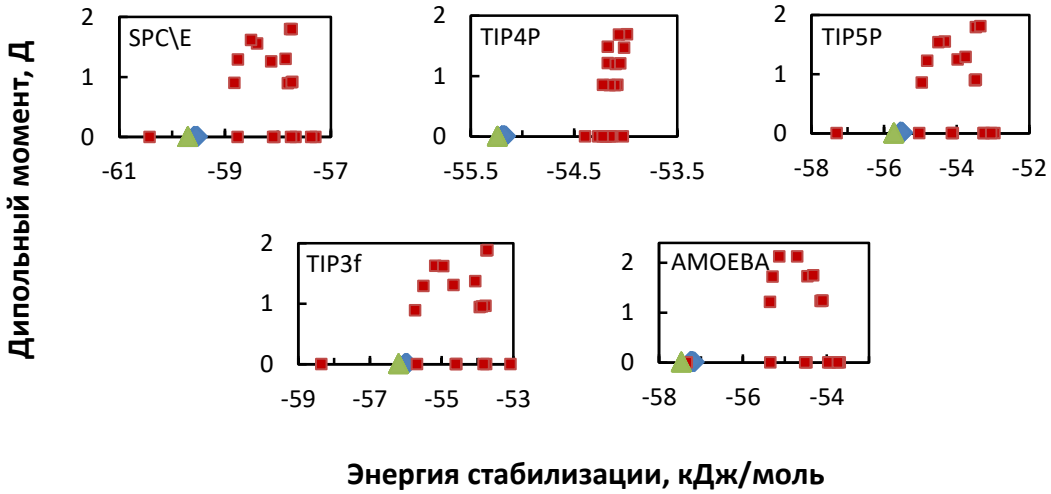

Рис. 35. Распределение протонных конфигураций газогидратных каркасов КС-I (синие ромбы), КС-II (зеленые треугольники) и КС-IV (красные квадраты) по энергии стабилизации и суммарному дипольному моменту $|\vec{D}|$ для различных потенциалов.

простейшей дискретной модели SWB, учитывающей особенности кулоновского взаимодействия только ближайших молекул.

На рис. 35 изображены также самые энергетически выгодные протонные конфигурации каркасов КС-I и КС-II, которые были получены с использованием комбинированного метода моделируемого отжига (рис. 34) [123]. Каркас КС-IV не имеет пятиугольных колец и, тем не менее, вполне конкурентоспособен, если принять во внимание только самую стабильную протонную конфигурацию. У этой конфигурации ориентация молекул в каждой полости в точности соответствует конфигурации, показанной на рис. 32а. Для потенциалов SPC\E, TIP5P и TIP3f эта конфигурация каркаса КС-IV существенно более стабильна, чем все конфигурации каркасов КС-I и КС-II. Для потенциала AMOEBA самые стабильные протонные конфигурации всех трех каркасов очень близки по энергии. Лишь для потенциала TIP4P каркас КС-IV явно уступает КС-I и КС-II.

Геометрические и топологические факторы устойчивости трудно сравнивать напрямую. Первый из них, несомненно, очень важен для льдоподобных систем. Хорошо известное строение клатратных гидратов и льда подтверждает это утверждение. Представленные в настоящей работе результаты показывают, что

тетраэдрические координированные структуры водных полиэдров и трехмерных клатратных каркасов характеризуются более высоким значением энергии стабилизации, усредненной по всему набору протонных конфигураций. Но при поиске структур, которые образуют протонные конфигурации с наименьшей энергией, фактор топологической устойчивости часто преобладает. Максимальное количество энергетически выгодных типов Н-связей становится критическим. Кластеры, показанные на рис. 33, являются ярким свидетельством этого. Они превосходят кластер D по энергии наиболее стабильной протонной конфигурации. Эти кластеры имеют существенные отклонения от тетраэдрической координации, но максимальное число t1-связей больше.

Выводы о двух факторах устойчивости полиэдрических структур также применимы к протяженным гидратным каркасам, хотя в этом случае в рамках более грубой модели SWB учитывается вклад взаимодействия лишь ближайших молекул. Это означает, что простейшая топологическая модель SWB не теряет своего значения для бесконечных трехмерных каркасов с учетом всех межмолекулярных взаимодействий, включая дальнодействующее кулоновское взаимодействие. Следует подчеркнуть, что отдельно для структуры КС-I или другого газогидратного каркаса, конфигурации с максимальным числом сильных связей не являются наиболее стабильными, хотя некоторые такие конфигурации очень стабильны (раздел 3.2). Преимущество протонных конфигураций, которые являются оптимальными в рамках модели SWB, проявляется только для гипотетического нефрустрированного каркаса КС-IV без пятиугольных граней, в котором все Н-связи могут быть сильными [124].

Выводы к третьей главе

1. Разработан комбинированный метод структурной оптимизации протонной подсистемы газогидратных структур и льда, позволяющий находить протонные конфигурации с экстремальными свойствами. Новый метод объединяет локальную оптимизацию в области отдельных минимумов потенциальной энергии и быстрый переход от одной протонной конфигурации к другой путем изменения направления

Н-связей вдоль случайных замкнутых Н-связанных контуров. Выбор новой конфигурации осуществляется по схеме метода моделируемого отжига. Расчеты подтвердили высокую эффективность нового метода оптимизации.

2. Для пяти качественно различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия (SPC/E, TIP4P, TIP5P, TIP 3f и AMOEBA) установлена высокая степень корреляции в оценке энергий протонных конфигураций газогидратных каркасов. Усредненный коэффициент корреляции для каркаса КС-I равен 0.91. Показано, что явная корреляция имеется и в отношении разницы энергий конфигураций-антиподов с противоположным направлением Н-связей. Усредненный коэффициент корреляции в этом случае равен 0.77.

3. Вычислены значения общей вариации энергии протонных конфигураций за счет протонного беспорядка. Для конфигураций с нулевым дипольным моментом разброс по энергии приблизительно одинаковый для всех потенциалов и находится в пределах 0.6 – 1.2 кДж/моль. Исключением является потенциал TIP4P, для которого разброс по энергии составляет всего 0.2 кДж/моль.

4. Установлено, что геометрический фактор стабильности (степень тетраэдричности сетки Н-связей) является определяющим для протонно-неупорядоченных газогидратных структур т.е. при усреднении по всем протонным конфигурациям. Топологический же фактор (число более выгодных типов Н-связей) часто оказывается решающим при поиске самых стабильных протонных конфигураций. Определены полиэдрические кластеры и газогидратные каркасы с большим отклонением от тетраэдрической геометрии, которые по энергии самой стабильной протонной конфигурации превосходят наиболее известные газогидратные структуры.

ГЛАВА 4. УПРУГИЕ СВОЙСТВА ГАЗОГИДРАТНЫХ КАРКАСОВ И ЛЬДА С УЧЕТОМ ПРОТОННОГО БЕСПОРЯДКА

4.1. Вклад упругой энергии в энергию стабилизации протонных конфигураций

Многие потенциалы межмолекулярного взаимодействия достаточно точно воспроизводят относительную устойчивость протонных конфигураций в кластерах воды, имеющих форму отдельных полостей газовых гидратов. Более того, энергетические отличия между протонными конфигурациями этих систем находят свое объяснение даже в рамках упрощенной дискретной модели SWEB [52]. Однако в исследовании энергетики протонных конфигураций кристаллических фаз льда Ih ситуация иная. Считается, что межмолекулярные потенциалы малопригодны для оценки относительной устойчивости протонных конфигураций. Расчеты с применением ab initio методов и с применением молекулярных потенциалов не коррелируют между собой [28, 35]. Более того, в ходе упрощенных расчетов конфигурация льда XI часто оценивается как одна из энергетически самых невыгодных протонных конфигураций [100].

Первой важной отличительной особенностью протяженных структур льда от кластеров является кулоновское дальнодействие. Но связанные с этим проблемы одинаково успешно преодолеваются с использованием метода Эвальда [70] и аналогичных подходов [125] как для ab initio расчетов, так и для расчетов с потенциалами межмолекулярного взаимодействия. Вторая особенность моделирования всех бесконечных молекулярных систем заключается в том, что при их моделировании с постоянными, заранее заданными параметрами кристаллической решетки, как правило, возникает упругая энергия, на которую часто не обращают внимание. Именно такая ситуация сложилась в исследовании протонной упорядоченности льда Ih. Выполнен целый ряд приближенных исследований, нацеленный на сравнение энергетики протонных конфигураций во льду Ih, в которых не учитывается упругая энергия кристаллической решетки. Именно в ходе таких упрощенных расчетов конфигурация льда XI, обнаруженная в

экспериментах с допированным льдом, часто оценивается как одна из самых невыгодных протонных конфигураций. Устранение явного противоречия между результатами ab initio расчетов и результатами расчетов с парными потенциалами может повысить интерпретируемость высокоточных методов, что крайне важно для построения хорошей теории. Кроме того, это даст новый стимул к разработке упрощенных потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Для оценки упругой энергии протонных конфигураций может быть использована следующая простейшая формула (глава 1, раздел 1.6):

$$E_{el} = E - E_0 \qquad (8')$$

где E представляет собой минимальное значение энергии стабилизации при фиксированных параметрах заданной элементарной ячейки, а E_0 – минимальное значение энергии стабилизации при свободных параметрах элементарной ячейки.

Эта формула позволяет точно вычислить упругую энергию каждой протонной конфигурации льда и газогидратных каркасов и льда при заданных фиксированных параметрах кристаллической решетки, т.е. размеров и формы элементарной ячейки. Особый интерес представляет оценка вклада упругой энергии для протонных конфигураций льда Ih, т.к. результаты различных методов плохо согласуются между собой.

4.2. Роль упругой энергии решетки при переходе лед Ih → лед XI

Для оценки вклада упругой энергии в энергию стабилизации протонных конфигураций льда Ih были смоделированы 139 конфигураций с усредненными фиксированными и со свободными параметрами сдвоенной орторомбической элементарной ячейки, содержащей 16 молекул воды (рис. 36). Минимальная орторомбическая элементарная ячейка льда Ih содержит 8 молекул. Стандартные параметры такой ячейки известны: $a = 8.9845, b = 7.7808, c = 7.3358$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ [28], где a, b, c – линейные размеры ячейки по осям x, y, z соответственно; α, β, γ – углы между ребрами ячейки. В данном случае лед Ih был выбран из тех соображений, что его свойства и характеристики изучены лучше, чем свойства

газовых гидратов. Поэтому есть возможность сравнить полученные результаты с другими. В первую очередь были вычислены энергии E и E_0 протонных конфигураций при фиксированных и при свободных параметрах. Геометрическая оптимизация протонных конфигураций была выполнена при помощи пакета молекулярного моделирования TINKER. Все вычисления проводились на основе потенциала AMOEBA – одного из самых точных неаддитивных потенциалов межмолекулярного взаимодействия для воды.

Согласно формуле (8') разница энергий молекулярной конфигурации при фиксированных и свободных параметрах решетки равна упругой энергии конфигурации в первом случае. Полученные результаты оказались неожиданными и очень интересными. Как видно из рис. 36, при освобождении параметров элементарной ячейки все протонные конфигурации стали энергетически несколько более выгодными. Однако для двух конфигураций выигрыш в энергии оказался очень большим. По приращению энергии эти две протонные конфигурации в

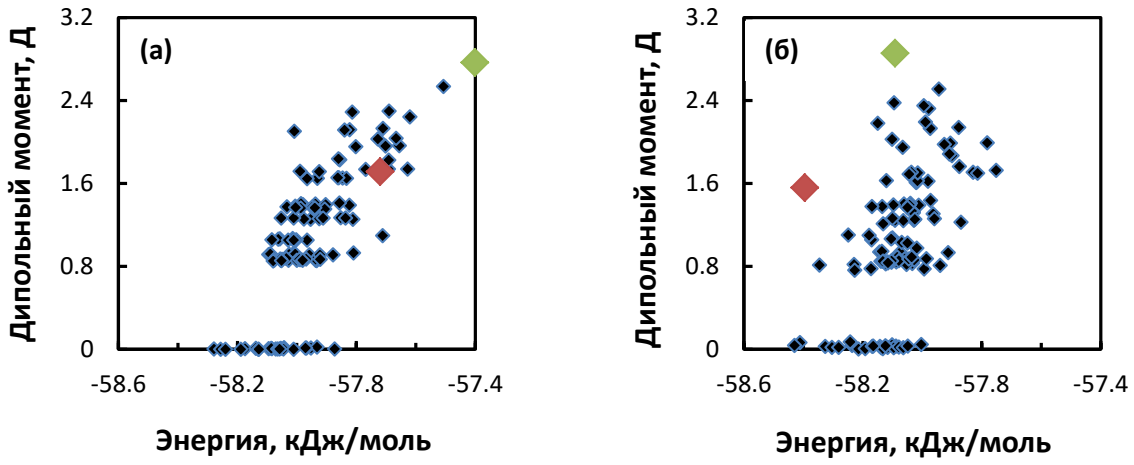

Рис. 36. Энергия стабилизации гексагонального льда Ih при T = 0 K и суммарный дипольный момент $|\vec{D}|$ на одну молекулу для конфигураций, оптимизированных со стандартными фиксированными (а) и со свободными (б) параметрами кристаллической решетки. Зеленым ромбом отмечена протонная конфигурация с максимальным дипольным моментом, красным ромбом – конфигурация, которая соответствует низкотемпературной протонно-упорядоченной фазе, т.е. льду XI.

несколько раз превышают все остальные конфигурации. Для них $E_{el} \approx 0{,}67$ кДж/моль. При фиксированных параметрах элементарной ячейки, первая конфигурация, которая имеет наибольший суммарный дипольный момент (зеленый ромб на рис. 36а) оценивается как самая энергетически невыгодная протонная конфигурация. При переходе к состоянию равновесия (зеленый ромб на рис. 36б) энергия этой конфигурации изменяется настолько, что ее энергия становится приблизительно равной среднему значению. Однако, гораздо больший интерес представляет вторая конфигурация, отмеченная красным ромбом на рис. 36. Это не что иное, как конфигурация льда XI, низкотемпературная протонно-упорядоченная фаза гексагонального льда Ih.

Подчеркнем, что при расчетах со стандартными фиксированными параметрами элементарной ячейки энергия этой протонной конфигурации оценивается как очень невыгодная [100]. Таким образом, при переходе к состоянию равновесия в этой конфигурации высвобождается такое количество упругой энергии кристаллической решетки, что одна из самых невыгодных изначально протонных конфигураций, конфигурация льда XI, становится одной из самых выгодных (рис. 36б).

Во время полной оптимизации протонной конфигурации льда XI объем элементарной ячейки и её вертикальный размер (по оси z) практически не изменяются. Однако произошло заметное изменение размеров элементарной ячейки в базисной плоскости. Подобное значительное изменение параметров элементарной ячейки было обнаружено в экспериментах при наблюдении фазового перехода упорядочения протонов между льдом VI и льдом XV [38]. Также при оптимизации со свободными параметрами решетки наблюдался сдвиг гексагональных слоев относительно друг друга, который составил небольшую часть общей продольной деформации.

Анализ большого числа конфигураций газогидратных каркасов и льда Ih показал, что две выделенные на рис. 36 конфигурации льда Ih совершенно уникальны в отношении упругих свойств. Увеличение стабильности протонной конфигурации льда XI при переходе от фиксированной решетки к свободной

согласуется с расчетами с потенциалами COMPASS и SPC [28]. Отдельно были выполнены расчеты с новой версией молекулярного потенциала AMOEBA [75]. Анализ этих расчетов показал, что две отмеченные на рис. 36б конфигурации получают еще больший относительный выигрыш в энергии. В этом случае, протонная конфигурация льда XI становится самой энергетически выгодной, что находится в полном согласии с расчетами ab initio методов [28, 35]. Хотя нужно отметить, что в целом корреляция между результатами ab initio методов и результатами, основанными на расчетах с потенциалом AMOEBA на множестве всех протонных конфигураций, по-прежнему, практически отсутствует. Таким образом, с помощью потенциала AMOEBA удается интерпретировать энергетику лишь одной, но самой важной протонной конфигурации льда XI с уникальными упругими свойствами. Более тонкие отличия между остальными протонными конфигурациями не воспроизводятся этим потенциалом.

4.3. Упругие свойства протонных конфигураций. Изотропное приближение

Дальнейший анализ упругих свойств различных протонных конфигураций льда, а также газогидратных каркасов, был выполнен в рамках линейной теории упругости. Сначала для оценки упругой энергии были произведены расчеты в изотропном приближении. Классическая формула расчета упругой энергии для изотропных тел приведена в главе 1 (формула 9).

$$\frac{E_{el}}{V_0} = \frac{\lambda}{2} {e_{ii}}^2 + \mu {e_{ik}}^2 \qquad (9')$$

где λ и μ – коэффициенты Ламе. Однако, учитывая особенности компьютерного моделирования, больший интерес представляет другая формула, которая позволяет оценивать упругую энергию различных протонных конфигураций без деформации, т.е. при фиксированных параметрах ячейки. В этой формуле упругая энергия выражается не через тензор деформаций, а через тензор напряжений [77, 78]:

$$\frac{E_{el}}{V_0} = \left(\frac{1}{18B} - \frac{1}{12G}\right) {\sigma_{ii}}^2 + \frac{1}{4G} {\sigma_{ik}}^2 = \frac{1+\nu}{2E} {\sigma_{ik}}^2 - \frac{\nu}{2E} {\sigma_{ii}}^2 \qquad (45)$$

Здесь B и G – модули всестороннего сжатия и сдвига соответственно, ν – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга, ${\sigma_{ii}}^2$ – квадрат следа тензора напряжений, ${\sigma_{ik}}^2$ – след квадрата тензора напряжений.

Для расчета упругой энергии в изотропном приближении необходимо вычислить тензор напряжений. Пакет молекулярного моделирования Tinker предоставляет такую возможность. Более того, он позволяет получать тензор давлений, который можно представить в следующем виде:

$$\Pi_{ik} = \frac{1}{V}\left(\sum_{\alpha} m_\alpha v_{\alpha i}\, v_{\alpha j} + \sum_{\alpha<\beta} r_{\alpha\beta i} f_{\alpha\beta j}\right) = \frac{1}{V}\left(\sum_{\alpha} m_\alpha v_{\alpha i}\, v_{\alpha j}\right) \; + \sigma_{ik} \quad (46)$$

где Π_{ik} – тензор давлений, m_α, $v_{\alpha i}$ и $v_{\alpha j}$ – масса и скорости атома α, $r_{\alpha\beta i}$ – Декартова i-тая компонента вектора от атома β к атому α, $f_{\alpha\beta j}$ – сила, действующая на атом α атомом β в j направлении. В случае, когда $T = 0\ K$ и все атомы находятся в неподвижном состоянии, первая сумма в формуле становится равной нулю, а вторая сумма представляет собой как раз тензор напряжений σ_{ik}.

Используя формулу (45), можно рассчитать упругую энергию всех протонных конфигураций в изотропном приближении при одном и том же фиксированном размере элементарной ячейки, если указать модули упругости B и G (или E и ν). С другой стороны, при анализе упругих свойств большого числа протонных конфигураций сами эти характеристики могут быть получены методом двухфакторной линейной регрессии при аппроксимации функции $Z(x, y) = A \cdot x + B \cdot y$. В этом случае коэффициенты A и B перед $x = {\sigma_{ii}}^2$ и $y = {\sigma_{ik}}^2$ в формуле 46 являются неизвестными параметрами. Для множества протонных конфигураций тензорные величины определяются во время моделирования с помощью пакета Tinker. Само значение функции E_{el}/V было рассчитано по формуле 12. Определив коэффициенты линейной регрессии A и B, можно легко найти модули упругости B и G (или E и ν). В частности, $A = \frac{1}{18B} - \frac{1}{12G}$ и $B = \frac{1}{4G}$. Точность изотропного приближения оценивалась по степени корреляции между значениями,

Таблица 5

Значения модулей всестороннего сжатия (*B*), сдвига (*G*), Юнга (*E*) и коэффициент Пуассона (*ν*), полученные для каркасов газовых гидратов и гексагонального льда Ih в изотропном приближении.

	КС-I	КС-II	ГС-III	Лед Ih
B	12.0647	14.1245	37.3617	12.5893
G	4.4892	4.4433	4.1863	5.3787
E	11.9815	12.0647	12.1067	14.1245
ν	0.3345	0.3576	0.4460	0.3130

полученными по формулам 8 и 45.

В таблице 5 представлены упругие характеристики газогидратных структур КС-I, КС-II и ГС-III, а также гексагонального льда Ih, которые рассчитаны в изотропном приближении. Для расчета этих упругих характеристик был использован метод линейной регрессии. Строго говоря, это справедливо только для изотропных тел. Однако на множестве всех протонных конфигураций корреляция между точными значениями упругой энергии (формула 8) и ее значениями в изотропном приближении (формула 45) для всех рассмотренных структур чрезвычайно высока. Коэффициенты корреляции равны 0.9995 (КС-I), 0.9998 (КС-II), 0.9989 (ГС-III), 0.9953 (лед Ih, орторомбическая элементарная ячейка). Такие значения соответствуют очень высокой тесноте корреляционной связи (почти функциональная зависимость). Полученные значения упругих констант (табл. 5) достаточно хорошо согласуются с более точными расчетами (см. ниже, табл. 6-8). Хотя каркас газового гидрата ГС-III является очевидным исключением, поскольку для него модуль упругости *B* в этом приближении сильно завышен.

4.4. Упругие свойства протонных конфигураций с учетом анизотропии

Как известно, в области справедливости линейного закона Гука упругая энергия E_{el} деформированного кристалла может быть вычислена с помощью тензора коэффициентов жесткости C_{ijkm} и тензора деформации $\hat{e} = \left(e_{ij}\right)$, либо с

помощью тензора коэффициентов податливости S_{ijkm} и тензора напряжений $\hat{\sigma} = (\sigma_{ij})$ [79, 80]:

$$E = \frac{V_0}{2} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \qquad (10')$$

$$E = \frac{V_0}{2} S_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} \qquad (11')$$

Здесь V_0 – объем элементарной ячейки в равновесии. Известные матричные обозначения Фойгта позволяют понизить ранги используемых тензоров [73, 74]. Тензор упругих констант можно записать в виде матрицы размера 6x6, а тензор деформации представляется в виде 6-компонентного вектора $\hat{e} = (e_i)$. В таком обозначении формула (10') приобретает вид:

$$E_{el} = \frac{V_0}{2} \mathrm{C}_{ij} e_i e_j \qquad (12')$$

Методы вычисления упругих констант хорошо разработаны и опробованы для кристаллов различной симметрии. Для кубической симметрии матрица C_{ij} имеет следующий вид [79]:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \qquad (13')$$

Ниже приведены матрицы жесткости c_{ij} для гексагональной и орторомбической симметрии [79]:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \qquad (14')$$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (15')$$

Для гексагональных кристаллов константа c_{66} не является независимой. Её можно выразить через другие упругие константы: $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$ [79]. Для каждого вида симметрии матрица C_{ij} имеет конкретный, хорошо известный вид. В расчетах часто используется матрица искажений (деформаций), которая показывает изменение декартовых координат точки и имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} 1 + \delta_{xx} & \delta_{xy} & \delta_{xz} \\ \delta_{yx} & 1 + \delta_{yy} & \delta_{yz} \\ \delta_{zx} & \delta_{zy} & 1 + \delta_{zz} \end{pmatrix} \quad (47)$$

В данной работе были использованы именно векторы деформации Фойгта $\hat{e} = (e_i)$.

Для расчета упругих констант существует два наиболее известных метода. Первый метод ориентирован на непосредственное вычисление упругих констант на основании закона Гука:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^{6} c_{ij}\varepsilon_j \quad (48)$$

Второй "энергетический" метод предложен Мехлом [84]. Он основан на вычислении энергий деформированного тела при некоторых специальных видах деформации. Были выбраны такие векторы деформации, чтобы сохранялся объем элементарной ячейки. Это позволяет получить довольно точные значения упругих характеристик. Ниже представлены формулы (49-62), необходимые для расчета упругих констант. Векторы деформации для различных симметрий элементарной ячейки имеют следующий вид:

Кубическая симметрия:

$$1)\left(\delta,\quad -\delta,\quad \frac{\delta^2}{1-\delta^2},\quad 0,\quad 0,\quad 0\right),\ 2)\ (\delta,\quad \delta,\quad 0,\quad 0,\quad 0,\quad 0), \tag{49}$$

$$3)\ (0,\quad 0,\quad 0,\quad \delta,\quad \delta,\quad \delta). \tag{50}$$

Гексагональная симметрия:

$$1)\ (\delta,\quad \delta,\quad 0,\quad 0,\quad 0,\quad 0),\ 2)\left(\delta,\quad -\frac{\delta}{2},\quad 0,\quad 0,\quad 0,\quad \frac{\sqrt{3}}{2}\delta\right), \tag{51}$$

$$3)\ (0,\quad 0,\quad \delta,\quad 0,\quad 0,\quad 0),\ 4)\ (0,\quad 0,\quad 0,\quad -2\delta,\quad \delta,\quad 0), \tag{52}$$

$$5)\ (\delta,\quad \delta,\quad \delta,\quad 0,\quad 0,\quad 0). \tag{53}$$

Орторомбическая симметрия:

$$1)\ (\delta,\quad 0,\quad 0,\quad 0,\quad 0,\quad 0), \tag{54}$$

$$2)\ (0,\quad \delta,\quad 0,\quad 0,\quad 0,\quad 0), \tag{55}$$

$$3)\ (0,\quad 0,\quad \delta,\quad 0,\quad 0,\quad 0), \tag{56}$$

$$4)\ ((1+\delta)U-1,\quad (1-\delta)U-1,\quad U-1,\quad 0,\quad 0,\quad 0), \tag{57}$$

$$5)\ ((1+\delta)U-1,\quad U-1,\quad (1-\delta)U-1,\quad 0,\quad 0,\quad 0), \tag{58}$$

$$6)\ (U-1,\quad (1+\delta)U-1,\quad (1-\delta)U-1,\quad 0,\quad 0,\quad 0), \tag{59}$$

$$7)\ (U-1,\quad U-1,\quad U-1,\quad 2U\delta,\quad 0,\quad 0), \tag{60}$$

$$8)\ (U-1,\quad U-1,\quad U-1,\quad 0,\quad 2U\delta,\quad 0), \tag{61}$$

$$9)\ (U-1,\quad U-1,\quad U-1,\quad 0,\quad 0,\quad 2U\delta). \qquad U=(1-\delta^2)^{-\frac{1}{3}}. \tag{62}$$

В матричном виде умножение матрицы жесткости c_{ij} на векторы деформации $\hat{e}=(e_i)$ согласно формуле (12') производится по следующим формулам (63-73) (для гексагональной симметрии $c_{66}=(c_{11}-c_{12})/2$):

Кубическая симметрия:

$$\begin{pmatrix}\delta\\-\delta\\\frac{\delta^2}{1-\delta^2}\\0\\0\\0\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{12}&0&0&0\\c_{12}&c_{11}&c_{12}&0&0&0\\c_{12}&c_{12}&c_{11}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{44}&0\\0&0&0&0&0&c_{44}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta\\-\delta\\\frac{\delta^2}{1-\delta^2}\\0\\0\\0\end{pmatrix}\right] \qquad \begin{pmatrix}\delta\\\delta\\0\\0\\0\\0\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{12}&0&0&0\\c_{12}&c_{11}&c_{12}&0&0&0\\c_{12}&c_{12}&c_{11}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{44}&0\\0&0&0&0&0&c_{44}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta\\\delta\\0\\0\\0\\0\end{pmatrix}\right] \tag{63}$$

$$\begin{pmatrix}0\\0\\0\\\delta\\\delta\\\delta\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{12}&0&0&0\\c_{12}&c_{11}&c_{12}&0&0&0\\c_{12}&c_{12}&c_{11}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{44}&0\\0&0&0&0&0&c_{44}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\0\\0\\\delta\\\delta\\\delta\end{pmatrix}\right] \quad (64)$$

Гексагональная симметрия:

$$\begin{pmatrix}\delta\\\delta\\0\\0\\0\\0\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{11}&c_{13}&0&0&0\\c_{13}&c_{13}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{44}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta\\\delta\\0\\0\\0\\0\end{pmatrix}\right] \quad \begin{pmatrix}\delta\\-\frac{\delta}{2}\\0\\0\\0\\\frac{\sqrt{3}}{2}\delta\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{11}&c_{13}&0&0&0\\c_{13}&c_{13}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{44}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta\\-\frac{\delta}{2}\\0\\0\\0\\\frac{\sqrt{3}}{2}\delta\end{pmatrix}\right] \quad (65)$$

$$\begin{pmatrix}0\\0\\\delta\\0\\0\\0\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{11}&c_{13}&0&0&0\\c_{13}&c_{13}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{44}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\0\\\delta\\0\\0\\0\end{pmatrix}\right] \quad \begin{pmatrix}0\\0\\0\\-2\delta\\\delta\\0\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{11}&c_{13}&0&0&0\\c_{13}&c_{13}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{44}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\0\\0\\-2\delta\\\delta\\0\end{pmatrix}\right] \quad (66)$$

$$\begin{pmatrix}\delta\\\delta\\\delta\\0\\0\\0\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{11}&c_{13}&0&0&0\\c_{13}&c_{13}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{44}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta\\\delta\\\delta\\0\\0\\0\end{pmatrix}\right] \quad (67)$$

Орторомбическая симметрия:

$$\begin{pmatrix}\delta\\0\\0\\0\\0\\0\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{22}&c_{23}&0&0&0\\c_{13}&c_{23}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{55}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta\\0\\0\\0\\0\\0\end{pmatrix}\right] \quad \begin{pmatrix}0\\\delta\\0\\0\\0\\0\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{22}&c_{23}&0&0&0\\c_{13}&c_{23}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{55}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\\delta\\0\\0\\0\\0\end{pmatrix}\right] \quad (68)$$

$$\begin{pmatrix}0\\0\\\delta\\0\\0\\0\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{22}&c_{23}&0&0&0\\c_{13}&c_{23}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{55}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\0\\\delta\\0\\0\\0\end{pmatrix}\right] \quad \begin{pmatrix}U-1\\U-1\\U-1\\2U\delta\\0\\0\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{22}&c_{23}&0&0&0\\c_{13}&c_{23}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{55}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}U-1\\U-1\\U-1\\2U\delta\\0\\0\end{pmatrix}\right] \quad (69)$$

$$\begin{pmatrix}U-1\\U-1\\U-1\\0\\2U\delta\\0\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{22}&c_{23}&0&0&0\\c_{13}&c_{23}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{55}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}U-1\\U-1\\U-1\\0\\2U\delta\\0\end{pmatrix}\right] \quad \begin{pmatrix}U-1\\U-1\\U-1\\0\\0\\2U\delta\end{pmatrix}^T\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{22}&c_{23}&0&0&0\\c_{13}&c_{23}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{55}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}U-1\\U-1\\U-1\\0\\0\\2U\delta\end{pmatrix}\right] \quad (70)$$

$$\begin{pmatrix}(1+\delta)U-1\\(1-\delta)U-1\\U-1\\0\\0\\0\end{pmatrix}^{T}\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{22}&c_{23}&0&0&0\\c_{13}&c_{23}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{55}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}(1+\delta)U-1\\(1-\delta)U-1\\U-1\\0\\0\\0\end{pmatrix}\right] \quad (71)$$

$$\begin{pmatrix}(1+\delta)U-1\\U-1\\(1-\delta)U-1\\0\\0\\0\end{pmatrix}^{T}\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{22}&c_{23}&0&0&0\\c_{13}&c_{23}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{55}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}(1+\delta)U-1\\U-1\\(1-\delta)U-1\\0\\0\\0\end{pmatrix}\right] \quad (72)$$

$$\begin{pmatrix}U-1\\(1+\delta)U-1\\(1-\delta)U-1\\0\\0\\0\end{pmatrix}^{T}\left[\begin{pmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\c_{12}&c_{22}&c_{23}&0&0&0\\c_{13}&c_{23}&c_{33}&0&0&0\\0&0&0&c_{44}&0&0\\0&0&0&0&c_{55}&0\\0&0&0&0&0&c_{66}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}U-1\\(1+\delta)U-1\\(1-\delta)U-1\\0\\0\\0\end{pmatrix}\right] \quad (73)$$

где $\mathrm{U}=(1-\delta^2)^{-\frac{1}{3}}$. Приведенные выше матричные выражения позволяют получить удобные расчетные формулы (74-81) для кубической симметрии [87], а так же для гексагональной [126-128] и орторомбической [129-132] симметрии:

Кубическая симметрия:

$$E_1=V_0(c_{11}-c_{12})\delta^2,\quad E_2=V_0(c_{11}+c_{12})\delta^2,\quad E_3=\frac{3V_0}{2}\mathrm{c}_{44}\,\delta^2 \quad (74)$$

Гексагональная симметрия:

$$E_1=V_0(c_{11}+c_{12})\delta^2,\quad E_2=V_0(c_{11}-c_{12})\delta^2,\quad E_3=\frac{V_0}{2}\mathrm{c}_{33}\,\delta^2, \quad (75)$$

$$E_4=2V_0c_{44}\delta^2,\quad E_5=\frac{V_0}{2}(2c_{11}+2c_{12}+4c_{13}+c_{33})\delta^2. \quad (76)$$

Орторомбическая симметрия:

$$E_1=\frac{V_0}{2}c_{11}\delta^2,\quad E_2=\frac{V_0}{2}c_{22}\delta^2,\quad E_3=\frac{V_0}{2}c_{33}\delta^2, \quad (77)$$

$$E_4=\frac{V_0}{2}(c_{11}+c_{22}-2c_{12})\delta^2, \quad (78)$$

$$E_5=\frac{V_0}{2}(c_{11}+c_{33}-2c_{13})\delta^2, \quad (79)$$

$$E_6=\frac{V_0}{2}(c_{22}+c_{33}-2c_{23})\delta^2, \quad (80)$$

$$E_7=2V_0c_{44}\delta^2,\quad E_8=2V_0c_{55}\delta^2,\quad E_9=2V_0c_{66}\delta^2. \quad (81)$$

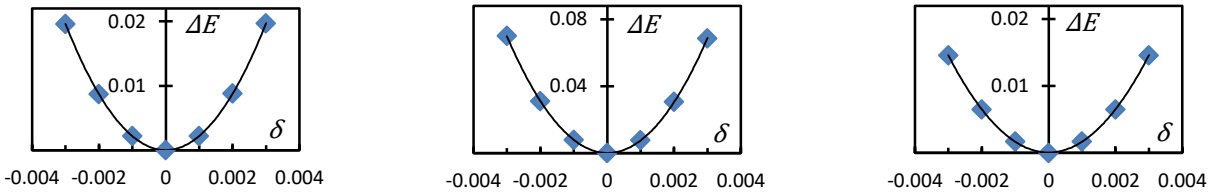

Рис. 37. Параболические зависимости энергии деформации ΔE (кДж/моль) от параметра относительной деформации δ, с помощью которых были вычислены значения упругих констант для кубической симметрии.

Варьируя значение δ и вычисляя значение упругой энергии вблизи равновесия системы (рис. 37), для специальных видов деформации можно получить параболические зависимости. Аппроксимируя расчетные параболические зависимости не сложно вычислить коэффициенты при δ^2. Далее, используя полученные значения δ, $E(\delta)$ и V_0, из формул, приведенных выше, можно вычислить все упругие константы для всех видов симметрии.

Для каркасов газовых гидратов КС-I и КС-II результаты расчета упругих характеристик с использованием молекулярного потенциала AMOEBA, а так же теоретические и экспериментальные данные других авторов [85, 133-135] показаны в таблице 6. Модули упругости были вычислены по стандартным формулам для всех типов симметрии кристаллов (глава 1, раздел 1.6). Среднее арифметическое между значениями Фойгта и Реусса рассматривается как базовое значение. Такие значения принято также считать соответствующими изотропным поликристаллам.

Для кристаллов кубической симметрии модуль всестороннего сжатия B был дополнительно вычислен двумя разными способами: используя закон Гука [82], а также непосредственно согласно его исходному термодинамическому определению [77]. Для всех трех случаев, были получены практически одинаковые значения модуля всестороннего сжатия. В таблицах 6 и 7 в скобках указаны значения, вычисленные по данным из указанных публикаций с помощью формул из главы 1, раздел 1.6. Из таблицы 6 можно сделать вывод о том, что потенциал AMOEBA дает несколько завышенные значения упругих констант, особенно для констант c_{11} и c_{12}.

Таблица 6

Упругие константы (c_{ij}, ГПа); модули всестороннего сжатия (B), сдвига (G) и Юнга (E); коэффициент Пуассона (ν); индекс анизотропии Зенера (A_z) и универсальный упругий индекс анизотропии (A_u); параметры элементарной ячейки (a, Å) для каркасов газовых гидратов КС-I и КС-II, и их сравнение с данными других источников.

	КС-I				КС-II		
	AMOEBA	BLYP [85]	revPBE [134]	Exp.[133]/300K	AMOEBA	revPBE[134]	revPBE [135]
c_{11}	20.81	15.1	14.2	11.9	20.84	15.3	19.3
c_{12}	11.75	4.9	6	6.3	11.9	7	8
c_{44}	4.55	3.8	7.9	3.4	4.5	4.6	5.7
B	14.77	8.3	9.98	(8.17)	14.88	9.76	11.75
G	4.54	4.32	4.62	(3.16)	4.49	4.43	5.68
E	12.36	11.04	12.01	(8.41)	12.24	11.55	14.67
ν	0.36	0.28	0.3	(0.33)	0.36	0.3	0.29
A_z	1.005	(0.75)	(1.9268)	1.21	1.008	(1.11)	1.01
A_u	0.00003	(0.105)	(0.535)	(0.024)	0.00008	(0.013)	(0.0001)
a	11.88	12.13	12.11	11.82	17.13	17.72	16.85

Тем не менее, упругие характеристики, например, такие как модули упругости G, ν, E, в целом хорошо согласуются с результатами ab initio методов и экспериментальных измерений при температуре, равной 300 K. В то же время, индексы анизотропии Зенера A_z [79, 80] и универсальный упругий индекс анизотропии A_u [89, Глава 1, раздел 1.6] подтверждают очень высокую изотропию каркасов газовых гидратов КС-I и КС-II. Это также согласуется с результатами ab initio расчетов [87]. Следует отметить, что индексы анизотропии A_z и A_u для структуры КС-I в работе [134] (см. Таблицу 6) имеют неоправданно высокие значения. По-видимому, это связано с чрезмерно завышенным значением c_{44}. В диссертационной работе также приведены значения упругих констант для каркаса газового гидрата КС-I с новой версией потенциала AMOEBA [136]. Значение константы c_{11} уменьшилось до 18,5. Однако другие коэффициенты, напротив, отдалились от результатов расчетов ab initio методов: $\nu = 0{,}39, E = 9, G = 3{,}25$.

Таблица 7

Упругие константы (c_{ij}, ГПа); модули всестороннего сжатия (B), сдвига (G) и Юнга (E); коэффициент Пуассона (ν); универсальный упругий индекс анизотропии (A_u); параметры элементарной ячейки (a, c, Å) для каркаса газового гидрата ГС-III, и их сравнение с данными других источников.

ГС-III	AMOEBA	revPBE [134]		AMOEBA	revPBE [134]		AMOEBA	revPBE [134]
c_{11}	19.74	15.9	B	14.4	8.74	ν	0.37	0.24
c_{33}	20.68	17.3	G	4.21	5.4	ν_p	0.33	(0.31)
c_{12}	11.13	5.7	E	11.5	13.43	ν_{tp}	0.38	(0.21)
c_{13}	11.86	4.5	E_p	11.48	(13.34)	ν_{pt}	0.38	(0.18)
c_{44}	4.15	4.8	E_t	11.54	(15.43)	a	12.21	12.49
			A_u	0.0124	(0.0549)	c	9.95	10.32

Как известно, матрицы упругих констант для кристаллов с гексагональной и орторомбической симметрией имеют соответственно 5 и 9 независимых ненулевых элементов [79]. Для кристаллов с этими видами симметрии разработаны различные методы расчета упругих констант. Для кристаллов гексагональной и орторомбической симметрии использовались формулы энергетического метода [126-128] и [129-132]. Изменение формы элементарных ячеек, соответствующих каждому вектору деформации, определялось стандартным способом, то есть с помощью матрицы искажений [126-128], что особенно удобно для гексагональных кристаллов.

Упругие характеристики каркаса газового гидрата ГС-III, полученные с помощью молекулярного потенциала AMOEBA, приведены в таблице 7. Упругие константы для этого каркаса, точно так же как и для каркасов газовых гидратов КС-I и КС-II кубической симметрии, превышают результаты расчетов ab initio методов, хотя модули упругости B и G совпадают довольно точно. Для каркаса газового гидрата ГС-III, наряду с модулем Юнга и коэффициентом Пуассона, приведены значения, так называемых инженерных констант, т.е. обобщенного модуля Юнга и коэффициентов Пуассона отдельно для базисной плоскости (x-y) и направления вдоль оси C (z). Индексы p (plain) и t (transversal) обозначают так же

плоскость изотропии (x-y) и поперечное направление (z), соответственно. Следует отметить, что по результатам расчетов универсальный упругий индекс анизотропии A_u для каркаса газового гидрата ГС-III так же очень низок (табл. 7). Приближенное равенство $E_p = E_t$, а также равенство всех обобщенных коэффициентов Пуассона $v_{\alpha\beta}$ подтверждает довольно высокую степень изотропии этого каркаса.

Как уже отмечалось, по результатам расчетов переход льда Ih в лед XI сопровождается сильной деформацией в базисной плоскости. Это нарушает исходную гексагональную симметрию кристаллической решетки и фактически понижает ее до орторомбической. Поэтому при расчете упругих характеристик использовались формулы как для кристаллов с гексагональной симметрией, так и для кристаллов с орторомбической симметрией. Соответственно, в первом случае была использована гексагональная ячейка с 16 молекулами, во втором случае - орторомбическая ячейка, содержащая так же 16 молекул воды. Упругие константы и другие кристаллические характеристики для гексагонального льда, полученные с помощью потенциала AMOEBA, представлены в таблицах 8 и 9. Константы, которые являются общими для гексагональной и орторомбической симметрий (c_{11}, c_{33}, c_{12}, c_{13}, c_{44}, c_{66}), имеют очень близкие значения [137]. Подобные расчеты

Таблица 8

Упругие константы (c_{ij}, ГПа); модули всестороннего сжатия (B), сдвига (G) и Юнга (E); коэффициент Пуассона (v); универсальный упругий индекс анизотропии (A_u); параметры элементарной ячейки (a, c, Å) для структуры гексагонального льда Ih, и их сравнение с данными других источников.

AMOEBA					
c_{11}	25.85	B	17.69	v	0.36
c_{33}	26.09	G	5.43	v_p	0.44
c_{12}	14.92	E	14.77	v_{tp}	0.32
c_{13}	12.94	E_p	15.70	v_{pt}	0.28
c_{44}	4.80	E_t	17.86	A	9.02
		A_u	0.0951	c	7.34

Таблица 9

Вычисленные упругие константы (c_{ij}, ГПа); модули всестороннего сжатия (B), сдвига (G) и Юнга (E); коэффициент Пуассона (v); универсальный упругий индекс анизотропии (A_u); параметры элементарной ячейки (a, b и c, Å) для структуры льда Ih и льда XI с орторомбической симметрией элементарной ячейки, состоящей из 16 молекул воды.

AMOEBA	Лед Ih	Лед XI	AMOEBA	Лед Ih	Лед XI
c_{11}	25.88	22.39	B	17.50	17.54
c_{22}	25.43	33.36	G	5.50	5.62
c_{33}	26.46	25.79	E	14.94	15.24
c_{12}	14.68	14.79	v	0.36	0.36
c_{13}	12.89	10.03	A_u	0.1193	0.3061
c_{23}	12.72	16.41	a	9.02	8.53
c_{44}	4.85	5.83	b	7.80	8.23
c_{55}	4.89	4.27	c	7.34	7.28
c_{66}	5.59	5.20			

упругих свойств для одной протонной конфигурации неупорядоченного гексагонального льда Ih с помощью пакета молекулярного моделирования LAMMPS приведены в [138]. Усредненный коэффициент корреляции между значениями упругих констант из табл. 8 и значениями из [138] составляет 0.846. Наиболее высокая корреляция оказалась между значениями модуля всестороннего сжатия *B*. Для модуля *B* усредненный коэффициент корреляции равен 0.96.

Индекс анизотропии гексагонального льда Ih, согласно расчетам, намного выше, чем даже у каркаса ГС-III (табл. 8, 9). Расчеты упругих свойств полупроводниковых кристаллов из первых принципов также указывают на очень низкую анизотропию клатратных каркасов, в том числе для кристаллов с гексагональной симметрией, по сравнению с другими материалами [139]. Более высокая анизотропия льда Ih подтверждается заметной разницей между обобщенными коэффициентами Пуассона v_p, v_{tp} и v_{pt} [78]. Более низкое значение обобщенного модуля Юнга E_p по сравнению с E_t вполне согласуется с выводом публикации [140] о том, что лед Ih значительно мягче вдоль базисной плоскости (x-

у), чем в направлении оси (z). Из-за более высокой анизотропии льда Ih оба значения E_p и E_t превышают значение E (табл. 8). Это связано с тем, что формула $E = \frac{9BG}{3(B+G)}$ справедлива только для изотропных систем [79, 80].

При орторомбической элементарной ячейке лед XI становится еще более анизотропным, чем гексагональный лед Ih. Упругие характеристики льда XI отличаются между собой во всех трех основных направлениях. Судя по значению обобщенных модулей Юнга, он является наиболее мягким в том направлении базисной плоскости, в котором размер элементарной ячейки уменьшается, а гексагональные водородно-связанные кольца сжимаются. В перпендикулярном к этому направлении базисной плоскости происходит аналогичное увеличение жесткости и увеличение размера элементарной ячейки.

Для сравнения с полученными в данной работе результатами далее приведены значения модуля всестороннего сжатия B для льда Ih, полученные другими методами [140]. В скобках даны значения модуля B, вычисленные с помощью потенциала TTM3-F (13.7) [141], методом PBE-GGA (14.2) и экстраполяцией экспериментальных данных при 0 K (8.48). Можно видеть, что все теоретические методы дают завышенные оценки модуля всестороннего сжатия B. Значение для молекулярного потенциала TTM3-F, который по точности воспроизведения особенностей межмолекулярного взаимодействия является аналогом потенциалу AMOEBA, при этом является наиболее близким к экспериментальному значению. Подчеркнем, что все вычисленные упругие константы для всех рассмотренных структур удовлетворяют необходимым условиям механической устойчивости Борна.

Полученные значения упругих констант можно проверить, сравнив упругую энергию, рассчитанную с использованием как упругих постоянных (формула 45), так и точной формулы (формула 8). Было установлено, что для структур КС-I, КС-II, ГС-III, лед Ih (гексагональная ячейка) и лед Ih (орторомбическая ячейка) коэффициенты корреляции равны 0,9995, 0,9998, 0,9893, 0,9779 и 0,9956 соответственно. Эти значения были получены для всех рассмотренных протонных

конфигураций. Такие высокие коэффициенты корреляции означают почти детерминированную связь между изотропным приближением и точными значениями. Хотя высокие коэффициенты корреляции еще не говорят о равенстве самих значений. Коэффициенты линейной регрессии равны 0,9858, 0,9911, 0,8719, 0,9324, 0,9143 соответственно. Отсюда можно сделать вывод, что формула расчета упругой энергии в изотропном приближении занижает упругую энергию по сравнению с точным значением (формула 8). По всей видимости, это связано с протонным беспорядком, поскольку протонные конфигурации соответствуют кубической или другой симметрии только по положению атомов кислорода. Строго говоря, любая протонная конфигурация характеризуется особыми упругими характеристиками, хотя вариация этих характеристик является незначительной. Например, стандартные отклонения модулей упругости *B* и *G* для всех структур не превышают 1%. Все рассмотренные структуры, кроме льда Ih, являются сильно изотропными. Значения универсального упругого индекса анизотропии равны 0,00003 (КС-I), 0,00008 (КС-II), 0,0124 (ГС-III) и 0,0951 (лед Ih, гексагональная ячейка).

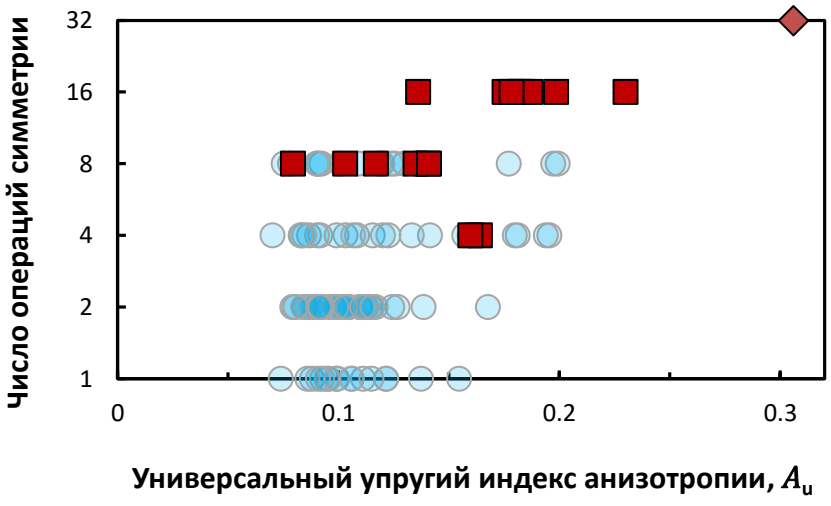

Рис. 38. Число операций симметрии для сдвоенной орторомбической элементарной ячейки льда Ih (16 молекул) и универсальные индексы анизотропии для всех 139 симметрически неэквивалентных протонных конфигураций.

Более высокая анизотропия льда Ih во многом обусловлена меньшим размером элементарной ячейки и большей долей симметричных конфигураций. Более симметричные протонные конфигурации (с большим количеством элементов симметрии) характеризуются меньшим беспорядком протонов. В таких конфигурациях анизотропия значительно выше. На рис. 38 видно, что асимметричные протонные конфигурации, а также конфигурации с небольшим количеством элементов симметрии вплоть до четырех включительно имеют низкие показатели анизотропии. В то же время высокосимметричные протонные конфигурации с числом операций симметрии восемь и более имеют более высокую анизотропию. Эти конфигурации образованы повторением наименьшей ортогональной элементарной ячейки, содержащей восемь молекул. На Рис. 38 высокосимметричные конфигурации показаны красными квадратами. Наиболее анизотропной является самая симметричная протонная конфигурация льда XI с симметрией $Cmc2_1$ (красный ромб).

Выводы к четвертой главе

1. Установлено, что преимущество при низкой температуре ориентационной конфигурации, соответствующей льду XI, перед другими конфигурациями льда Ih связано с ее уникальными упругими свойствами. При переходе лед Ih - лед XI происходит самопроизвольная очень сильная деформация кристаллической решетки с понижением потенциальной энергии системы, что делает эту конфигурацию одной из самых энергетически выгодных.

2. Для большого числа протонных конфигураций газогидратных каркасов КС-I, КС-II и ГС-III, а также льда Ih, выполнен расчет основных упругих характеристик с учетом конкретной симметрии кристаллической решетки и эффектов анизотропии. Результаты расчетов с помощью потенциала AMOEBA близки к значениям, полученным другими авторами с помощью высокоточных ab initio методов.

3. Установлено, что все протонные конфигурации газогидратных каркасов КС-I, КС-II и ГС-III характеризуются высокой степенью изотропии.

Универсальные индексы анизотропии равны: 0,00003, 0,00008 и 0,0124, соответственно. Для гексагонального льда Ih A_u = 0,0951. Самой анизотропной является конфигурация льда XI, A_u = 0,3061.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены фактор-графы газогидратных каркасов КС-I и ГС-III, которые оказались очень удобным инструментом для исследования протонного беспорядка. Фактор графы были использованы для построения, перечисления и структурной оптимизации протонных конфигураций.

2. Разработан комбинированный метод структурной оптимизации протонной подсистемы газогидратных структур и льда, позволяющий находить протонные конфигурации с экстремальными свойствами. Новый метод объединяет локальную оптимизацию в области отдельных минимумов потенциальной энергии и быстрый переход от одной протонной конфигурации к другой путем изменения направления Н-связей вдоль случайных замкнутых Н-связанных контуров. Выбор новой конфигурации осуществляется по схеме метода моделируемого отжига.

3. Получены оценки вариации энергии стабилизации газогидратных каркасов КС-I, КС-II и ГС-III на множестве всех протонных конфигураций для пяти качественно различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия SPC\E, TIP4P, TIP5P, TIP3f и AMOEBA, а также оценка энергетических различий между конфигурациями-антиподами с противоположным направлением всех Н-связей. Установлена высокая степень согласованности потенциалов в оценке энергии конфигураций. Усредненный коэффициент корреляции для каркаса КС-I равен 0.91. Показано, что явная корреляция имеется и в разнице энергий конфигураций-антиподов с противоположным направлением водородных связей. Усредненный коэффициент корреляции равен 0.77.

4. Установлено, что геометрический фактор стабильности (степень тетраэдричности сетки Н-связей) является определяющим для протонно-неупорядоченных газогидратных структур, т.е. при усреднении по всем протонным конфигурациям. Топологический же фактор (число более выгодных типов Н-связей) часто оказывается решающим при поиске самых стабильных протонных конфигураций. Определены полиэдрические кластеры и газогидратные каркасы с большим отклонением от тетраэдрической геометрии, которые по энергии самой стабильной протонной конфигурации превосходят наиболее известные

газогидратные структуры.

5. Для большого числа протонных конфигураций газогидратных каркасов КС-I, КС-II и ГС-III, а также льда Ih, выполнен расчет основных упругих характеристик с учетом конкретной симметрии кристаллической решетки и эффектов анизотропии. Результаты расчетов с помощью потенциала AMOEBA близки к значениям, полученным другими авторами с помощью высокоточных ab initio методов. Установлено, что все протонные конфигурации газогидратных каркасов КС-I, КС-II и ГС-III характеризуются высокой степенью изотропии. Универсальные индексы анизотропии равны: 0,00003, 0,00008 и 0,0124, соответственно. Для гексагонального льда Ih A_u = 0,0951. Самой анизотропной является конфигурация льда XI, A_u = 0,3061.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обычный водный лед принадлежит к числу систем с неполной упорядоченностью, для которых не применима классическая кристаллография. Построение фактор-графов газогидратных каркасов стало важным шагом на пути разработки надежных методов анализа протонной подсистемы. Наглядность фактор-графов делает легко проверяемыми результаты решения сложных задач по перечислению всех протонных конфигураций в элементарных ячейках газовых гидратов. Построенные фактор-графы являются основой для быстрого построения всего множества протонных конфигураций. Важность таких результатов может сильно возрасти при дальнейшем повышении производительности компьютеров.

В настоящее время детальный анализ свойств всего множества протонных конфигураций протяженных газогидратных каркасов, даже на основе элементарных ячеек каркасов КС-I и ГС-III, невозможен. Поэтому особый интерес представляют вероятностные методы глобальной структурной оптимизации по значению энергии системы или другой физической величины. Представленный в диссертации комбинированный метод глобальной оптимизации структуры протонной подсистемы продемонстрировал свою высокую эффективность даже для каркаса КС-II, элементарная ячейка которого содержит 136 молекул, что очень много, если учесть экспоненциальный характер протонного беспорядка. Основу предложенного метода составляет метод моделируемого отжига. Но этот метод применяется не к мгновенным конфигурациям молекулярных систем, а к конфигурациям локальных минимумов потенциальной энергии. Переход между областями локальных минимумов осуществляется путем изменения направления Н-связей вдоль случайных замкнутых водородно-связанных циклов. Фактор-графы обеспечивают равновероятный доступ, как к внутренним циклам, так и к циклам, выходящим за пределы элементарной ячейки. Выход за пределы ячейки необходим для изменения общего дипольного момента (поляризации). Эргодичность алгоритма циклических сдвигов протона определяет высокую эффективность нового метода глобальной оптимизации структуры протонной подсистемы.

Установленная очень высокая степень согласованности различных потенциалов молекулярного взаимодействия в оценке энергетики протонных конфигураций газогидратных каркасов, а также полезность потенциала AMOEBA в объяснении структуры низкотемпературной фазы гексагонального льда Ih (льда XI) доказывают полезность упрощенных потенциалов для понимания свойств всего множества протонных конфигураций льдоподобных систем. Довольно высокая степень согласованности установлена не только для относительной устойчивости протонных конфигураций, но и для более тонких энергетических отличий, обусловленных приближенным характером симметрии обращения H-связей. Хотя применимость упрощенных потенциалов для изучения таких тонких эффектов требует более тщательной проверки.

Крайне неожиданными и при этом легко проверяемыми оказались результаты сравнения геометрического и топологического факторов стабильности газогидратных структур. В частности, обнаружен целый ряд чрезвычайно стабильных конфигураций кластеров воды в форме газогидратных полостей с очень большим отклонением от тетраэдрической координации связей. Самой стабильной оказалась протонная конфигурация "гипотетического" каркаса, все полости которого образованы самой стабильной конфигурацией кластера в форме усеченного октаэдра. То есть в предсказании самых стабильных протонных конфигураций доминирующим оказывается топологический фактор, учитывающий число энергетически наиболее предпочтительных типов H-связанных пар молекул. При этом при усреднении по всем протонным конфигурациям тетраэдрически координированные системы являются существенно более стабильными.

Результаты расчета упругих свойств протонных конфигураций льда и газогидратных каркасов не только позволили на качественном уровне объяснить структуру низкотемпературной фазы льда (льда XI), но и оказались довольно близки к экспериментальным значениям и значениям, полученным для отдельных протонных конфигураций с помощью высокоточных квантово-химических методов. Это может способствовать дальнейшему развитию приближенных

методов описания молекулярного взаимодействия во льду и других водно-ледовых системах.

Неупорядоченные сильно коррелированные системы обладают рядом необычных физических свойств и становятся предметом исследования большого числа различных специалистов. Поэтому представленный в диссертации подход к исследованию свойств льда и газогидратных каркасов, основанный на новых перечислительных и оптимизационных методах анализа структуры протонной подсистемы, может представлять широкий интерес.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrenko V.F., Whitworth R.W. Physics of Ice. Oxford University Press. – 1999. – P. 392.
2. Маэно Н. Наука о льде. Москва: Наука. – 1988. – С. 231.
3. Sloan E.D. Jr. Clathrate hydrates of natural gases. CRC Press: 3-rd ed. – 2007. – P. 752.
4. Ning F., Yu Y., Kjelstrup S., Vlugt T.J.H., Glavatskiy K. Mechanical properties of clathrate hydrates: status and perspectives // Energy Environ. Sci. – 2012. – Vol. 5. – P. 6779-6795.
5. Bragg W.H. The crystal structure of ice // Proc. Phys. Soc. – 1922. – Vol. 34. – P. 98-103.
6. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. Кристаллические водные льды // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 1. – С. 64-85.
7. Malenkov G. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – P. 283101(1-35).
8. Falenty A., Hansen T.C., Kuhs W.F. Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate // Nature. – 2014. – Vol. 516. – P. 231-233.
9. König, H. Eine kubische Eismodifikation // Z. Kristallogr. – 1943. – Vol. 105, N. 1. – P. 279-286.
10. del Rosso L., Celli M., Grazzi F. et al. Cubic ice Ic without stacking defects obtained from ice XVII // Nat. mater. – 2020. https://doi.org/10.1038/s41563-020-0606-y
11. Millot M., Coppari F., Rygg J.R., Barrios A.C., Hamel S., Swift D.C., Eggert J.H. Nanosecond X-ray diffraction of shock-compressed superionic water ice // Nature. – 2019. – Vol. 569. – P. 251-255.
12. Белослудов В.Р., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю. Теоретические модели клатратообразования. Новосибирск: Наука. – 1991. – С. 129.
13. Дядин Ю.А., Удачин К.А. Клатратные полигидраты пералкилониевых солей и их аналогов // Ж. структ. химии. – 1987. – Т. 28, № 3. – С. 75-116.

14. Bernal J.D., Fowler R.H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions // J. Chem. Phys. – 1933. – Vol. 1, N. 8. – P. 515-548.
15. Wollan E.O., Davidson W.L., Schull C.G. Neutron Diffraction Study of the Structure of Ice // Phys. Rev. – 1949. – Vol. 75, N. 5. – P. 1348-1352.
16. Giauque W.F., Ashley M. Molecular Rotation in Ice at 10◦K. Free Energy of Formation and Entropy of Water // Phys. Rev. –1933. – Vol. 43. – P. 81-82.
17. Lieb E.H. Residual Entropy of Square Ice // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 162, – P. 162-172.
18. Pauling L. The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement // J. Am. Chem. Soc. – 1935. – Vol. 57, N. 12. – P. 2680-2684.
19. Giaque W.F., Stout J.W. The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat capacity of ice from 15 to 273°K // J. Am. Chem. Soc. – 1936. – Vol. 58, N. 7. – P. 1144-1150.
20. DiMarzio E.A., Stillinger F.H. Residual Entropy of Ice // J. Chem. Phys. – 1964. – Vol. 40, N. 6. – P. 1577-1581.
21. Nagle J.F. Lattice Statistics of Hydrogen Bond Crystals I. The Residual Entropy of Ice // J. Math. Phys. – 1966. – Vol. 7. – P. 1484-1491.
22. Keen D.A., Goodwin A.L. The crystallography of correlated disorder // Nature. – 2015. – Vol. 521. – P. 303-309.
23. Ryzhkin M.I. Dynamic susceptibility and dynamic correlations in spin ice / M.I. Ryzhkin, I.A. Ryzhkin, and S.T. Bramwell // EPL – 2013. – Vol. 104. – No. 3. – P. 37005(1)-37005(6).
24. Bjerrum N. Structure and properties of Ice // Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Math-fys. Medd. – 1951. – Vol. 27. – P. 1-56.
25. Bjerrum N. Structure and Properties of Ice // Science. – 1952. – Vol. 115, N. 2989. – P. 385-390.
26. Li J.C., Ross D.K. Evidence for two kinds of hydrogen bond in ice // Nature. – 1993. – Vol. 365, N. 6444. – P. 327-329.

27. Kuo J.-L., Singer S.J. Graph invariants for periodic systems: Towards predicting physical properties from the hydrogen bond topology of ice // Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys. – 2003. – Vol. 67. – P. 016114.
28. Hirsch T.K., Ojamäe L. Quantum-Chemical and Force-Field Investigations of Ice Ih: Computation of Proton-Ordered Structures and Prediction of Their Lattice Energies // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – P. 15856–15864.
29. Yoo S., Kirov M.V., Xantheas S.S. Low-Energy Networks of the T-Cage $(H_2O)^{24}$ Cluster and Their Use in Constructing Periodic Unit Cells of the Structure I (sI) Hydrate Lattice // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131. – P. 7564-7566.
30. Takeuchi F., Hiratsuka M., et al. Water proton configurations in structures I, II, and H clathrate hydrate unit cells // J. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 138. – P. 124504.
31. Salzmann C.G., Radaelli P.G., Slater B., Finney J.L. The polymorphism of ice: five unresolved questions // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 13. – P. 18468-18480.
32. Suga H.A. Facet of Recent Ice Sciences // Thermochimica Acta. – 1997. – Vol. 300, N. 1-2. – P. 117-126.
33. Matsuo T., Tajima Y., Suga H. Calorimetric study of a phase transition in D2O ice Ih doped with KOD: Ice XI // J. Phys. Chem. Solids. – 1986. – Vol. 47, N. 2. – P. 165-173.
34. Knight C., Singer S.J., Kuo J.L., Hirsch T.K., Ojamäe L., Klein M.L. Hydrogen bond topology and the ice VII/VIII and Ih/XI proton ordering phase transitions // Phys. Rev. E. – 2006. – Vol. 73 – P. 056113.
35. Tribello G.A., Slater B. Proton ordering energetics in ice phases // Chem. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 425 – P. 246–250.
36. Shephard J.J., Slater B., Harvey P. et al. Doping-induced disappearance of ice II from water's phase diagram // Nature Phys. – 2018. – Vol. 14. – P. 569–572.
37. Parkkinen P., Riikonen S., Halonen L. Ice XI: Not That Ferroelectric // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118, N. 45. – P. 26264-26275.

38. Salzmann C.G., Slater B., Radaelli P.G., et al. Detailed crystallographic analysis of the ice VI to ice XV hydrogen ordering phase transition // J. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 145. – P. 204501.
39. Vega C., Sanz E., Abascal J.L. The melting temperature of the most common models of water // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 122. – P. 114507.
40. Bove L.E., Klotz S., Paciaroni A., Sacchetti F. Anomalous Proton Dynamics in Ice at Low Temperatures // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 103. – P. 165901.
41. Benton O., Sikora O., Shannon N. Classical and quantum theories of proton disorder in hexagonal water ice // Phys. Rev. B. – 2016. – Vol. 93. – P. 125143.
42. Kolesnikov A.I., Ehlers G., Mamontov E., Podlesnyak A. Ice Ih revisited: No proton tunneling observed in a quasielastic neutron scattering experiment // Phys. Rev. B. – 2018. – Vol. 98. – P. 064301.
43. Киров М.В. F-структура полиэдрических кластеров воды // Журн. Структур. Химии. – 1993. – Т. 34, №4. – С. 77-82.
44. Plummer P.L.M., Chen T.S. A molecular dynamics study of water clathrates // J. Phys. Chem. – 1983. – Vol. 87. – P. 4190-4197.
45. Киров М.В. Конформационная комбинаторика полиэдрических кластеров воды // Журн. Структур. Химии. – 1996. – Т. 37, №1. – С. 184-190.
46. McDonald S., Ojamäe L., Singer S.J. Graph theoretical generation and analysis of hydrogen-bonded structures with applications to the neutral and protonated water cube and dodecahedral clusters // J. Phys. Chem. A. – 1998. – Vol. 102. – P. 2824-2832.
47. Anick D.J. Polyhedral water clusters, I: Formal consequences of the ice rules // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2002. – Vol. 587. – P. 87-96.
48. Anick D.J. Polyhedral water clusters, II: correlations of connectivity parameters with electronic energy and hydrogen bond lengths // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2002. – Vol. 587. – P. 97-110.
49. Chihaia V., Adams S., Kuhs W.F. Influence of water molecules arrangement on structure and stability of 5^{12} and $5^{12}6^2$ buckyball water clusters. A theoretical study // Chem. Phys. – 2004. – Vol. 297. – P. 271-287.

50. Lenz A., Ojamäe L. A theoretical study of water clusters: the relation between hydrogen-bond topology and interaction energy from quantum-chemical computations for clusters with up to 22 molecules // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 7. – P. 1905-1911.
51. Ludwig R., Appelhagen A. Calculation of clathrate-like water clusters including the H2O-Buckminsterfullerene: $(H_2O)^{60}$ // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – Vol. 44. – P. 811-815.
52. Киров М.В. Комбинаторная оптимизация структуры полиэдрических кластеров воды на базе дискретных моделей межмолекулярного взаимодействия // Журн. Структур. Химии. – 2005. – Т. 46. – С. 184-190.
53. Киров М.В., Манаков А.Ю., Солодовников С.Ф. Протонный беспорядок и энергетика газогидратных каркасов // Известия РАН: Сер. физ. – 2009. – Т. 73, №11. – С. 1635-1638.
54. Kirov M.V., Fanourgakis G.S., Xantheas S.S. Identifying the most stable networks in polyhedral water clusters // Chem. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 461. – P. 180-188.
55. Heesch H. Ueber die vierdimensionalen Gruppen des dreidi-mensionalen Raumes // Z. Krist. – 1930. – Bd. 73. – S. 325-345.
56. Шубников А.В. Новое учение о симметрии и его применение М.: Изд-во АН СССР, – 1945. – С. 212-227.
57. Шубников А.В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. М.: Изд-во АН СССР, – 1951. – С. 174.
58. Белов Н.В., Тархова Т.Н. Группы цветной симметрии // Кристаллография. – 1956. – Т. 1, №1. – С. 4-17.
59. Киров М.В. Атлас оптимальных протонных конфигураций кластеров воды в форме газогидратных полостей // Журн. Структур. Химии. – 2002. – Т. 43, №5. – С. 851-859.
60. Kirov M.V. Hidden asymmetry of ice // J. Phys. Chem. B. – 2014. – Vol. 118. – P. 13341-13348.
61. Kirov M.V. Hydrogen-bond-reversal symmetry and its violation in ice nanotubes // Acta. Crystallogr. Sect. A Found. Adv. – 2016. – Vol. 72. – P. 395-405.

62. Cruz F., Alavi S., Mota J. Low-Temperature Thermodynamic Study of the Metastable Empty Clathrate Hydrates Using Molecular Simulations // ACS Earth Space Chem. – 2019. – Vol. 3. – P. 789-799.
63. Sunada T. Lecture on topological crystallography // Jpn. J. Math. – 2012. – Vol. 7. – P. 1–39.
64. Wells A.F. Three-Dimensional Nets and Polyhedra. New York: Interscience. – 1977. – P. 268.
65. Chung S.J., Hahn, T.h., Klee, W.E. Nomenclature and Generation of Three-Periodic Nets: the Vector Method // Acta Cryst. A. – 1984. – Vol. 40. – P. 42-50.
66. Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M. Crystal nets as graphs: Terminology and definitions // J. Solid State Chem. – 2005. – Vol. 178. – P. 2480-2485.
67. Eon J.-G. Graph-theoretical characterization of periodicity in crystallographic nets and other infinite graphs // Acta Cryst. A. – 2005. – Vol. 61. – P. 501-511.
68. Blatov V.A., Proserpio D.M. Modern Methods of Crystal Structure Prediction, edited by A. R. Oganov. Weinheim: Wiley–VCH. – 2011. – P. 1-28.
69. Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // Mineral. Mag. – 2013. – Vol. 77. – P. 275-326.
70. Ewald P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale // Ann. Phys. – 1921. – Vol. 369, N 3. – P. 253-287.
71. Kantorovich L.N., Tupitsyn I.I. Coulomb potential inside a large finite crystal // J. Phys.: Condens. Matter. – 1999. – Vol. 11. – P. 6159-6168.
72. Viererblová L., Kolafa J. A classical polarizable model for simulations of water and ice // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 13. – P. 19925-19935.
73. Nanda K.D., Beran G.J.O. What governs the proton ordering in ice XV? // J. Phys. Chem. Lett. – 2013. – Vol. 4. – P. 3165-3169.
74. Ben M.D., Vondele J.V., Slater B. Periodic MP2, RPA, and boundary condition assessment of hydrogen ordering in ice XV // J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – Vol. 5. – P. 4122-4128.

75. Ponder J.W., Ren P., Pappu R.V., et al. TINKER – software tools for molecular design. Version 8.7 ed. // St. Louis (MI): Washington University School of Medicine. – 2019. – P. 204.
76. Herrero C.P. Isotope effects in structural and thermodynamic properties of solid neon // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 65. – P. 014112.
77. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. Т. 7, 4-е изд. М.: Наука. – 1987. – С. 248.
78. Bower A.F. Applied Mechanics of Solids. CRC Press, Boca Raton. – 2009. – P. 820.
79. Най Дж.Ф. Физические свойства кристаллов и их описание с помощью тензоров и матрицы. М.: Мир. – 1967. – С. 386.
80. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. – 1978. – С. 791.
81. Shpakov V.P., Tse J.S., Tulk C.A., Kvamme B., Belosludov V.R. Elastic moduli calculation and instability in structure I methane clathrate hydrate // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 282. – P. 107-114.
82. Gao G., Workum K.V., Schall J.D., Harrison J.A. Elastic constants of diamond from molecular dynamics simulation // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – Vol. 18. – P. 1737–1750.
83. Jia J., Liang Y., Tsuji T., Murata S., Matsuoka T. Elasticity and Stability of Clathrate Hydrate: Role of Guest Molecule Motions // Sci. Rep. – 2017. – Vol. 7. – P. 1290.
84. Mehl M.J., Osburn J.E., Papaconstantopoulos D.A., Klein B.M. Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 41. – P. 10311.
85. Miranda C.R., Matsuoka T. First-Principles Study on Mechanical Properties of CH4 Hydrate. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). Vancouver, British Columbia, Canada.
86. Jamal M., Asadabadi S.J., Ahmad I., Aliabad H.A.R. Elastic constants of cubic crystals // Comput. Mater. Sci. – 2014. – Vol. 95. – P. 592–599.

87. Jendi Z.M., Servio P., Rey A.D. *Ab initio* DFT study of structural and mechanical properties of methane and carbon dioxide hydrates // Mol. Simulat. – 2015. – Vol. 41. – P. 572–579.
88. Wu Z.J., Zhao E.J., Xiang H.P., Hao X.F., Liu X.J., Meng J. Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N_2 and Ir N_3 from first principles // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76. – P. 054115.
89. Ranganathan S.I., Ostoja-Starzewski M. Universal Elastic Anisotropy Index // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – P. 055504.
90. Киров М.В. Классификация протонных конфигураций газогидратных каркасов // Кристаллография. – 2010. – Т. 55, №3. – С. 389-397.
91. Gudkovskikh S.V., Kirov M.V. Topological crystallography of gas hydrates // Acta. Crystallogr. Sect. A. Found. Adv. – 2015. – Vol. 71. – P. 444-450.
92. Киров М.В. Наноструктурный подход в изучении протонной упорядоченности газогидратных каркасов // Журн. Структур. Химии. – 2003. – Т. 44, №3. – С. 472-480.
93. Rahman A., Stillinger F.H. Proton Distribution in Ice and the Kirkwood Correlation Factor // J. Chem. Phys. – 1972. – Vol. 57. – P. 4009-4017.
94. Kramers H.A., Wannier G.H. Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part I // Phys. Rev. – 1941. – Vol. 60, N. 3. – P. 252-262.
95. Kirov M.V. The transfer-matrix and max-plus algebra method for global combinatorial optimization: Application to cyclic and polyhedral water clusters // Phys. A Stat. Mech. Appl. – 2009. – Vol. 388. – P. 1431-1445.
96. Kirov M.V. Residual entropy of ice nanotubes and ice layers // Phys. A Stat. Mech. Appl. – 2013. – Vol. 392 – P. 680-688.
97. Tokmachev A.M., Dronskowski R. Residual entropy of quasi-one-dimensional water systems // J. Phys. A Math. Theor. – 2010. – Vol. 43, N. 32. – P. 325001.
98. Tokmachev A.M., Dronskowski R. Hydrogen-bond networks in finite ice nanotubes // J. Comput. Chem. – 2011. – Vol. 32, N. 1. – P. 99-105.
99. Kirov M.V. New Two-Dimensional Ice Models // J. Stat. Phys. – 2012. – Vol. 149. – P. 865-877.

100. Lekner J. Energetics of hydrogen ordering in ice // Phys. B Condens. Matter. – 1998. – Vol. 252. – P. 149-159.
101. Larson R. Elementary Linear Algebra, 8th ed. Cengage Learning. – 2016. – P. 592.
102. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. – 592 с.
103. Berendsen H.J., Postma J., Van Gunsteren W., et al. Intermolecular forces // Proceedings of the Fourteenth Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry Held in Jerusalem, Israel, April 13–16, Dordrecht: Springer. – 1981. – P. 331-342.
104. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // J. Chem. Phys. – 1983. – Vol. 79. – P. 926-935.
105. Mahoney M.W., Jorgensen W.L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 112, N. 20. – P. 8910-8922.
106. Dang L.X., Pettitt B.M. Simple intramolecular model potentials for water // J. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91. – P. 3349-3354.
107. Ren P., Ponder J.W. Polarizable atomic multipole water model for molecular mechanics simulation // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – P. 5933-5947.
108. Leeuw S.W., Perram J.W., Smith E.R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants // Proc. R. Soc. A. – 1980. – Vol. 373. – P. 27-56.
109. Frenkel D., Smit B. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. San Diego (CA): Academic Press. – 2002. – P. 664.
110. Stillinger F.H., Rahman A. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics // J. Chem. Phys. – 1974. – Vol. 60. – P. 1545-1557.
111. Киров М.В. Фрустрированность газогидратных каркасов в модели сильных и слабых водородных связей // Журн. структ. химии. – 2002. – Т. 43, № 2. – С. 288-296.

112. Киров М.В. Энергетическая оптимизация водных полиэдров. Классификация оптимальных конфигураций кластеров от куба до фуллерена // Журн. Структур. Химии. – 2006. – Т. 47, №4. – С. 708-714.
113. Комаров В.Ю., Солодовников С.Ф., Курносов А.В., Косяков В.И., Манаков А.Ю. Дизайн тетраэдрических каркасов в виде слоистых упаковок одинаковых полиэдрических полостей // Журн. Структур. Химии. – 2005. – Т. 46. – С. 177-183.
114. Gruenloh C.J., Carney J.R., Arrington C.A., Zwier T.S., Fredericks S.Y., Jordan K.D. Infrared Spectrum of a Molecular Ice Cube: The S_4 and D_{2d} Water Octamers in Benzene-$(Water)_8$ // Science. – 1997. – Vol. 276. – P. 1678-1681.
115. Kirov M.V. Classification of hydrogen bond flips in small water polyhedra applied to concerted proton tunneling // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 18. – P. 27351-27357.
116. Kirov M.V. Structural features of cubic "polyhedra" up to 24 vertices with four-, five- and six-sided faces // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2019. – V. 27. – P. 333-343.
117. Wales D.J., Matthew P.H. Global minima of water clusters $(H2O)_n$, $n \leq 21$, described by an empirical potential // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 286. – P. 65-72.
118. Tokmachev A.M., Tchougreeff A.L., Dronskowski R. Hydrogen-Bond Network in Water Clusters $(H_2O)_{20}$: An Exhaustive Quantum-Chemical Analysis // Chem. Phys. Chem. – 2010. – V. 11. – P. 384-388.
119. Fowler P.W., Heine T., Mitchell D., Schmidt R., Seifert G. Boron–nitrogen analogues of the fullerenes: the isolated-square rule // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1996. – Vol. 92. – P. 2197-2201.
120. Kroto H.W. The stability of the fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70 // Nature. – 1987. – Vol. 329. – P. 529-531.
121. Kurnosov A.V., Komarov V.Yu., Voronin V.I., Teplykh A.E., Manakov A.Yu. New Clathrate Hydrate Structure: High-Pressure Tetrahydrofuran Hydrate with One Type of Cavity // Angewandte Chemie. – 2004. – Vol. 43. – P. 2922-2924.

122. Liu Y., Ojamae L. Clathrate ice sL: a new crystalline phase of ice with ultralow density predicted by first-principles phase diagram computations // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2018. – Vol. 20. – P. 8333-8340.
123. Gudkovskikh S.V., Kirov M.V. Energetics of water proton configurations in gas hydrates: comparison of various water models // Mol. Simulat. – 2018. – Vol. 44. – P. 358-363.
124. Gudkovskikh S.V., Kirov M.V. Energetics of proton configurations in water polyhedra and hydrate frameworks: topology vs. geometry // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2019. – Vol. 21. – P. 24709-24715.
125. Lekner J. Summation of coulomb fields in computersimulated disordered systems // Physica A. – 1991. – Vol. 176. – P. 485-498.
126. Fast L., Wills J.M., Johansson B., Eriksson O. Elastic constants of hexagonal transition metals: theory // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51. – P. 17431-17438.
127. Jamal M., Sarvestani N.K., Yazdani A., Reshak A.H. Mechanical and thermodynamical properties of hexagonal compounds at optimized lattice parameters from two-dimensional search of the equation of state // RSC. Adv. – 2014. – Vol. 4. – P. 57903-57915.
128. Shein R., Kioeko V.S., Makurin Y.N., Gorbunova M.A., Ivanovskii A.L. Elastic parameters of single-crystal and polycrystalline Wurtzite-like oxides BeO and ZnO: ab initio calculations // Phys. Solid. State. – 2007. – Vol. 49. – P. 1067-1073.
129. Jiang C., Srinivasan S.G., Caro A., Maloy S.A. Structural, elastic, and electronic properties of Fe_3C from first principles // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 103. – P. 043502.
130. Ravindran P., Fast L., Korzhavyi P.A., Johansson B., Wills J., Eriksson O. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to TiSi2 // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84. – P. 4891-4904.
131. Reshak A.H., Jamal M. DFT calculation for elastic constants of orthorhombic structure within WIEN2K code: a new package (ortho-elastic) // J. Alloys. Compd. – 2012. – Vol. 543. – P. 147-151.

132. Wen Y., Wang L., Liu H., Song L. Ab initio study of the elastic and mechanical properties of B19 TiAl // Crystals. – 2017. – Vol. 7. – P. 39.
133. Shimizu H., Kumazaki T., Kume T., Sasaki S. Elasticity of single-crystal methane hydrate at high pressure // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. – P. 212102.
134. Huo H., Liu Y., Zheng Z., Zhao J., Jin C., Lv T. Mechanical and thermal properties of methane clathrate hydrates as an alternative energy resource // J. Renew. Sustain. Energy. – 2011. – Vol. 3. – P. 063110.
135. Vlasic T.M., Servio P.D., Rey A.D. Effect of guest size on the mechanical properties and molecular structure of gas hydrates from first-principles // Cryst. Growth. Des. – 2017. – Vol. 17. – P. 6407-6416.
136. Laury M.L., Wang L.P., Pande V.S., Head-Gordon T., Ponder J.W. Revised parameters for the AMOEBA polarizable atomic multipole water model // J. Phys. Chem. B. – 2015. – Vol. 119. – P. 9423-9437.
137. Gudkovskikh S.V., Kirov M.V. Proton disorder and elasticity of hexagonal ice and gas hydrates // J. Mol. Model. – 2019. – Vol. 25. – P. 32.
138. Moreira P., Veiga R., Koning M. Elastic constants of ice Ih as described by semi-empirical water models // J. Chem. Phys. – 2019. – Vol. 150. – P. 044503.
139. Karttunen A.J., Harkonen V.J., Linnolahti M., Pakkanen T.A. Mechanical properties and low elastic anisotropy of semiconducting group 14 clathrate frameworks // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – P. 19925-19930.
140. Pamuk B., Allen P.B., Fernández-Serra M.V. Insights into the structure of liquid water from nuclear quantum effects on density and compressibility of ice polymorphs // J. Phys. Chem. B. – 2018. – Vol. 122. – P. 5694-5706.
141. Fanourgakis G.S., Xantheas S.S. Development of transferable interaction potentials for water. V. Extension of the flexible, polarizable, Thole-type model potential (TTM3-F, v. 3.0) to describe the vibrational spectra of water clusters and liquid water // J. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 128. – P. 074506.