

На правах рукописи

Гудковских Сергей Владимирович

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

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Тюмень—2021

Работа выполнена в Институте криосферы Земли – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра Тюменского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (ИКЗ ТюмНЦ СО РАН)

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук
Киров Михаил Вениаминович
главный научный сотрудник Института криосферы
Земли ТюмНЦ СО РАН

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, член-корреспондент РАН
Еремин Николай Николаевич
зав. кафедры кристаллографии и кристаллохимии
геологического факультета Московского
Государственного Университета им. М.В.
Ломоносова

Доктор физико-математических наук
Чугреев Андрей Львович
ведущий научный сотрудник Института физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева» СО РАН

Защита диссертации состоится « » _____ 2021 г. в ____ ч. на заседании диссертационного совета института Д.002.259.02 в конференц-зале Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБУН Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН.

Отзывы на автореферат можно присылать по адресу: npplatonova@yandex.ru

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Н.П. Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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]. 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 дальнедействующего 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.

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 АМОЕВА оценить вариацию общей энергии связи 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 общую 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 молекулярного взаимодействия впервые установлена высокая степень корреляции энергий протонных конфигураций, получены оценки вариации общей энергии связи 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 общую энергию 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 молекулярных взаимодействий во льду и газогидратных каркасах используются пять качественно различных потенциалов: SPC/E, TIP4P, TIP5P, TIP 3f и АМОЕВА. Последний потенциал является наиболее точным, он учитывает внутренние степени свободы молекул и неаддитивность взаимодействия. Потенциалы молекулярного 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 общей энергии связи газогидратных каркасов на множестве всех протонных конфигураций для пяти качественно различных потенциалов молекулярного взаимодействия SPC/E, TIP4P, TIP5P, TIP3f и АМОЕВА, а также оценка энергетических различий между конфигурациями-антиподами с 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 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении дана характеристика области исследований, обоснована актуальность и научная новизна диссертационного исследования, сформулирована цель и задачи работы, а так же положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы, который содержит описание свойств льда и газовых гидратов, включая статистические и топологические модели этих систем. Отмечены основные проблемы в экспериментальном и теоретическом исследовании свойств льда и газовых гидратов. Приведено понятие антисимметрии водородного связывания льда и льдоподобных систем. Дается обзор методов компьютерного моделирования молекулярных систем, перечислены наиболее распространенные пакеты молекулярного моделирования. Дано описание методов расчета упругой энергии при компьютерном моделировании молекулярных систем. В заключении главы сформулированы задачи и цель диссертационной работы.

Во второй главе представлена новая топологическая модель структуры протяженных газогидратных каркасов в виде конечного ориентированного фактор-графа, полностью учитывающего топологическую связность исходной трехмерной кристаллической структуры. Каждой трехмерной бесконечной конфигурации газогидратного каркаса с периодическими граничными условиями

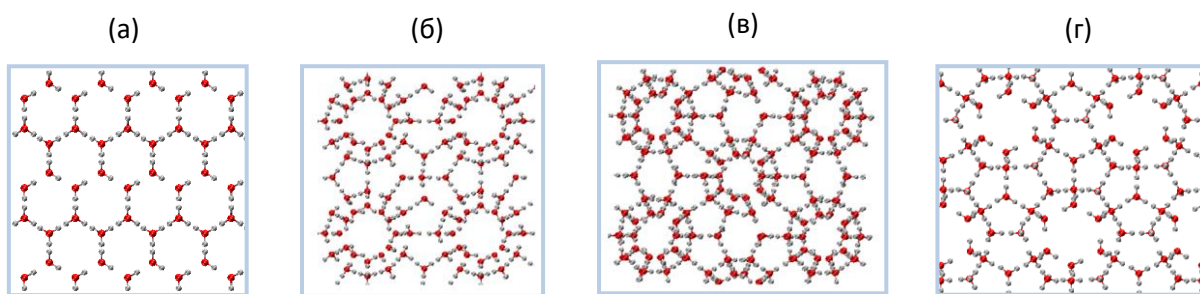


Рис. 1. Структура льда Ih (а) и каркасов газовых гидратов KC-I (б), KC-II (в) и GC-III (г).

на границах элементарной ячейки однозначно соответствует конфигурация фактор-графа, и наоборот. При построении бездефектных конфигураций, удовлетворяющих правилам льда Бернала-Фаулера, фактор-граф позволяет обойти очень серьезную комбинаторную проблему: согласование направления Н-связей вблизи противоположных границ ячейки моделирования, т.е. элементарной ячейки газового гидрата. Фактор-граф является наглядным образом структуры бесконечной трехмерной системы. На нем легче проверить соблюдение правил льда: в каждой вершине графа две стрелки должны быть входящими и две выходящими. Он облегчает разработку алгоритмов изменения структуры протонной подсистемы. При компьютерном моделировании переход от одной бездефектной конфигурации к другой часто осуществляется путем согласованного изменения направления связей в каком-либо замкнутом водородно-связанном цикле. При этом наличие циклов, выходящих за границы ячейки, принципиально, в противном случае суммарный дипольный момент системы останется неизменным. В фактор-графе все циклы эквиваленты, и проблем с трансграничными циклами не возникает. Следует отметить, что поворот связей вдоль случайного цикла соответствует реальным физическим процессам: спонтанному возникновению дефектов структуры, согласованному туннелированию протонов вдоль цепочек Н-связей и аннигиляции дефектов. Поэтому представленная в работе статистика случайных циклических сдвигов протонов также представляет интерес.

Алгоритм построения фактор-графа газогидратного каркаса включает следующие этапы.

- 1) Задать и зафиксировать координаты атомов кислорода (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 (1).
- 4) Минимизировать полученную функцию и найти координаты свободных вершин.

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^m (x_{i1} - x_{i2})^2 \rightarrow \min \quad (1)$$

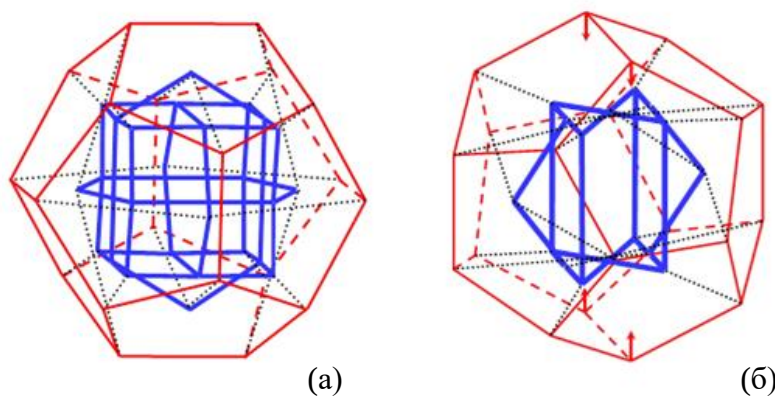


Рис. 2. Фактор-графы газогидратных каркасов КС-I и ГС-III.

Здесь $x_1 \dots x_n$ – координаты свободных вершин, x_{i1} и x_{i2} координаты вершин i -того ребра, m – число ребер, не принадлежащих внешней полости. В результате оптимизации все свободные вершины будут располагаться внутри выбранной полости. Начальные координаты свободных вершин лучше всего положить равными координатам центра полости (нулю). Минимизация функции (1) 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 следует перераспределить в радиальном направлении от центра полости, сгущая или, наоборот, разрежая центральную часть.

Фактор-граф газогидратного каркаса КС-I (рис. 2а) содержит в качестве основной полости малую полость D в форме пентагонального додекаэдра, которая состоит из 20 молекул воды. Полученный 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. Фактор-граф каркаса ГС-III (рис. 2б) так же построен на базе полости D, он включает 14 внутренних вершин.

С помощью этих фактор-графов вычислены общие числа всех бездефектных протонных конфигураций в элементарных ячейках каркасов КС-I и ГС-III: 822 823 400 и 5 568 720, соответственно. Для каркаса КС-I полученное значение было подтверждено расчетами по методу матрицы переноса.

В третьей главе представлены результаты исследования энергетики газогидратных каркасов КС-I, КС-II, ГС-III. Сначала изложен новый комбинированный метод глобальной оптимизации структуры протонной подсистемы. Метод объединяет вычисление энергий локальных минимумов потенциальной энергии и быстрый переход от одного локального минимума к другому путем изменения направления всех Н-связей вдоль случайных замкнутых водородно-связанных циклов. Выбор новой конфигурации происходит по схеме метода моделируемого отжига. Прямое применение метода моделируемого отжига для льдоподобных систем неэффективно из-за сложного

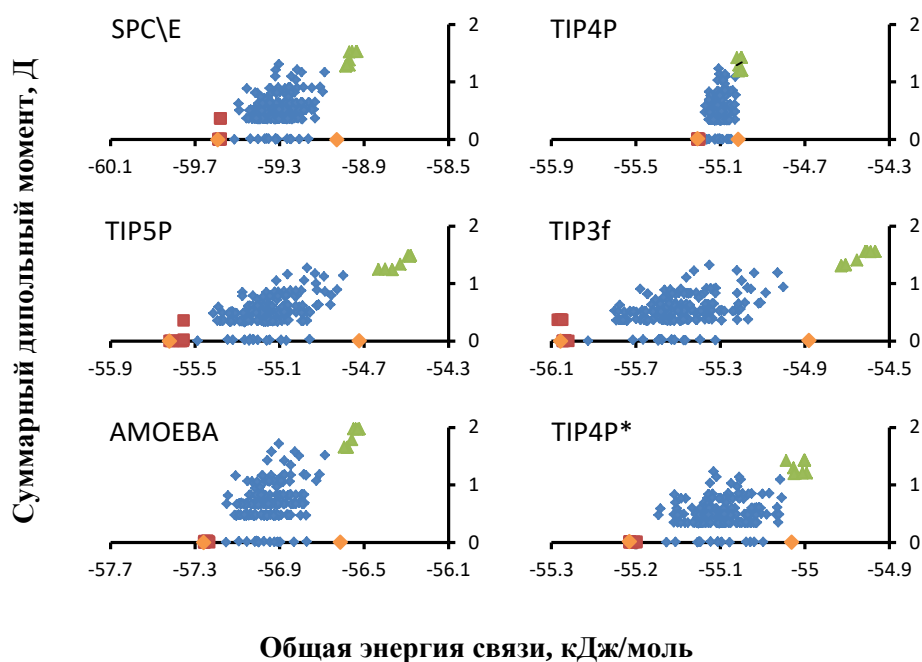


Рис. 3. Общая энергия связи (кДж/моль) и суммарный дипольный момент (Д) в расчете на одну молекулу для элементарной ячейки каркаса КС-I. Данные соответствуют 200 случайным конфигурациям (синие); конфигурации с минимальной (красные) и максимальной энергией (зеленые), а также конфигурации с экстремальными 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.

рельефа потенциальной энергии. Возможность применения нового метода обусловлена ячеечным характером протонного беспорядка, вследствие чего приближенное положение локальных минимумов является предсказуемым. Полученные с помощью разработанного метода экстремальные протонные конфигурации позволяют получить более полное представление о вариации свойств газогидратных каркасов за счет протонного беспорядка. Разработанный метод реализован в виде программного комплекса, объединяющего программы на языке C# и программы из пакета Tinker.

Второй параграф посвящен оценке вариации энергий протонных конфигураций газогидратных каркасов КС-I, КС-II и ГС-III, а также анализу согласованности пяти качественно различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия SPC/E, TIP4P, TIP5P, TIP3f и АМОЕВА. Первые три потенциала являются жесткими (трех-, четырех- и пятиузловой), они основаны на жестких моделях молекул. Следующие два потенциала гибкие. Последний неаддитивный потенциал АМОЕВА является наиболее точным, он учитывает поляризуемость всех атомов. На Рис. 3 для каркаса КС-I показаны характеристики случайных конфигураций и конфигураций, вычисленных с помощью нового метода глобальной оптимизации. Расчеты выполнены с помощью пакета молекулярного моделирования Tinker. Вариация энергий протонных конфигураций за счет протонного беспорядка приблизительно одинаковый для всех потенциалов и

Коэффициенты корреляции между значениями энергии, вычисленными с помощью пяти качественно различных потенциалов молекулярного взаимодействия, для 1000 случайных конфигураций.

	SPC\Е	TIP4P	TIP5P	TIP3F	АМОЕВА
SPC\Е	1	0,94	0,92	0,93	0,96
TIP4P	0,94	1	0,80	0,78	0,86
TIP5P	0,92	0,80	1	0,97	0,95
TIP3F	0,93	0,78	0,97	1	0,95
АМОЕВА	0,96	0,86	0,95	0,95	1

находится в пределах 0.6 – 1.2 кДж/моль. Исключением является потенциал TIP4P, для которого разброс по энергии составляет всего 0.2 кДж/моль.

Несмотря на то, что отличия в распределениях конфигураций и в средней энергии очевидны, теснота корреляционной связи для всех этих качественно различных потенциалов очень высока (Табл. 1). Для потенциала TIP4P распределение значительно уже, хотя форма распределения очень похожа на остальные, что легко увидеть при измененном масштабе (панель TIP4P* на рис. 3).

Установлено, что довольно высокая корреляция существует и для более тонких энергетических отличий, характеризующих неэквивалентность протонных конфигураций с противоположным направлением всех Н-связей [3]. В этом случае средний коэффициент корреляции для всех пар между пятью потенциалами равен 0,77. На Рис. 4а для каркаса КС-I показана корреляция между разницей энергий конфигураций-антиподов с противоположным направлением всех Н-связей для потенциалов АМОЕВА и SPC\Е. На Рис. 4б показано распределение протонных конфигураций каркаса КС-I по разнице энергий между конфигурациями-антиподами. Стандартные отклонения этой разницы для потенциалов SPC\Е, TIP3f и АМОЕВА равны 0.18, 0.21 и 0.19, а для потенциалов TIP4P и TIP5P равны 0.077 и 0.072 кДж/моль, соответственно.

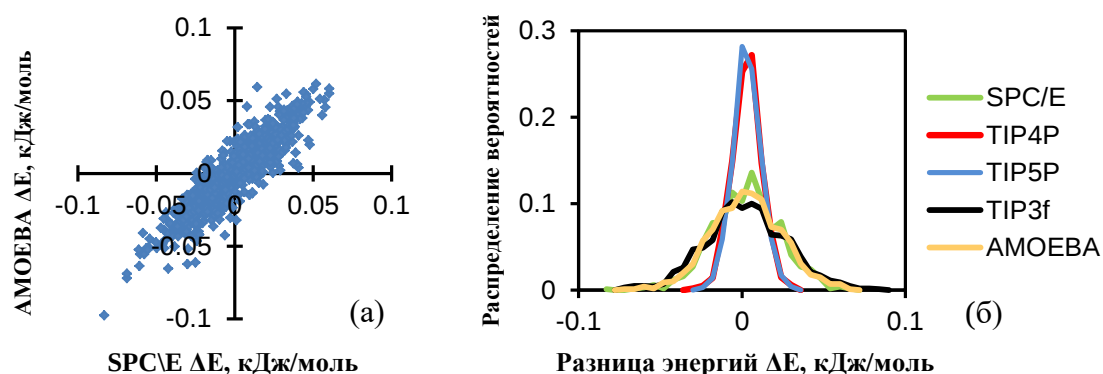


Рис. 4. (а) Корреляция между значениями разницы энергий конфигураций-антиподов каркаса КС-I с противоположным направлением всех Н-связей для потенциалов АМОЕВА и SPC\Е. (б) Распределение конфигураций по разнице энергий между антиподами.

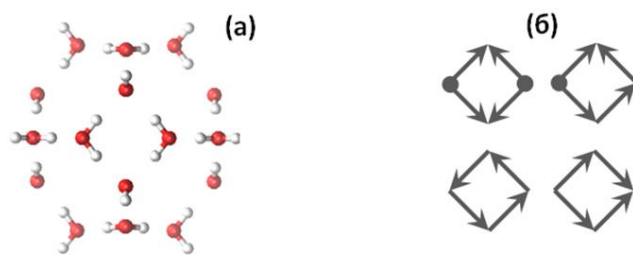


Рис. 5. Самая энергетически выгодная протонная конфигурация кластера К в форме усеченного октаэдра или полиэдра Кельвина (а). Расположение симметрически неэквивалентных водородных связей в квадратном фрагменте (б), молекулы, расположенные в плоскости квадратных граней, показаны кружком.

Третий раздел этой главы посвящен сравнительному анализу двух конкурирующих факторов стабильности газогидратных структур. Первый геометрический фактор стабильности учитывает степень отклонения сетки Н-связей от тетраэдрической геометрии. Второй топологический фактор учитывает число энергетически более предпочтительных типов Н-связанных пар молекул. В ходе исследований установлено, что геометрический фактор стабильности является определяющим для протонно-неупорядоченных газогидратных структур, т.е. при усреднении по всем протонным конфигурациям. Топологический же фактор стабильности часто оказывается решающим при поиске самых стабильных протонных конфигураций. По результатам расчетов с потенциалами межмолекулярного взаимодействия определены полиэдрические кластеры и газогидратные каркасы с большим отклонением от тетраэдрической геометрии, которые по энергии самой стабильной протонной конфигурации превосходят все известные газогидратные структуры.

Сделан вывод о том, что самая стабильная протонная конфигурация образуется в гипотетическом «четном» каркасе. Этот каркас образует полости одного типа в виде 24-вершинного усеченного октаэдра (полиэдр Кельвина), образующего лишь квадратные и гексагональные грани. Все полости этого каркаса одинаково упорядочены по протонам, и эта конфигурация полиэдрического кластера (рис. 5а) является самой стабильной для всех полиэдрических кластеров с числом молекул от 20, 22 и 24. Важной особенностью этой конфигурации является одинаковое направление Н-связей в квадратных гранях (рис. 5б), ромбовидная деформация которых сопровождается дополнительным понижением общей энергии кластера.

В четвертой главе представлены результаты расчета упругих свойств льда и каркасов газовых гидратов. Наиболее прямым методом оценки упругой энергии в компьютерном моделировании является вычисление разницы между значениями энергии равновесных конфигураций при свободных E_0 и фиксированных параметрах кристаллической решетки E :

$$E_{el} = E - E_0 \quad (2)$$

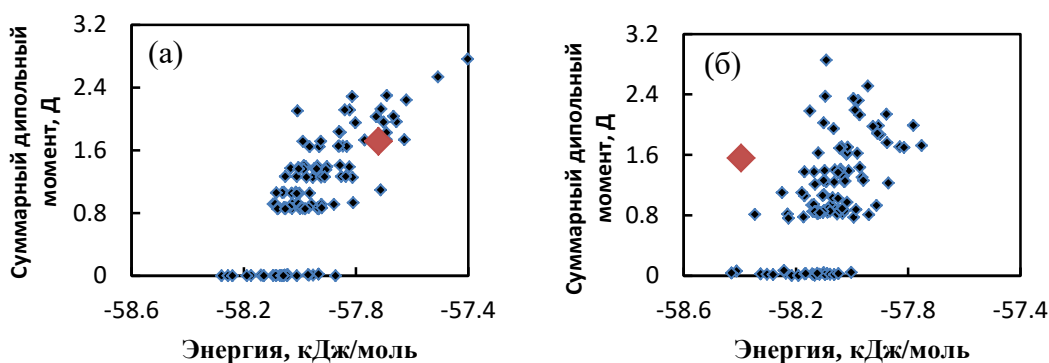


Рис. 6. Общая энергия связи льда Ih (кДж/моль) при $T = 0$ К и суммарный дипольный момент (Д) на одну молекулу для конфигураций, оптимизированных со стандартными фиксированными (а) и со свободными (б) параметрами кристаллической решетки. Конфигурация с максимальным сдвигом по горизонтали, равным освобождаемой упругой энергии, соответствует низкотемпературной протонно-упорядоченной фазе, т.е. льду XI.

Прямые расчеты упругой энергии всех протонных конфигураций удвоенной орторомбической элементарной ячейки гексагонального льда Ih (16 молекул, 139 протонных конфигураций) с использованием наиболее точного потенциала АМОЕВА позволили установить причину чрезвычайной выгодности конфигурации, соответствующей низкотемпературной фазе льда Ih, т.е. льду XI. При переходе к свободным параметрам ячейки, т.е. за счет освобождения упругой энергии, эта конфигурация, заметно деформируясь, переходит из числа менее выгодных в число самых выгодных конфигураций (Рис. 6). Во многих расчетах с применением современных *ab initio* методов эта протонная конфигурация признается самой энергетически выгодной. Но этот результат и его расхождение с результатами приближенных расчетов связывают исключительно с более высокой точностью современных квантово-химических методов. Хотя приближенные расчеты часто проводят при фиксированных параметрах кристаллической решетки.

Установлено, что изотропное приближение для упругой энергии очень точно воспроизводит относительную энергетику протонных конфигураций льда и газогидратных каркасов, особенно каркасов кубической симметрии (КС-I, КС-II). Упругую энергию различных конфигураций в этом приближении более рационально вычислять не через тензор деформации, а через тензор напряжений:

$$\frac{E_{el}}{V_0} = \left(\frac{1}{18K} - \frac{1}{12G} \right) \sigma_{ii}^2 + \frac{1}{4G} \sigma_{ik}^2 = \frac{1+\nu}{2E} \sigma_{ik}^2 - \frac{\nu}{2E} \sigma_{ii}^2 \quad (3)$$

где B и G – модули сжатия и сдвига, ν – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга, σ_{ii}^2 и σ_{ik}^2 – квадрат следа и след квадрата тензора напряжения. Оптимизацию конфигураций лучше проводить при одних и тех же стандартных параметрах решетки, т.к. длительность геометрической оптимизации молекулярных структур при фиксированных и свободных параметрах кристаллической решетки отличается на порядок и более. Обычный тензор

Вычисленные 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 соответствующими доступными данными из других источников.

	КС-I				КС-II		
	АМОЕВА	БЛҮР ^[4]	revPBE ^[5]	Exp. ^[6]	АМОЕВА	revPBE ^[5]	revPBE ^[7]
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

напряжения является составной частью общего тензора напряжений (тензора давления) и при компьютерном моделировании в пакете Tinker является стандартной расчетной величиной. Для коэффициентов в формуле (3), т.е. модулей упругости, можно использовать приближенные табличные значения для неупорядоченных фаз. Их также можно вычислить по методу линейной регрессии на множестве всех протонных конфигураций, используя точные значения упругой энергии, вычисленные по формуле (2).

Заключительный раздел четвертой главы посвящен расчетам упругих характеристик газогидратных каркасов и льда с учетом конкретной симметрии кристаллической решетки и анизотропных свойств. Результаты расчетов для каркасов кубической симметрии КС-I и КС-II, полученные с помощью потенциала АМОЕВА, показаны в таблице 2 в сравнении с результатами квантово-химических расчетов и экспериментальными данными. Вычислены также упругие характеристики для систем с гексагональной симметрией (ГС-III и лед Ih).

Для льда Ih расчеты дополнительно были выполнены в рамках более низкой орторомбической симметрии, лучше подходящей для деформированной конфигурации льда XI с нарушенной гексагональной симметрией.

Для всех рассмотренных структур вычисленные упругие константы удовлетворяют условиям механической устойчивости (критериям Борна). Установлено, что вариация упругих характеристик на множестве всех рассмотренных протонных конфигураций составляет порядка 1%. Наиболее изотропными из всех рассмотренных структур являются газогидратные каркасы кубической симметрии КС-I и КС-II. На это указывают значения универсального показателя анизотропии [8] рассмотренных структур A_u : 0.0003 (КС-I), 0.0008

(КС-II), 0.0124 (ГС-III), 0.1193 (Ih). Особенно низкая анизотропия каркасов КС-I и КС-II обусловлена их клатратной структурой, что согласуется с результатами анализа упругих свойств клатратных полупроводниковых материалов. Другой общей причиной низкой анизотропии всех рассмотренных льдоподобных структур является протонный беспорядок. Самой анизотропной является наиболее симметричная конфигурация льда XI, для нее $A_{11} = 0,3061$. Чисто сдвиговые упругие константы очень близки к результатам более точных расчетов, а константы, соответствующие растяжению/сжатию, получаются завышенными. Поэтому модуль сдвига G оказывается довольно точным, так как определяется сдвиговыми константами. А модуль всестороннего сжатия B оказывается завышенным по сравнению с другими результатами, т.к. определяется через константы сжатия/растяжения. По этой причине несколько завышенными оказываются и коэффициент Пуассона ν , и модуль Юнга E . Для другого очень точного межмолекулярного потенциала TTM3-F упругие характеристики отдельных протонных конфигураций еще ближе к экспериментальным данным и результатам квантово-химических расчетов [9], что вместе с полученными результатами доказывает полезность межмолекулярных потенциалов для интерпретации результатов высокоточных (*ab initio*) расчетов и для понимания свойств льда и льдоподобных систем.

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 общей энергии связи газогидратных каркасов КС-I, КС-II и ГС-III на множестве всех протонных конфигураций для пяти качественно различных потенциалов молекулярного взаимодействия SPC/E, TIP4P, TIP5P, TIP3f и АМОЕВА, а также оценка энергетических различий между конфигурациями-антиподами с противоположным направлением всех водородных 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 Н-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 АМОЕВА 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, $A_u = 0,3061$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Gudkovskikh S.V., Kirov M.V. Topological crystallography of gas hydrates. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. – 2015. – Vol. 71. № 4 – P. 444-450.
2. Gudkovskikh S.V., Kirov M.V. Energetics of Water Proton Configurations in Gas Hydrates: Comparison of Various Water Models. *Molecular Simulation*. – 2018. – Vol. 44. № 5 – P. 358-363
3. Gudkovskikh S.V., Kirov M.V. Proton disorder and elasticity of hexagonal ice and gas hydrates. *Journal of Molecular Modeling*. – 2019. – Vol. 25. № 32 (1-10).
4. Gudkovskikh S.V., Kirov M.V. Energetics of proton configurations in water polyhedral and hydrate frameworks: topology vs. geometry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 21. 24709.
5. Гудковских С.В., Киров М. В. Новый подход к кристаллографии газовых гидратов. Материалы в сборнике расширенных тезисов Международной конференции «Арктика, Субарктика: мозаичность, контрастность, вариативность криосферы», г. Тюмень, – 2015 – С. 88-90.
6. Гудковских С.В., Киров М.В. Согласованность различных способов расчета свойств газовых гидратов в методе компьютерного моделирования. Материалы Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Научная и производственная деятельность – средство формирования среды обитания человечества», г. Тюмень, – 2017 – С. 80-82.
7. Гудковских С.В. Математическое моделирование упругих свойств льда и газовых гидратов. Тезисы XIX Всероссийской конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям, г. Кемерово, – 2018 – С. 18.
8. Гудковских С.В. Об энергетике протонных конфигураций льда Ih.

Материалы IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции, г. Ростов-на-Дону – Таганрог, – 2019 – С. 180-182.

9. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2019612315 “Программа построения молекулярных конфигураций газогидратных каркасов с различным расположением атомов водорода” / Гудковских С.В., Киров М.В.
10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2019612303 “Программа построения молекулярных конфигураций полиэдрических структур в форме полостей газовых гидратов с различным расположением атомов водорода” / Гудковских С.В., Киров М.В.

Список цитируемой литературы

- [1]. Petrenko V.F., Whitworth R.W. Physics of Ice. Oxford University Press, 1999, Oxford. P. 392.
- [2]. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. C.A. 2007. CRC Press. P. 721.
- [3]. Kirov M.V. Hidden Asymmetry of Ice. J. Phys. Chem. B. – 2014. – Vol. 118. № 47 – P. 13341-13348.
- [4]. 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. – 2008 – P. 1-5.
- [5]. 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. № 063110 – P. 1-8.
- [6]. Shimizu H., Kumazaki T., Kume T., Sasaki S. Elasticity of single-crystal methane hydrate at high pressure. Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. № 212102 – P. 1-4.
- [7]. Vlastic 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. – № 17 – P. 6407–6416.
- [8]. Ranganathan S.I., Ostoja-Starzewski M. Universal elastic anisotropy index. Phys. Rev. Lett. – 2008 – Vol. 101 № 055504 (1-4).
- [9]. 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. – № 122 – P. 5694–5706.