

СВОЙСТВА ЛЬДА И МЕРЗЛЫХ ПОРОД

УДК 54.12; 548.31

НОВЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ЛЬДОПОДОБНЫХ СИСТЕМ

М.В. Киров

Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, а/я 1230, Россия, kirov@ikz.ru

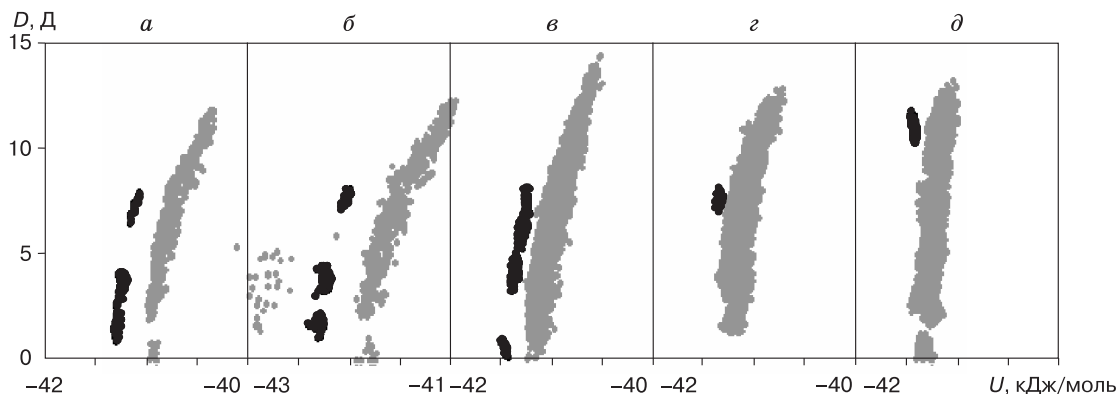
Обсуждается новый комбинаторно-топологический подход к исследованию структуры и свойств льда, а также других льдоподобных систем. Основу подхода составляют дискретные топологические модели межмолекулярного взаимодействия и алгоритмы комбинаторной оптимизации. Данный подход позволяет получить общее представление об энергетике и других свойствах огромного множества протонных конфигураций, различающихся расположением атомов водорода (протонов) на водородных связях. В рамках разработанного подхода составлена кристаллографическая база данных протонных конфигураций элементарных ячеек наиболее распространенных газогидратных каркасов. Обнаружен новый тип скрытой молекулярной асимметрии льдоподобных систем, которая обусловлена неинвариантностью водородно-связанных каркасов по отношению к изменению направления всех связей. Разработан новый max-plus-алгебраический метод комбинаторной оптимизации квазиодномерных систем, который применен для вычисления оптимальных протонных конфигураций полиэдрических кластеров воды.

Важной особенностью обычного льда является неупорядоченное расположение атомов водорода (протонов). Число конфигураций, различающихся расположением протонов на водородных связях (Н-связях), велико и экспоненциально возрастает с увеличением размера системы [Эйзенберг, Кауцман, 1975]. При этом энергия и другие характеристики зависят от конкретного расположения протонов на Н-связях. Вариация энергии на множестве всех протонных конфигураций может превышать теплоту плавления льда. Детально исследовать свойства льда с учетом конкретного расположения протонов на Н-связях оказывается чрезвычайно сложно. Отметим, что сложность объекта определяется минимальным объемом информации, необходимой для его детального описания [Колмогоров, 1965].

Основу разработанного автором комбинаторно-топологического подхода к исследованию структуры и свойств льда, а также других льдоподобных систем с тетраэдрической координацией Н-связей составляют дискретные топологические модели межмолекулярного взаимодействия [Киров, 2010]. Эти огрубленные модели предназначены для получения общего представления о свойствах множества всех протонных конфигураций. Дискретные модели межмолекулярного взаимодействия имеют ясную физическую основу. В этом заключается преимущество разработанного комбинаторно-топологического подхода перед более

распространенным статистическим подходом, нацеленным на установление формальных корреляционных зависимостей энергии и других характеристик от совокупности структурных инвариантов.

Дискретные модели межмолекулярного взаимодействия оценивают энергию системы по числу более предпочтительных фрагментов структуры. Высокая предсказательная способность и полезность разработанных моделей доказаны в ходе нашего сотрудничества со специалистами по высокоточным квантово-химическим расчетным методам (С.С. Ксантеас (S.S. Xantheas), Тихоокеанская северо-западная национальная лаборатория США). На рисунке для полиэдрических кластеров воды в форме полостей газовых гидратов представлены распределения дискретно оптимизированных протонных конфигураций [Kirov et al., 2008]. Энергетическая обособленность дискретно оптимизированных протонных конфигураций (см. рисунок, черные точки) наиболее заметна именно на плоскости “энергия U – суммарный дипольный момент D ”. Для дополнительной геометрической оптимизации протонных конфигураций, вычисленных на базе дискретных моделей межмолекулярного взаимодействия, использованы жесткие межмолекулярные потенциалы. Для полости D взят также один из наиболее современных потенциалов (ТТМ2-F), учитывающий внутренние степени свободы молекул (см. рисунок б). Для этого



Распределение протонных конфигураций основного (черные точки) и следующего (серые точки) энергетических уровней для полиэдрических кластеров воды в форме полостей газовых гидратов.

Газогидратные полости и число 5- и 6-угольных граней в полиэдрах: *a* – $D(5^{12})$; *b* – $D, TTM2-F$; *c* – $T(5^{12}6^2)$; *d* – $H(5^{12}6^4)$; *e* – $E(5^{12}6^8)$.

потенциала серые точки слева соответствуют конфигурациям, не сохранившим при геометрической оптимизации исходную полиэдрическую форму.

В больших макроскопических образцах льда и других льдоподобных системах зависимость свойств от структуры протонной подсистемы обычно не проявляется, так как происходит усреднение по всем возможным конфигурациям. Однако при компьютерном моделировании из-за малого размера моделируемой ячейки результат явно зависит от положения протонов на Н-связях, т. е. от начальной ориентации молекул. Подчеркнем, что эта зависимость отражает реальную наноструктурную неоднородность льдоподобных систем. Для компьютерного моделирования своеобразным современным выходом из сложившейся ситуации могут служить специальные базы данных протонных конфигураций, которые наряду с положением атомов кислорода в элементарной ячейке учитывают и все возможные расположения атомов водорода (протонов). В настоящее время разработаны исчерпывающие базы данных для элементарных ячеек наиболее распространенных газогидратных каркасов: ТС-IV, ГС-III, КС-I. Это позволяет перейти на новый уровень изучения свойств газовых гидратов с учетом влияния структуры протонной подсистемы.

Упрощенный характер комбинаторно-топологического подхода дает возможность обнаружить в молекулярной структуре льдоподобных систем новый тип скрытой симметрии, точнее, антисимметрии. В качестве дополнительной операции антисимметрии рассматривается изменение направления всех Н-связей. Было установлено, что обнаруженная симметрия является не точной, а приближенной, поскольку льдоподобные системы не являются инвариантными по отношению к из-

менению направления всех Н-связей. Для большого числа льдоподобных систем (циклических и полиэдрических кластеров воды, а также различных газогидратных каркасов) исследована антисимметрия протонных конфигураций, а также соотношение между антисимметрией и стабильностью. Выдвинута гипотеза о том, что обусловленная приближенным характером антисимметрии супрамолекулярная асимметрия водно-ледовых систем может определять особый тип упорядоченности этих систем, а также являться первопричиной возникновения и сохранения зеркальной асимметрии живых систем на молекулярном уровне (гомохиральность биополимеров).

В рамках комбинаторно-топологического подхода был также разработан оригинальный max-plus-алгебраический метод глобальной комбинаторной структурной оптимизации квазиодномерных дискретных систем. Max-plus алгебра является одним из разделов современной математики, для нее основными арифметическими операциями вместо обычных сложения и умножения являются более простые операции: вычисление максимума и сложение. С помощью нового метода оптимизации были точно вычислены классы наиболее энергетически выгодных протонных конфигураций полиэдрических кластеров воды от куба до фуллерена, включая кластеры в форме полостей самых распространенных газовых гидратов. Новый max-plus-алгебраический метод комбинаторной структурной оптимизации легко программируется и может быть обобщен на системы любой химической природы.

Эффективность приближенного комбинаторно-топологического подхода к исследованию льдоподобных систем обусловлена сложным многоуровневым характером их молекулярной органи-

зации. Различные уровни модельного описания соответствуют определенным организационным уровням. Так, модель Н-связанной сетки учитывает топологию и геометрию самого каркаса связей. Дискретные модели межмолекулярного взаимодействия приближенно учитывают энергетическую выгодность расположения протонов на Н-связях. Приближенный характер антисимметрии водородного связывания отражает отдельный, практически еще не изученный уровень организации сложных водно-ледовых систем. Такого рода сложные многоуровневые системы становятся главными объектами исследования современного естествознания.

Литература

- Киров М.В.** Комбинаторно-топологический подход к исследованию структуры и свойств льдоподобных систем: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М., 2010, 303 с.
- Колмогоров А.Н.** Три подхода к определению понятия "количество информации" // Проблемы передачи информации, 1965, т. 1, № 1, с. 3–11.
- Эйзенберг Д., Кауцман В.** Структура и свойства воды. Л., Гидрометеоиздат, 1975, 280 с.
- Kirov M. V., Fanourgakis G.S., Xantheas S.S.** Identifying the most stable networks in polyhedral water clusters // Chem. Phys. Lett., 2008, vol. 461, No. 4–6, p. 180–188.

*Поступила в редакцию
15 февраля 2011 г.*