

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОТОННОЙ СТРУКТУРЫ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

А. В. Дзябченко

Физико-химический институт им. Л.Я.Карпова

Кристаллические структуры газовых гидратов содержат полиэдрические каркасы из молекул воды, объединенных прочными водородными связями, в полостях которых относительно свободно помещаются молекулы газа. Как и в кристалле гексагонального льда, положения протонов в клатратных гидратах неупорядочены: каждому атому водорода эксперимент приписывает две позиции на линии водородной связи кислород-кислород с половинной заселенностью каждая. Реально это означает присутствие огромного множества протонных конфигураций, упорядоченных в соответствии с «правилами льда» Бернала и Фаулера, статистическое усреднение которых и дает наблюдаемую картину разупорядочения.

В настоящей работе сообщаются результаты численного моделирования упорядоченных кристаллических структур клатратных гидратов типа КС-I, КС-II и ГС-I с метаном в качестве молекулы-гостя, а также без нее. Осуществлялась минимизация энергии кристаллических структур клатратных гидратов с потенциалом молекулы воды TIP4P при одновременном варьировании всех структурных параметров, включая константы решетки и наборы шести параметров жесткого тела молекул. Стартовые наборы эйлеровых углов генерировались как псевдослучайные выборки из списка 1080 матриц, отвечающих равномерному распределению ориентаций молекул в трехмерном пространстве. Расчеты для трех типов структур проводились параллельно в группах *P1* и *P-1*, число стартовых конфигураций в каждом случае составило порядка десятка тысяч. Расчет показал, что на нижнем энергетическом уровне объективно реализуется большое число протонных структур, отвечающих «правилам льда» с нормальной геометрией водородных связей (хотя эти правила изначально в расчет не закладывались). В отсутствие гостя каркасная структура клатратного льда сохраняет устойчивость, уступая энергии гексагонального льда не более четверти ккал/моль при значительно меньшей плотности. В расположении молекул характерно отсутствие элементов симметрии (за исключением центра инверсии).

. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (08-03-00993_a) .