

УДК 539.21+546.212

**ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОДНЫХ ЛЬДОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**© 2008 **Е.А. Желиговская\****Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва**Статья поступила 4 сентября 2007 г.*

Проведено моделирование поведения структур кристаллических льдов H<sub>2</sub>O Ih, Ic, XI, VII, VIII, VI в молекулярно-динамическом эксперименте с использованием потенциала, предложенного Полтевым и Маленковым. Также промоделировано поведение системы, состоящей из одного или двух одинаковых взаимопроникающих, но не имеющих общих водородных связей водных каркасов структуры льда VI. В результате моделирования структура льда VII разрушилась, а остальные системы оказались устойчивыми. Обсуждаются причины неустойчивости в молекулярно-динамическом эксперименте структур льда VII и ранее моделированного льда IV. На основе результатов моделирования вышеперечисленных льдов и проведенного ранее моделирования льдов II, III, IX, IV и XII выведены общие закономерности динамических свойств молекул воды в кристаллических водных льдах. Показана ненадежность результатов, получаемых методом молекулярной динамики при изучении процессов самоорганизации водных систем.

**Ключевые слова:** водные системы, моделирование, самоорганизация, метод молекулярной динамики, льды.

**ВВЕДЕНИЕ**

В последнее время большое внимание уделяется изучению роли воды в процессах самоорганизации биологических и синтетических супрамолекулярных систем [1, 2]. Среди прямых экспериментальных методов, позволяющих проследить за этими процессами на молекулярном уровне, можно назвать только рентгеноструктурный анализ и электронную микроскопию высокого разрешения, причем их применение сталкивается с определенными трудностями. Так, даже в случае кристаллических систем применение рентгеноструктурного анализа не всегда позволяет определить их строение, а в случае аморфных или жидких систем этот метод в принципе может дать только усредненную картину взаимного расположения атомов в виде функций радиального распределения плотности. Изображения, получаемые методом электронной микроскопии высокого разрешения, не очень четки и полны случайных деталей, и их интерпретация требует определенных модельных представлений об изучаемых системах. Таким образом, в настоящее время изучение процесса самоорганизации системы на молекулярном уровне возможно только с применением моделирования, причем для адекватного описания этих процессов необходимо учитывать стереохимию молекул веществ, образующих рассматриваемую систему.

Наиболее прямым методом моделирования процессов самоорганизации систем из молекул с заданными стереохимическими параметрами (длинами связей, валентными и торсионными углами) является метод модульного дизайна [1, 3, 4]. Условием стабильности образующихся в процессе самоорганизации структур является отсутствие в них оборванных химических связей. Метод модульного дизайна позволяет получать структуры с замкнутыми петлями связей

---

\* E-mail: lmm@phychе.ac.ru

(т.е. структуры, не содержащие оборванных связей) из молекул с заданными стереохимическими параметрами и находить возможные пути преобразования этих структур в другие структуры с замкнутыми петлями связей с сохранением значений стереохимических параметров в заданном интервале. Таким образом определяются возможные пути процесса самоорганизации.

Построение структур с замкнутыми петлями связей из молекул с заданными стереохимическими параметрами является сложной геометрической задачей. В случае молекул воды условия замыкания петель связей наиболее трудные, так как каждая молекула воды в искомой структуре должна образовывать ровно четыре водородные связи, направленные почти строго к вершинам правильного тетраэдра. Поэтому было предложено выделить в структурах кристаллических водных льдов  $I_h$  и  $I_c$ , образующихся при атмосферном давлении, трехмерные замкнутые петли связей, получившие название модулей [3, 4], провести их диспирационные преобразования, при которых сколько-нибудь значимо меняется значение только торсионного угла, а остальные параметры меняются незначительно, и уже из преобразованных трехмерных модулей, также не содержащих оборванных связей, строить соответствующие структуры. Подобная процедура построения структуры из кристаллических и диспирационно преобразованных модулей путем соединения их по общим элементарным циклам связей и была названа методом модульного дизайна [3, 4]. С использованием этого метода, из диспирационно преобразованных модулей льда  $I_h$  были построены гидратные оболочки различных биологических молекул [5], кристаллический аппроксимант поверхностного слоя воды на границе с газовой фазой и последовательность его перестроений при образовании на нем и последующем поджатии монослоев Ленгмюра [6]. Из диспирационно преобразованных модулей кремния, изоструктурного алмазу и льду  $I_c$ , была построена модель структуры включений аморфного кремния [7]. По-видимому, эта модель может быть использована также для описания элементов структуры водного аморфного льда низкой плотности (АЛНП), так как функции радиального распределения атомов Si в аморфном кремнии и атомов O в АЛНП совпадают при выражении расстояния между атомами в единицах среднего расстояния между ближайшими соседями [8].

Сложность применения метода модульного дизайна вызывает соблазн использовать более простые методы моделирования процессов самоорганизации, в которых достаточно было бы задать некоторые начальные условия, а последующая эволюция системы описывалась бы решением каких-нибудь уравнений. К таким методам относится, например, широко применяемый в настоящее время метод молекулярной динамики. Для его использования необходимо задать потенциал взаимодействия между молекулами, начальные условия (координаты и скорости) и граничные условия. Эволюция заданной таким образом системы описывается численным решением ньютоновских уравнений движения. В этом случае воспроизводство значений стереохимических параметров химических (в том числе водородных) связей между молекулами зависит от правильности потенциала, описывающего их взаимодействие.

Таким образом, для адекватного описания эволюции системы методом молекулярной динамики необходимо (1) иметь потенциал, достаточно хорошо описывающий взаимодействие молекул друг с другом, (2) задавать "разумные" начальные условия, из которых система в принципе могла бы попасть в искомое конечное состояние, и (3) отслеживать достаточно длинный отрезок эволюции системы, за время которого система успела бы самоорганизоваться в искомое конечное состояние с определенной структурой.

Все вышеперечисленные требования в настоящее время могут быть выполнены. Во-первых, имеется большое количество потенциалов, использование которых позволяет хорошо воспроизвести различные физические свойства воды [9]. Во-вторых, требование разумных начальных условий актуально, как правило, при моделировании систем с полимерными молекулами, для которых переходы из одной конформации в другую могут быть затруднены, а в случае чисто водных систем конфигурации из мелких молекул воды при не очень низких температурах могут перестраиваться довольно легко. Наконец, в-третьих, современный компьютерный счет может охватывать временные интервалы до нескольких сотен наносекунд [10]. Тем не менее анализ литературы по моделированию водных систем показывает, что к результатам моделиро-

вания процессов самоорганизации водных систем методом молекулярной динамики нужно относиться с осторожностью.

В настоящей работе проанализированы результаты моделирования методом молекулярной динамики с использованием разных потенциалов поведения структур 11 из известных в настоящее время 15 [11, 12] кристаллических модификаций водного льда, а также моделирования процессов кристаллизации из объема воды без искусственного введения центра кристаллизации [10] и кристаллизации на границе кристаллический лед — расплав [13]. Показано, что и устойчивость систем с известной структурой, и процесс самоорганизации структуры в компьютерном эксперименте могут отличаться от соответствующих результатов реальных физических экспериментов.

Результаты молекулярно-динамического моделирования льдов II и IX [14, 15], III и IX [16] и IV и XII [17] с использованием потенциала, предложенного Полтевым и Маленковым (далее потенциал ПМ), были изложены в предыдущих работах, где были рассмотрены динамические характеристики молекул воды в этих льдах. В настоящей работе приведены результаты моделирования с потенциалом ПМ льдов H<sub>2</sub>O Ih, Ic, XI, VII, VIII и VI. Моделирование льдов Ih, Ic, II—IX и XI с использованием потенциалов SPC/E и TIP4P рассмотрено в работах других авторов.

#### УСЛОВИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОДНЫХ ЛЬДОВ

Параметры элементарных ячеек кристаллических водных льдов, плотность и степень протонной упорядоченности льдов, а также ссылки на работы, в которых описаны их структуры, приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические параметры структур кристаллических льдов

Лед	Вещество	Пространственная группа	$T, P^*$	Вид и параметры ячейки	$Z^{**}$	$\rho, \text{г/см}^3\text{***}$	Протонное упорядочение	Литература
Ih	D <sub>2</sub> O	$P6_3/mmc$	223 К, 1 бар	Гексагональная $a = 4,513 \text{ \AA}$ , $c = 7,355 \text{ \AA}$	4	1,03 (0,92)	Полностью разупорядочен	[18]
Ic	D <sub>2</sub> O	$Fd\bar{3}m$	177 К, 1 бар	Кубическая $a = 6,353 \text{ \AA}$	8	1,04 (0,93)	Полностью разупорядочен	[19]
XI	D <sub>2</sub> O	$Cmc2_1$	5 К, 1 бар	Ромбическая $a = 4,5019 \text{ \AA}$ , $b = 7,7978 \text{ \AA}$ , $c = 7,3280 \text{ \AA}$	8	1,03 (0,93)	Упорядочен	[20]
VII	D <sub>2</sub> O	$Pn\bar{3}m$	295 К, 2,6 ГПа	Кубическая $a = 3,3501 \text{ \AA}$	2	1,77 (1,59)	Полностью разупорядочен	[21]
VIII	D <sub>2</sub> O	$I4_1/amd$	269 К, 2,8 ГПа	Тетрагональная $a = 4,6779 \text{ \AA}$ , $c = 6,8029 \text{ \AA}$	8	1,79 (1,61)	Полностью упорядочен	[22]
VI	D <sub>2</sub> O	$P4_2/nmc$	225 К, 1,1 ГПа	Тетрагональная $a = 6,1812 \text{ \AA}$ , $c = 5,6980 \text{ \AA}$	10	1,53 (1,37)	Полностью разупорядочен	[23]

\* Температура и давление, при которых проводились определения структуры.

\*\* Число молекул воды в элементарной ячейке.

\*\*\* В скобках приведено значение, пересчитанное для льдов H<sub>2</sub>O при тех же значениях структурных параметров.

Т а б л и ц а 2

Условия численного эксперимента по моделированию поведения кристаллических льдов

Лед	$A, B, C, \text{Å}$	$N$	$K$	$E, \text{ккал/моль}$	$T, \text{К}$
Ih	27,078, 23,450, 22,065	432	108	-12,1	58
Ic	25,412, 25,412, 25,412	512	64	-12,1	61
XI	27,0114, 23,3934, 21,9840	432	54	-11,0	61
VI	24,7248, 24,7248, 22,792	640	10	-11,5	82
VI'	24,7248, 24,7248, 22,792	320	10	-11,0	47
VII	20,1006, 20,1006, 20,1006	432	216	-11,5	20
VIII	18,7116, 18,7116, 22,7920	512	64	-11,0	40

Примечание.  $A, B, C$  — размеры использованной прямоугольной расчетной ячейки;  $N$  — число молекул воды в расчетной ячейке;  $K$  — эквивалентное число элементарных ячеек;  $E$  — полная энергия системы;  $T$  — температура; VI' — система, представляющая собой один из двух одинаковых независимых взаимодействующих водных каркасов структуры льда VI.

Для моделирования кристаллических водных льдов использовали прямоугольные расчетные ячейки с периодическими граничными условиями. Параметры расчетных ячеек приведены в табл. 2. В случае льдов Ic, XI, VII, VIII и VI расчетные ячейки содержали по целому числу их прямоугольных элементарных ячеек вдоль каждой оси. В структуре льда Ih с гексагональной элементарной ячейкой выделяли наименьшую периодически повторяющуюся прямоугольную ячейку (ее размеры  $a \times 3^{1/2}a \times c$ , где  $a$  и  $c$  — параметры элементарной ячейки) и использовали расчетную ячейку, содержащую  $6 \times 3 \times 3$  таких прямоугольных ячеек. Начальные координаты атомов получали из кристаллографических данных, приведенных в соответствующих работах (см. табл. 1). Для моделирования протоннеупорядоченных льдов атомы водорода расставляли по возможным позициям в расчетной ячейке в соответствии с правилами Бернала—Фаулера, используя алгоритм, предложенный в [24]. Специально проверяли, чтобы заселенность всех позиций равнялась  $1/2$ , а суммарный дипольный момент расчетной ячейки был равен нулю.

Взаимодействия между атомами O и H молекул воды описывали потенциалом ПМ [25]. В рамках этого модельного потенциала предполагается, что молекула воды является жесткой с фиксированными валентным углом НОН, равным тетраэдрическому углу  $\arccos(-1/3) \approx 109,5^\circ$ , и длиной связи ОН  $0,98 \text{ Å}$ . На атоме кислорода находится заряд  $-0,68e$ , а на каждом атоме водорода — заряд  $+0,34e$ . Взаимодействия между атомами O и O, O и H, H и H, принадлежащими разным молекулам воды, описываются потенциалом, аналогичным потенциалу Леннарда-Джонса, и электростатическим членом:

$$U = \sum_{ij} (kq_i q_j / r_{ij} - A_{ij} / r_{ij}^n + B_{ij} / r_{ij}^{12}).$$

Здесь  $q_i$  и  $q_j$  — заряды на атомах  $i$  и  $j$ ;  $r_{ij}$  — расстояние между атомами  $i$  и  $j$ , выраженное в Å;  $k = 332$  — переводной коэффициент для выражения энергии в ккал/моль;  $A_{ij}$  и  $B_{ij}$  — эмпирические параметры ( $A_{OO} = 200$ ,  $B_{OO} = 410000$ ,  $A_{OH} = 3700$ ,  $B_{OH} = 9700$ ,  $A_{HH} = 40$ ,  $B_{HH} = 3800$  для энергии в ккал/моль и расстояний  $r_{ij}$  в Å);  $n = 6$  для взаимодействий между атомами O и O или H и H и  $n = 10$  для взаимодействий между O и H. При моделировании с данным потенциалом, в частности, хорошо воспроизводятся значения коэффициента самодиффузии молекул воды в переохлажденной воде при разных температурах и давлениях [9].

Моделирование проводили в ансамбле  $NVE$ , где  $N$  — число молекул в системе,  $V$  — объем системы и  $E$  — полная энергия системы. Задавали величину  $E$ . Температуру  $T$  моделируемой системы вычисляли как усредненную по времени кинетическую энергию системы на степень свободы. Значения  $E$  и соответствующие значения  $T$ , при которых проводили моделирование, приведены в табл. 2. Шаг интегрирования равнялся  $1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}$ . Остальные подробности молекулярно-динамического моделирования льдов приведены в работах [14—17].

Устойчивость структур льдов в процессе моделирования контролировали как визуально по мгновенным снимкам изучаемой системы, так и путем анализа сетки водородных связей. Для этого использовали геометрический критерий водородной связи, согласно которому между двумя молекулами воды существует водородная связь, если расстояние ОО меньше  $3,2 \text{ \AA}$ , а какое-либо из расстояний между атомом О одной из молекул и атомом Н другой молекулы меньше  $2,4 \text{ \AA}$ . Эти граничные значения несколько меньше используемых для анализа водородной связи в жидкой воде при нормальных условиях ( $3,3$  и  $2,6 \text{ \AA}$  [26] соответственно), но достаточно велики для описания водородной связи в кристаллических льдах [15].

Для льдов, структуры которых не разрушались в ходе молекулярно-динамического моделирования, рассчитывали следующие характеристики: средний квадрат смещения центра масс молекул воды

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2,$$

где  $\mathbf{r}_i(t)$  — радиус-вектор центра масс  $i$ -й молекулы воды в момент времени  $t$ ; суммирование производится по всем молекулам расчетной ячейки  $N$ ; автокорреляционная функция скорости центра масс молекулы воды

$$c(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i(t) \mathbf{v}_i(0)) / \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i(0) \mathbf{v}_i(0)),$$

где  $\mathbf{v}_i(t)$  — скорость центра масс  $i$ -й молекулы воды в момент времени  $t$ , и автокорреляционная функция скорости атомов водорода  $c_H(t)$ .

Спектры трансляционных колебаний молекул воды получали путем Фурье-преобразования соответствующей автокорреляционной функции скорости центра масс молекул воды

$$\varphi(\omega) = \int_0^{\infty} (\cos \omega t) (\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle / \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(0) \rangle) dt,$$

а спектры либрационных колебаний — путем Фурье-преобразования соответствующей автокорреляционной функции скорости атомов водорода. Спектры колебаний атомов водорода содержат, разумеется, и полосы, соответствующие трансляционным колебаниям.

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОДНЫХ ЛЬДОВ. ЛЬДЫ Ih, Ic, XI, VII и VIII

**Описание структур льдов Ih, Ic, XI, VII и VIII.** Льды Ih, Ic и XI, образующиеся при атмосферном давлении, а также льды VII и VIII, образующиеся при давлениях от 2 до 60 ГПа, имеют родственные структуры.

Термодинамически устойчивый при нормальном давлении лед Ih и метастабильный лед Ic характеризуются отсутствием протонной упорядоченности. Их структуры связаны между собой так же, как структуры лонсдейлита и алмаза или вюрцита и сфалерита (рис. 1 *a, б*). Структуры льдов Ih и XI имеют одинаковый кислородный каркас, но в отличие от льда Ih во льду XI протоны расположены упорядоченным образом (см. рис. 1, *a, в*). Таким образом, во льдах Ih, Ic и XI атомы кислорода ближайших соседей любой молекулы воды расположены в вершинах почти идеального тетраэдра.

В структуре льда XI имеется два кристаллографически независимых атома кислорода. Молекулы воды с атомом О(1) ориентированы таким образом, что один из их атомов водорода (Н(3)) образует связи между гексагональными слоями, а у молекул с атомом О(2) оба атома водорода (атомы Н(5)) образуют связи внутри гексагонального слоя (см. рис. 1, *в*). В структуре льда Ih позиции всех атомов кислорода связаны между собой преобразованиями симметрии. Тем не менее, здесь можно выделить такие же два типа ориентаций молекул воды (Н(2)О(1)Н(3) и Н(3)О(1)Н(3), см. рис. 1, *a*).

Структуры льдов VII и VIII представляют собой вставленные друг в друга структуры льда Ic, причем во льду VII протоны расположены неупорядоченным образом, а лед VIII характеризуется полной протонной упорядоченностью. Структура льда VII кубическая (см. рис. 1, *г*).

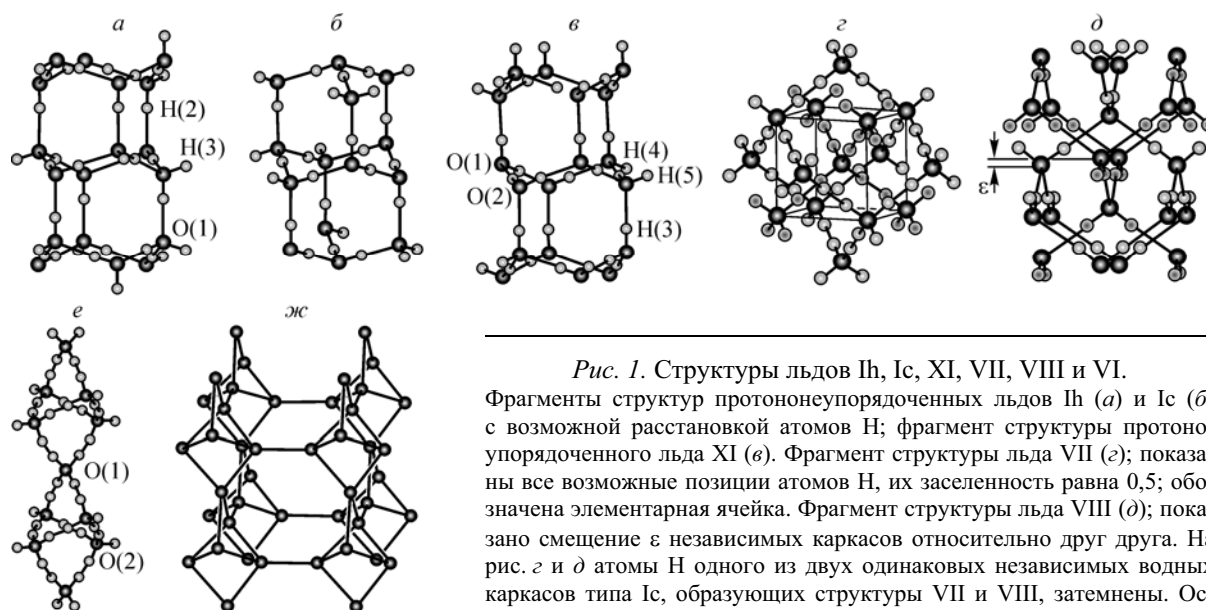


Рис. 1. Структуры льдов Ih, Ic, XI, VII, VIII и VI.

Фрагменты структур протоннеупорядоченных льдов Ih (а) и Ic (б) с возможной расстановкой атомов H; фрагмент структуры протонупорядоченного льда XI (в). Фрагмент структуры льда VII (г); показаны все возможные позиции атомов H, их заселенность равна 0,5; обозначена элементарная ячейка. Фрагмент структуры льда VIII (д); показано смещение  $\epsilon$  независимых каркасов относительно друг друга. На рис. г и д атомы H одного из двух одинаковых независимых водных каркасов типа Ic, образующих структуры VII и VIII, затемнены. Основной элемент структуры льда VI — цепочка из молекул воды, вытянутая вдоль оси  $c$  (е); показаны все возможные позиции атомов H. Объединение цепочек в один из двух одинаковых независимых водных каркасов, образующих структуру льда VI (ж); через каналы этого каркаса проходят цепочки, образующие второй каркас; позиции атомов H не указаны

В первом приближении можно считать, что в этой структуре атомы O занимают позиции узлов ОЦК решетки. В структуре льда VIII атомы H расположены таким образом, что каждый из двух одинаковых независимых водных каркасов имеет ненулевой дипольный момент (см. рис. 1, д). Вследствие электростатического взаимодействия каркасы смещены относительно друг друга и, в отличие от льда VII с кубической структурой, структура льда VIII тетрагональная.

**Устойчивость структур льдов Ih, Ic, XI, VII и VIII в молекулярно-динамическом эксперименте с потенциалом Полтева—Маленкова.** Как видно на мгновенных фотографиях и подтверждается анализом водородных связей в моделируемых льдах Ih, Ic, XI, VII и VIII, в процессе молекулярно-динамического моделирования с потенциалом ПМ структуры льдов Ih, Ic, XI и VIII не разрушаются, а структура льда VII разрушается, причем практически с самого начала моделирования.

Выше упоминалось, что плотности льдов VII и VIII очень близки и их структуры очень похожи. В структуре льда VII каждый атом кислорода имеет восемь ближайших соседних атомов O на расстоянии примерно  $2,90 \text{ \AA}$ , из которых четыре связаны с ним водородной связью и еще четыре принадлежат другому водному каркасу, т.е. не связаны с ним водородной связью [21, 23]. В структуре же льда VIII у каждого атома O расстояние до двух из четырех не связанных с ним соседних атома O больше ( $3,32 \text{ \AA}$ ), а до двух других меньше ( $2,74 \text{ \AA}$ ), чем длины водородных связей с еще четырьмя атомами O ( $2,89 \text{ \AA}$ ) [22, 23]. Тем не менее, так как лед VIII при моделировании не разрушается, большая плотность и наличие близких, но не связанных водородной связью соседних атомов кислорода не могут служить прямой причиной разрушения структуры льда VII.

Принципиальное различие между льдами VII и VIII состоит в протонной упорядоченности льда VIII. Вследствие этого в структуре льда VIII позиции атомов кислорода строго определены и хорошо разрешаются методами структурного анализа, а в структуре льда VII они разбросаны вокруг положений узлов ОЦК решетки. Несколько предположений о характере разброса позиций атомов O в структуре льда VII проанализировано в работе [27].

Так как точные положения атомов O в структуре льда VII в настоящее время неизвестны, в качестве начальных координат для моделирования этого льда были взяты усредненные поло-

жения атомов О в узлах ОЦК решетки. Релаксация заданной таким образом структуры при нулевой температуре к минимуму потенциальной энергии, определяемому потенциалом ПМ, привела лишь к незначительному (порядка нескольких сотых ангстрема) сдвигу всех атомов, не ведущему к разрушению этой структуры. Однако все попытки провести дальнейшее молекулярно-динамическое моделирование льда VII при ненулевой температуре приводили к разрушению этой системы.

По-видимому, потенциал ПМ, включающий, в частности, жесткую модель молекулы воды, недостаточно хорошо описывает некоторые тонкие особенности взаимодействия между молекулами воды, так что определяемый им минимум потенциальной энергии для структуры льда VII оказывается неустойчивым. Отметим, что изменение фиксированного валентного угла НОН в потенциале ПМ с тетраэдрического на угол  $104^\circ$ , как у молекул  $D_2O$  в структуре льда VIII [22, 23], не приводит к устойчивости структуры льда VII. Теоретически возможна и другая причина неустойчивости структуры льда VII, а именно: локально неудачная расстановка атомов водорода в некоторых областях структуры, приводящая к локальной неустойчивости этих областей, с которых и начинается разрушение всей структуры при ненулевой температуре. Поэтому было проведено моделирование льда VII для различных случайных, но удовлетворяющих правилам Бернала—Фаулера расстановок атомов Н, и во всех случаях было зафиксировано разрушение этих структур при ненулевой температуре.

Аналогичным образом выявленное ранее [17] разрушение структуры льда IV в ходе молекулярно-динамического моделирования также нельзя объяснить его большой плотностью ( $1,272 \text{ г/см}^3$  для льда IV  $H_2O$  [28], т.е. примерно такая же [29], как у не разрушающегося при моделировании [17] льда XII, и ниже, чем у неразрушающихся льдов VI и VIII). Более точное определение структуры льда IV [30] показало, что позиции атомов О(2) в ней также разбросаны относительно определенных ранее средних положений О(2). Тем не менее релаксация структуры льда IV с атомами О(2) в средних положениях при нулевой температуре к минимуму потенциальной энергии, определяемой потенциалом ПМ, также привела лишь к незначительному сдвигу всех атомов без разрушения структуры. Похоже, что, как и в случае льда VII, причиной неустойчивости структуры льда IV, приводящей к ее разрушению при ненулевой температуре, является недостаточная точность потенциала ПМ. Наличие около каждого атома О(2) структуры IV шести близких ( $3,14$  и  $3,29 \text{ \AA}$  [28]), но не связанных с ним водородной связью атомов О(1) не является прямой причиной, но способствует разрушению этой структуры.

Уточнение потенциала взаимодействия между молекулами воды является нетривиальной задачей, так как в настоящее время некоторые структуры с водородными связями не удается рассчитать даже квантово-механическими методами. Так, согласно недавним расчетам структур кристаллических водных льдов с использованием неэмпирического формализма РАСНА на основе метода функционала плотности в сферическом приближении [31] структура льда IV, описанная в работе [28], вообще не должна существовать в силу своей большой неустойчивости. На основании этих расчетов была предложена даже "исправленная" структура льда IV [31]. Тем не менее методом нейтронной дифракции в работе [30] была подтверждена правильность более раннего [28] определения структуры льда IV. Отметим, что расчеты методом [31] структуры льда VII все же привели к воспроизводству экспериментально наблюдаемой структуры этого льда.

В ходе моделирования поведения систем, состоящих из одного независимого водного каркаса структур льдов VII и VIII (т.е. отдельного каркаса льда Ic с увеличенными значениями параметров решетки при том же значении длины связей ОН в молекулах воды и, в случае льда VIII, протонном упорядочении), структуры этих систем разрушались. Это не удивительно, так как каркас типа Ic является довольно рыхлым и для его стабилизации при высоких давлениях в его пустотах должны находиться дополнительные молекулы, которые в случае льдов VII и VIII образуют другой водный каркас. Каркас типа Ic может быть стабилизирован не только молекулами воды. Так, при давлениях от 2,3 по крайней мере до 30 ГПа в системе  $H_2$ — $H_2O$  образуется газовый гидрат с водным каркасом, имеющим структуру льда Ic, в пустотах которого (т.е. в положениях атомов О другого независимого водного каркаса у льда VII) находятся молекулы  $H_2$  [32].

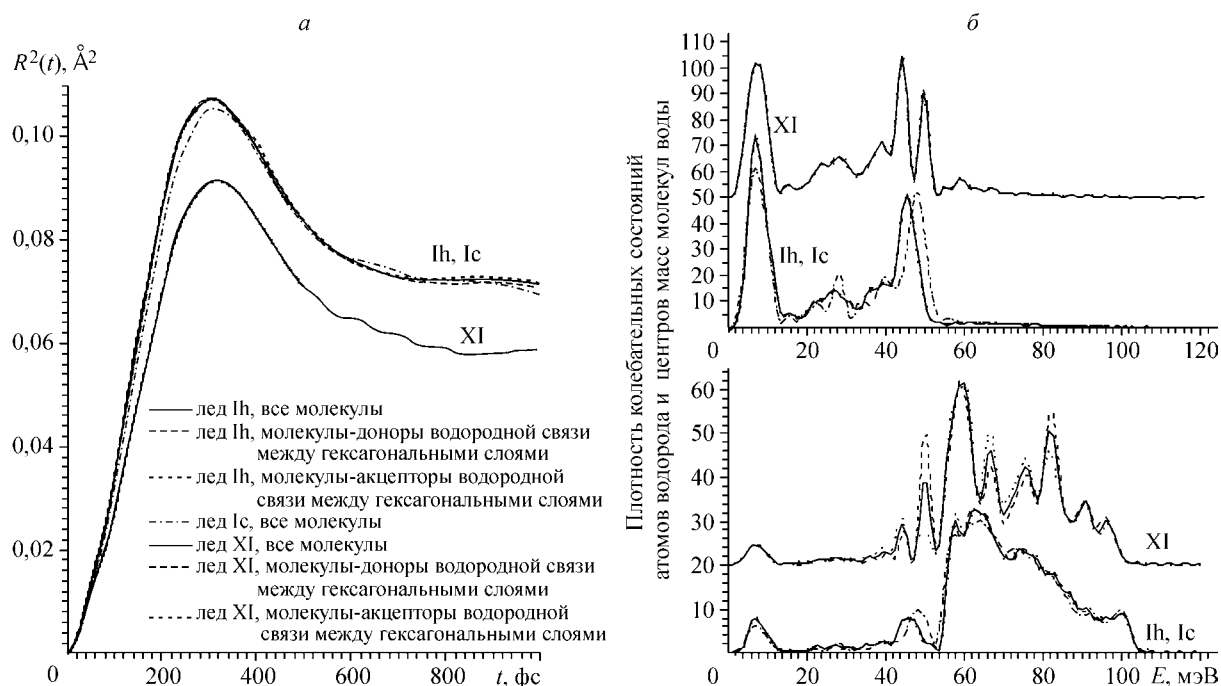


Рис. 2. Средний квадрат смещения центра масс молекулы воды во льдах Ih при 58 К — а.

Сплошная линия — все молекулы воды; штриховая линия — молекулы  $\text{H}(2)\text{O}(1)\text{H}(3)$ ; пунктирная линия — молекулы  $\text{H}(3)\text{O}(1)\text{H}(3)$ , Ic при 61 К (штрихпунктирная линия — все молекулы воды) и XI при 61 К (сплошная линия — все молекулы; штриховая линия — молекулы  $\text{H}(3)\text{O}(1)\text{H}(4)$ ; пунктирная линия — молекулы  $\text{H}(5)\text{O}(2)\text{H}(5)$ ). Кривые для различным образом ориентированных молекул воды во льду Ih ( $\text{H}(2)\text{O}(1)\text{H}(3)$  и  $\text{H}(3)\text{O}(1)\text{H}(3)$ ) или во льду XI ( $\text{H}(3)\text{O}(1)\text{H}(4)$  и  $\text{H}(5)\text{O}(2)\text{H}(5)$ ) практически совпадают.

Плотность колебательных состояний молекул воды во льдах Ic и XI — б.

Обозначения кривых такие же, как на рис. а. Кривые для различно ориентированных молекул воды во льду Ih практически совпадают. Для удобства спектры льда XI сдвинуты вдоль оси  $y$ . Вверху — трансляционные колебания, внизу — либрационные колебания

**Динамические свойства молекул воды во льдах Ih, Ic, XI и VIII.** Как и следовало ожидать, динамические характеристики молекул воды во льдах Ih и Ic практически не различаются (рис. 2, а, б), так как они определяются в основном ближайшим окружением молекулы воды, которое в этих льдах одинаково. Небольшое различие в среднем квадрате смещения центра масс молекулы воды во льдах Ih и XI обусловлено, по-видимому, тонким различием в строении их кислородных каркасов.

Спектры трансляционных и либрационных колебаний молекул воды льда XI содержат гораздо более острые пики, чем соответствующие спектры его протононеупорядоченного структурного аналога льда Ih. Так и должно быть, так как в структуре протоноупорядоченного льда XI молекулы воды с атомами кислорода одного кристаллографического типа находятся в одинаковых потенциальных ямах, а в структуре льда Ih, в силу неупорядоченности в расположении протонов, потенциальные ямы всех молекул воды несколько различаются (хотя все атомы O в этой структуре кристаллографически неразличимы), что и приводит к размыванию пиков.

У льда XI спектры либрационных колебаний различным образом ориентированных молекул воды различаются заметным образом (см. рис. 2, б), а у льда Ih практически совпадают. Отметим, что и для другой пары кристаллических льдов с одинаковым кислородным каркасом (III и IX) у протоноупорядоченного льда IX динамические характеристики молекул с кристаллографически независимыми атомами O различаются сильнее, чем у протононеупорядоченного льда III [16].

Как и следовало ожидать, динамические характеристики молекул разных водных каркасов льда VIII оказались одинаковыми, поэтому на рис. 3 приведены соответствующие кривые толь-



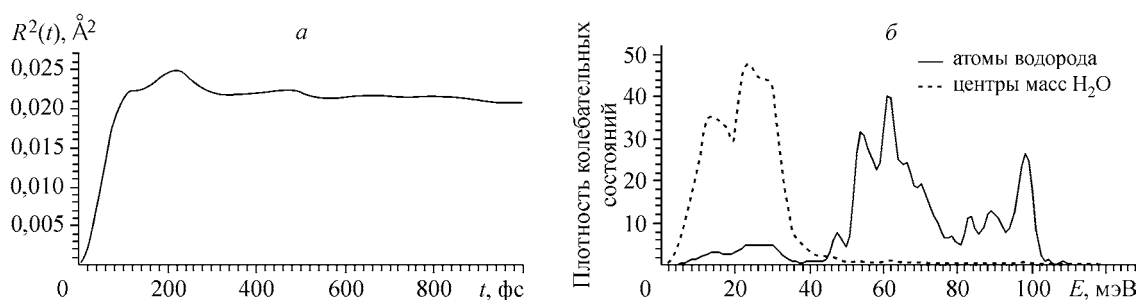


Рис. 3. Средний квадрат смещения центра масс молекулы воды во льду VIII при 40 К — *a*. Плотность колебательных состояний молекулы воды во льду VIII при 40 К — *б*: пунктирная линия — трансляционные колебания; сплошная линия — либрационные колебания

ко для всей системы в целом. Как и должно быть для протоноупорядоченного льда, колебательные спектры льда VIII содержат много острых пиков.

Так как взаимодействие между независимыми водными каркасами структуры льда VIII достаточно сильное (в отсутствие второго каркаса один каркас разрушается), и, кроме того, каркасы структуры льда VIII протоноупорядочены и расстояние между молекулами в них больше, чем в структуре льда Ic, колебательные спектры льдов VIII и Ic сильно различаются.

#### ***Лед VI и система одного из двух составляющих его одинаковых независимых водных каркасов***

Лед VI термодинамически стабилен при давлениях от 0,6 до 2 ГПа и состоит из двух одинаковых взаимопроникающих независимых водных каркасов (см. рис. 1, *e, ж*), каждый из которых является структурным аналогом алюмосиликатного каркаса  $(Al, Si)O_2$  в минерале эдингтоните [23]. Химические (в том числе водородные) связи между составляющими лед VI независимыми водными каркасами отсутствуют, но каждый из них, занимающий пустоты другого каркаса, оказывает на него стабилизирующее влияние. По этой причине иногда лед VI (так же, как и льды VII и VIII) называют самоклатратом. Согласно [23], позиции атомов водорода в структуре льда VI заняты полностью неупорядоченным образом.

В процессе молекулярно-динамического моделирования с потенциалом ПМ структура льда VI не разрушалась. Кроме того, было проведено моделирование системы в одном из двух образующих лед VI одинаковых независимых водных каркасов. Оказалось, что один независимый каркас, не стабилизированный другим каркасом, также является устойчивой системой, не разрушающейся в ходе моделирования с потенциалом ПМ. Отметим, что пустые водные каркасы газовых гидратов также сохраняют свою целостность при молекулярно-динамическом моделировании [33].

Так как в системе из одного независимого каркаса средняя потенциальная энергия взаимодействия с другими молекулами воды выше, чем у льда VI, при одной и той же полной энергии системы ( $E$ ) средняя кинетическая энергия молекулы воды в системе из одного каркаса должна быть ниже, чем для льда VI. Поэтому даже при более высоком значении  $E$  температура системы из одного каркаса может оказаться ниже, чем у льда VI, что и наблюдалось (см. табл. 2). Как следует из рис. 4, *a*, при одном и том же значении  $E$  амплитуда колебаний молекул воды в системе из одного каркаса больше, чем во льду VI, состоящем из двух каркасов.

Взаимодействие независимых водных каркасов льда VI между собой мало влияет на спектры трансляционных и либрационных колебаний молекул воды: они различаются практически только небольшим сдвигом пиков либрационных колебаний молекул системы из одного независимого каркаса по сравнению со спектром льда VI (см. рис. 4, *б*). Несколько большая размытость колебательных спектров молекул льда VI по сравнению со спектром системы из одного каркаса может быть вызвана более высокой температурой моделирования льда VI. Различия в колебательных спектрах молекул с атомом O(1) и с атомом O(2) (см. обозначения атомов на рис. 1, *e*) также одинаковы для льда VI и системы из одного независимого каркаса

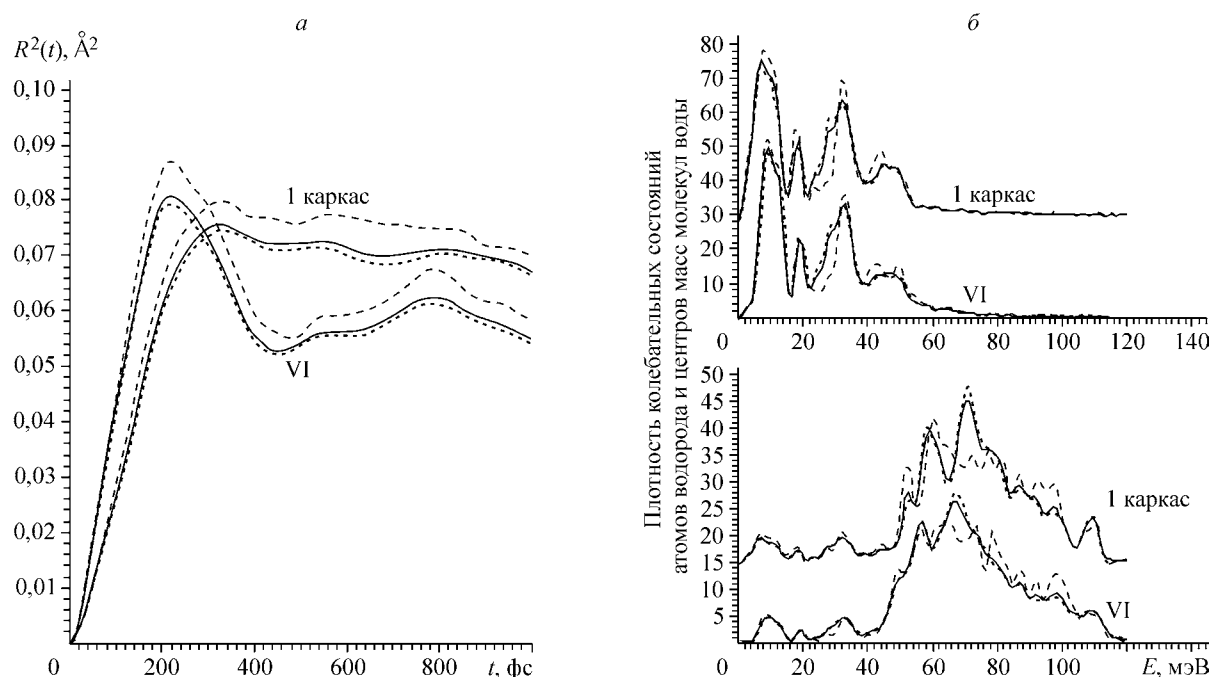


Рис. 4. Средний квадрат смещения центра масс молекулы воды во льду VI при 82 К и системе одного из двух независимых водных каркасов, составляющих структуру льда VI, при 47 К — *a*. Плотность колебательных состояний молекул воды во льду VI и системе одного из его двух независимых водных каркасов — *б*.

Сплошная линия — все молекулы; штриховая линия — молекулы  $\text{H}_2\text{O}(1)$ ; пунктирная линия — молекулы  $\text{H}_2\text{O}(2)$ ; обозначения атомов кислорода льда VI указаны на рис. 1, *e*. Для удобства кривые для системы из одного каркаса сдвинуты вдоль оси  $y$ . Вверху — трансляционные колебания, внизу — либрационные колебания

(см. рис. 4, *б*). Отметим, что динамические свойства молекул воды в пустых водных каркасах газовых гидратов и в тех же каркасах, но с полостями, заполненными молекулами газа, также практически не различаются [33]. Это объясняется слабым взаимодействием атомов газа-гостя с молекулами водного каркаса-хозяина, недостаточным для заметного изменения их колебательного спектра. Экспериментально это предположение подтверждается тем, что спектры некогерентного неупругого рассеяния нейтронов (ННРН) льда II с пустыми каналами и льда II с каналами, заполненными атомами гелия, практически совпадают [34]. В случае же льда VI наиболее короткие расстояния между атомами кислорода, принадлежащими разным каркасам и, следовательно, не образующими между собой водородную связь, составляет всего 3,34—3,47 Å (при длине водородной связи в этом льду при тех же условиях от 2,72 до 2,79 Å и расстоянии до вторых соседей от 3,91 до 4,96 Å) [23]. Поэтому хотя молекулы одного каркаса не принадлежат к ближайшему окружению молекул другого каркаса и взаимодействие между независимыми водными каркасами льда VI не меняет кардинальным образом общий вид колебательных спектров молекул льда VI, тем не менее оно проявляется в виде заметного сдвига пиков либрационных колебаний по сравнению с их положением в спектре системы из одного независимого водного каркаса.

**Общие выводы по результатам молекулярно-динамического моделирования кристаллических льдов Ih, Ic, XI, II [14, 15], III [16], IX [14—16], IV [17], XII [17], VI, VII и VIII**

На основании изложенных результатов и данных предыдущих работ [14—17] можно сделать следующие выводы.

**Устойчивость структур водных льдов в молекулярно-динамическом эксперименте.** При молекулярно-динамическом моделировании кристаллических водных льдов с потенциалом

ПМ при ненулевых температурах структуры некоторых льдов (Ih, Ic, XI, VIII, III, IX, VI, XII) оказались устойчивыми, в то время как структуры других льдов (IV, VII) разрушились. Устойчивой оказалась также система, состоящая из одного из двух одинаковых независимых водных каркасов льда VI. Устойчивость структур в молекулярно-динамическом эксперименте не связана с термодинамической стабильностью моделируемых льдов, так как, с одной стороны, в ходе компьютерного эксперимента не разрушаются некоторые метастабильные льды (Ic, IX, XII) и система из одного из двух одинаковых независимых каркасов льда VI и, с другой стороны, оказывается неустойчивым термодинамически стабильный лед VII.

Релаксация при нулевой температуре структур льдов IV и VII с положениями атомов, известными из кристаллографических данных, к минимуму потенциальной энергии, определяемому потенциалом ПМ, привела к незначительному сдвигу (на расстояние не больше нескольких сотых ангстрема) всех атомов без разрушения этих структур.

По-видимому, причиной разрушения льдов IV и VII в процессе молекулярно-динамического моделирования при ненулевой температуре является неточное описание потенциалом ПМ некоторых особенностей взаимодействия между молекулами воды (в частности, использование жесткой модели молекулы воды), которое и приводит к неустойчивости этих структур при ненулевой температуре.

**Динамические свойства молекул воды в структурах кристаллических льдов.** В процессе изучения колебательных спектров моделируемых кристаллических льдов были подтверждены закономерности, известные из данных ННРН и других спектроскопических исследований.

1. Для льдов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O одной кристаллической модификации частоты пиков трансляционных колебаний практически не различаются (теоретически относятся как  $(20/18)^{1/2}:1$ ), а частоты пиков либрационных колебаний относятся приблизительно как  $2^{1/2}:1$  [ 14, 15 ].

2. Повышение температуры приводит к размытости пиков в колебательных спектрах [ 14, 15 ].

3. Колебательные спектры кристаллических модификаций льдов с одинаковым ближайшим окружением атомов кислорода (льды Ih и Ic) практически одинаковы.

4. Для колебательных спектров протоноупорядоченных льдов характерны более острые пики, чем для спектров протононеупорядоченных льдов; в частности, пики колебательных спектров протононеупорядоченных льдов более размыты, чем пики колебательных спектров протоноупорядоченных льдов с тем же кислородным каркасом (льды III и IX [ 16 ], Ih и XI).

Размытость пиков колебательных спектров протононеупорядоченных льдов вызвана тем, что в таких льдах молекулы с кристаллографически неразличимыми атомами кислорода могут быть ориентированы в общем случае шестью разными способами. В результате этого несколько различаются потенциальные ямы, в которых они находятся, и, следовательно, частоты их колебаний, что и приводит к размытости пиков.

Различие в колебательных спектрах молекул воды с атомами кислорода в одной и той же кристаллографической позиции, но с различным образом ориентированными атомами водорода показано на примере льдов III [ 16 ] и XII [ 17 ]. Понятно, что также может различаться окружение и одинаковым образом ориентированных молекул воды, что тоже вносит свой вклад в размытие пиков.

Колебания молекул с атомами кислорода в разных кристаллографических позициях различаются не только по частотам, но и по амплитудам, что следует из различия зависимости среднего квадрата смещения центра масс молекулы от времени для этих молекул.

Колебательные спектры льда VI отличаются от соответствующих спектров для системы из одного из двух одинаковых независимых водных каркасов, составляющих структуру льда VI, только небольшим сдвигом пиков либрационных колебаний. Это обстоятельство указывает на относительно слабое взаимодействие между независимыми каркасами структуры льда VI и согласуется с наблюдаемой в компьютерном эксперименте устойчивостью системы из одного независимого водного каркаса структуры льда VI.

В отличие от льда VI, взаимодействие между независимыми водными каркасами льдов VII и VIII оказывается существенным для стабилизации этих структур: в отсутствие другого каркаса один независимый водный каркас структуры льда VII или VIII разрушается в ходе молекулярно-динамического моделирования. В структуре льда VIII взаимодействие между независимыми каркасами проявляется также в их сдвиге относительно друг друга вдоль направления их ненулевых дипольных моментов (см. рис. 1, д). Кроме того, каркасы структуры льда VIII протоноупорядочены и расстояние между молекулами в них больше, чем в структуре льда Ic. Поэтому колебательные спектры льдов VIII и Ic сильно различаются.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение метода молекулярной динамики дало возможность изучить динамические свойства молекул воды во многих кристаллических модификациях водного льда. Вместе с тем в двух случаях (льды IV и VII) известные из дифракционного эксперимента структуры разрушились, а довольно рыхлый водный каркас (плотность каркаса из молекул  $\text{H}_2\text{O}$   $\sim 0,69$  г/см<sup>3</sup>), встречающийся в реальных экспериментах только в составе структуры льда VI, где через его каналы проходят ребра другого такого же каркаса, оказался устойчивым. Таким образом, с одной стороны, если в процессе молекулярно-динамического моделирования какой-либо водной структуры происходит ее разрушение, это вполне может быть артефактом, не отражающим реальную устойчивость изучаемой водной структуры. Также, устойчивость некоторой заданной структуры в молекулярно-динамическом эксперименте не означает, что она сможет быть получена и окажется устойчивой и в реальном эксперименте.

Несовпадение результатов молекулярно-динамических расчетов с данными реальных экспериментов связано с тем, что используемые потенциалы недостаточно точно описывают взаимодействие между молекулами воды. Поэтому при моделировании с разными потенциалами одна и та же структура может в одном случае оказаться устойчивой, а в другом распасться. Так, при моделировании методом молекулярной динамики в ансамбле *NPT* с потенциалами SPC/E и TIP4P структуры льдов Ih, Ic, II—IX и XI оказались устойчивыми, а лед XII распался [35]. Вместе с тем, даже квантово-механические расчеты не всегда приводят к правильной оценке устойчивости водных структур, известных из эксперимента [31].

Еще одной причиной неустойчивости именно водных структур в компьютерном эксперименте может служить неудачная, хотя и соответствующая правилам Бернала—Фаулера, расстановка протонов в моделируемой системе. Так, при моделировании с потенциалом TIP4P льда XII как протоноупорядоченного, из 90 возможных структур, различающихся расстановкой протонов в элементарной ячейке льда XII, удовлетворяющей правилам Бернала—Фаулера и сохраняющей периодичность структуры, устойчивой оказалась 21 структура, а остальные распались в ходе моделирования [36].

Неточность описания используемым потенциалом взаимодействия между молекулами воды приводит к тому, что в молекулярно-динамическом эксперименте может происходить образование водной структуры, не существующей в реальности, в то время как водная структура, имеющая место в реальных системах, может и не образовываться. Так, в [13] описано изучение различных характеристик переходов жидкость—кристаллическая фаза для некоторых реальных и гипотетических льдов методом молекулярной динамики с потенциалом SPC/E. При этом при 100 Па устойчивой кристаллической фазой оказался не лед Ih, а некая новая, не наблюдавшаяся в реальных экспериментах более плотная кристаллическая модификация, названная лед В. При моделировании процесса кристаллизации гипотетического льда В на межфазной границе лед В—расплав наблюдали отчетливый и стабильный рост кристаллов В. В то же время, на границе лед II—расплав отчетливого роста кристаллов льда II не наблюдалось.

Наконец, образование водной структуры может потребовать большого временного интервала. Так, процесс кристаллизации льда Ih из объемной воды в отсутствие затравочного центра кристаллизации впервые наблюдался в молекулярно-динамическом эксперименте (потенциал TIP4P) в недавней работе [10]. При этом большая часть счета ушла на ожидание самопроизвольного образования зародыша кристаллической фазы (250 нс), после чего вся система из 512

молекул воды закристаллизовалась в структуру льда II за следующие 150 нс. Время работы процессора, необходимое для расчета таких длинных молекулярно-динамических траекторий, не сообщалось, но понятно, что оно исчислялось многими месяцами. Таким образом, время образования структуры может быть весьма длительным (в смысле длительности компьютерного счета), ожидаемого структурирования водной системы можно в компьютерном эксперименте и не дожидаться и сделать неправильный вывод о том, что его и не происходит.

В последнее время на основе метода молекулярной динамики разрабатывается подход для поиска кристаллических водных структур, соответствующих минимуму энтальпии [37]. Применение этого подхода не позволило получить структуры льдов II и IV в случае заранее не заданных параметров ячейки, хотя структуры других льдов были получены. В любом случае этот подход не описывает процесс образования той или иной структуры и, кроме того, в силу неточности используемых водных потенциалов может дать только пробные кристаллические структуры, существование которых в действительности необходимо проверять в реальных экспериментах. Также этот подход не позволяет получить хотя бы пробные аперриодические структуры.

Из вышеизложенного следует, что применение метода молекулярной динамики для изучения устойчивости какой-либо водной структуры не всегда дает правильные результаты. Также этот метод не всегда позволяет сделать правильные выводы о процессе структурирования водных систем и виде образующихся при этом структур. Образование и устойчивость какой-либо структуры в молекулярно-динамическом эксперименте не означает ее образования и устойчивости в реальном эксперименте, а неустойчивость структуры и отсутствие структурирования в молекулярно-динамическом эксперименте не означает неустойчивости структуры и отсутствия структурирования в реальной системе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 06-03-32628.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бульенков Н.А. // Биофизика. – 2005. – **50**, № 5. – С. 934 – 958.
2. Stoneham M. // Rep. Prog. Phys. – 2007. – **70**. – P. 1055 – 1097.
3. Бульенков Н.А. // Вест. Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. Сер. Физика тв. тела. – 1998. – Вып. 1. – С. 19 – 30.
4. Bulienkov N.A. Three Possible Branches of Determinated Modular Generalization of Crystallography // Quasicrystals and Discrete Geometry. The Fields Institute Monographs. Vol. 10. / Ed. J. Patera. – Providence: American Mathematical Soc., 1998. – P. 67 – 134.
5. Бульенков Н.А. // Биофизика. – 1991. – **36**, № 2. – С. 181 – 243.
6. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**, № 10. – С. 1784 – 1805.
7. Бульенков Н.А. // Докл. АН СССР. – 1985. – **284**, № 6. – С. 1392 – 1396.
8. Ventore C.J., Hart R.T., Mei Q. et al. // Phys. Rev. B. – 2005. – **72**, N 13. – P. 132201(1) – 132201(4).
9. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S5 – S35.
10. Matsuoto M., Saito S., Ohmine I. // Nature. – 2002. – **416**. – P. 409 – 413.
11. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. // Успехи химии. – 2006. – **75**, № 1. – С. 64 – 85.
12. Salzmann C.G., Radaelli P.G., Hallbrucker A. et al. // Science. – 2006. – **311**. – P. 1758 – 1761.
13. Báez L.A., Clancy P. // J. Chem. Phys. – 1995. – **103**, N 22. – P. 9744 – 9755.
14. Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A., Averkiev A.A. et al. // High Pres. Res. – 2000. – **17**, N 3—6. – P. 273 – 280.
15. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Аверкиев А.А. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 1. – С. 10 – 20.
16. Желиговская Е.А. // Там же. – 2003. – **44**, № 5. – С. 897 – 905.
17. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. // Там же. – 2005. – **46**, № 2. – С. 284 – 292.
18. Peterson S.W., Levy H.A. // Acta Crystallogr. – 1957. – **10**. – P. 70 – 76.
19. Arnold G.P., Finch E.D., Rabideau S.W., Wenzel R.G. // J. Chem. Phys. – 1968. – **49**. – P. 4365 – 4369.
20. Leadbetter A.J., Ward R.C., Clark J.W. et al. // Ibid. – 1985. – **82**, N 1. – P. 424 – 428.
21. Jorgensen J.D., Worlton T.G. // Ibid. – P. 329 – 333.
22. Jorgensen J.D., Beyerlein R.A., Watanabe N., Worlton T.G. // Ibid. – 1984. – **81**, N 7. – P. 3211 – 3214.
23. Kuhs W.F., Finney J.L., Vettier C., Bliss D.V. // Ibid. – N 8. – P. 3612 – 3623.

24. *Rahman A., Stillinger F.H.* // *Ibid.* – 1972. – **57**, N 9. – P. 4009 – 4017.
25. *Poltev V.I., Grokhlina T.I., Malenkov G.G.* // *J. Biomol. Struct. Dyn.* – 1984. – **2**, N 2. – P. 413 – 429.
26. *Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A.* // *J. Molec. Liq.* – 1999. – **82**, N 1-2. – P. 27 – 38.
27. *Nelmes R.J., Loveday J.S., Marshall W.G. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – **81**, N 13. – P. 2719 – 2722.
28. *Engelhardt H., Kamb B.* // *J. Chem. Phys.* – 1981. – **75**, N 12. – P. 5887 – 5899.
29. *Lobban C., Finney J.L., Kuhs W.F.* // *Nature.* – 1998. – **391**. – P. 268 – 270.
30. *Klotz S., Hamel G., Loveday J.S. et al.* // *Z. Kristallogr.* – 2003. – **218**, N 2. – S. 117 – 122.
31. *Henry M.* // *Chem. Phys. Chem.* – 2002. – **3**, N 7. – P. 607 – 616.
32. *Vos W.L., Finger L.W., Hemley R.J., Mao H.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – **71**, N 19. – P. 3150 – 3153.
33. *Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A.* // *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.* – 2004. – **48**, N 1. – P. 45 – 54.
34. *Dong S.L., Kolesnikov A.I., Li J.C.* // *Physica B.* – 1999. – **263—264**. – P. 429 – 431.
35. *Baranyai A., Bartók A., Chialvo A.A.* // *J. Chem. Phys.* – 2005. – **123**, N 5. – P. 054502(1) – 054502(8).
36. *Borzák I., Cummings P.T.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – **300**. – P. 359 – 363.
37. *Buch V., Martoňák R., Parrinello M.* // *J. Chem. Phys.* – 2006. – **124**, N 20. – P. 204705(1) – 204705(11).