

УДК 538.91

СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВОДНЫХ ЛЬДОВ II, IV И V В МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ ЛЕД Ic ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2023 г. Е. А. Желиговская^{a,*}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: lmm@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Предложены модельные структурные механизмы переходов между кристаллическими водными льдами II \rightarrow Ic, IV \rightarrow Ic и V \rightarrow Ic. Установлено, что при реализации предложенного механизма перехода II \rightarrow Ic сохраняется одна из трех систем бесконечных параллельных цепочек из смежных гексациклов, вытянутых вдоль направления $\langle 0001 \rangle$ льда II; эти цепочки становятся параллельными одному из направлений $\langle 211 \rangle$ льда Ic. При реализации предложенного механизма перехода V \rightarrow Ic сохраняются обе системы бесконечных параллельных цепочек из смежных гексациклов, вытянутых вдоль направлений $[101]$ и $[10\bar{1}]$ льда V; они становятся вытянутыми вдоль двух направлений $\langle 211 \rangle$ льда Ic, параллельных одной из его плоскостей $\{120\}$. Согласно предложенному механизму перехода IV \rightarrow Ic, сохраняются гофрированные поверхности из гексациклов. Во всех трех случаях при переходе сохраняется 3/4 всех водородных связей, а 1/4 связей перестраивается. Показано, что структуры льдов II, IV и V состоят из одного и того же структурного элемента, который в случае льда V слегка модифицирован.

Ключевые слова: кристаллические водные льды II, IV и V, фазовые переходы, структурный механизм

DOI: 10.31857/S0044453723010399, **EDN:** BEDKRW

ВВЕДЕНИЕ

Научная деятельность Николая Александровича Бульенкова была посвящена изучению структурных механизмов физико-химических процессов в кристаллических и некристаллических твердых телах [1]. В частности, большое внимание он уделял моделированию возможных структур связанной воды и структурных переходов в них [2–6]. Построенные им модельные параметрические структуры связанной воды соответствуют по метрическим параметрам, симметрии и топологии биомолекулам, кристаллам биомолекул, вирусам, биологическим тканям [2–6]. Кроме того, они могут объединяться друг с другом и образовывать иерархические структуры, так как являются приближениями различного уровня к фрактальным структурам [2, 6]. Относящаяся к этому же классу структур стержневая структура связанной воды способна запасать упругую энергию и выделять ее при кооперативном превращении в стержневой фрагмент структуры льда Ih, причем размеры этой структуры и количество запасенной ею энергии соразмерны тому, что происходит в биологических процессах [5, 6]. Все это позволило Николаю Александрови-

чу высказать и структурно обосновать смелую и оригинальную идею о том, что подобные водные структуры лежат в основе самоорганизации биосистем, так как являются общей системообразующей структурной составляющей биосистем, которая по соразмерности с собой подбирает другие структурные составляющие [2–6].

Н.А. Бульенков предложил модельную структуру и для совершенно другого водного объекта аperiodического строения – областей некристаллического локального порядка в водном аморфном льду низкой плотности [7, 8]. Был построен структурный механизм кооперативной перестройки этой структуры в кристаллические структуры типа вюрцита, сфалерита и их политипов [8].

Переходами между кристаллическими водными льдами Н.А. Бульенков не занимался. Однако изучение возможности взаимных кооперативных превращений структур кристаллических водных льдов позволило бы объяснить на этой основе некоторые особенности кинетики фазовых переходов в водных льдах и возможность перехода в термодинамически неравновесную фазу при заданных условиях перехода.

В настоящее время известно 18 кристаллических фаз водного льда [9, 10]. Во всех них, кроме льда X, существующего при очень высоких давлениях (выше 70 ГПа), молекулы воды сохраняют свою целостность. Наблюдается большое количество переходов между этими кристаллическими фазами [9]. Их можно разделить на два типа: между кристаллическими льдами с одинаковыми кислородными каркасами, когда меняется только степень протонной упорядоченности, и между льдами с разными кислородными каркасами, когда меняется вся структура. Переходы с изменением кислородных каркасов не всегда приводят к образованию фазы, термодинамически стабильной при заданных экспериментальных значениях давления и температуры перехода. Во многих случаях можно предположить, что переходы между кристаллическими льдами имеют кооперативный характер, когда часть молекул воды согласованным образом меняет свои позиции и партнеров по водородным связям, что вызывает изменение всей структуры.

Если водные льды, получаемые при высоком давлении, охладить до температуры ~ 100 К и затем снизить давление до атмосферного, то они могут долго сохраняться в таком закаленном метастабильном состоянии при атмосферном давлении и низких температурах. При последующем нагреве при атмосферном давлении многие из этих льдов сначала превращаются в метастабильный кубический лед Ic, а уже только потом в стабильный гексагональный лед Ih [9]. Недавно было установлено, что во многих случаях это не чистый лед Ic, а политип, в котором некоторые соседние слои из гексагональных циклов соединены по закону гексагональной, а не кубической упаковки [11]. Такой лед был назван лед Isd, как содержащий оба вида состыковки соседних слоев из гексагональных циклов в неопределенном соотношении и порядке (stacking disorder).

До последнего времени считалось, что “наиболее кубический” лед Isd получается нагреванием закаленного льда II при атмосферном давлении или замораживанием нанокпель переохлажденной воды в вакууме (соответственно, 73.3 и 78% состыковок слоев по закону кубической упаковки) [11]. Однако недавно откачиванием газа H_2 из клатратного гидрата водорода с водной составляющей, изоструктурной льду Ic, был получен “чистый” лед Ic без гексагональных состыковок соседних слоев из гексациклов [12]. Также чистый лед Ic был получен нагреванием закаленного льда XVII при атмосферном давлении [10]. Имея в виду это обстоятельство, а также большую кубическую составляющую льда Isd, получаемого из закаленных кристаллических льдов высокого давления нагреванием при атмосферном давлении, далее будем изучать структурные механизмы их переходов в этих условиях именно в лед Ic.

Структурные механизмы переходов закаленных льдов при атмосферном давлении в лед Ic представляют интерес в частности потому, что в этом случае переход происходит в метастабильную фазу Ic, а не в стабильную при условиях перехода фазу Ih. Так как при низких температурах переходов диффузия замедлена, можно предположить, что они происходят по кооперативному структурному механизму. Ранее [13] был описан возможный механизм перехода закаленного льда II в лед Ic, однако оказалось, что это описание неполное. В настоящей работе показано, что структуры льдов II, IV и V состоят из одного и того же структурного элемента, доведено до конца описание структурного механизма перехода $II \rightarrow Ic$ и рассмотрены возможные механизмы переходов $V \rightarrow Ic$ и $IV \rightarrow Ic$.

СТРУКТУРЫ ЛЬДОВ Ic, II, IV И V

Кристаллы льда Ic описываются пространственной группой $Fd\bar{3}m$, их кубическая элементарная ячейка с параметром $a = 6.350$ Å содержит восемь молекул воды [14]. Во льду Ic атомы кислорода занимают позиции атомов C в структуре алмаза. Как и в случае льда Ih, во льду Ic наблюдается полная ориентационная разупорядоченность по возможным положениям протонов воды на водородных связях.

Структура льда II принадлежит к пространственной группе $R\bar{3}c$. Ее ромбоэдрическая элементарная ячейка описывается параметрами $a = 7.78$ Å, $\alpha = 113.1^\circ$ и содержит 12 молекул воды (соответствующие параметры гексагональной ячейки $a_{\text{hex}} = 12.92$, $c_{\text{hex}} = 6.23$ Å, 36 молекул воды) (рис. 1а) [15]. Она состоит из гексагональных каналов (рис. 1б), но эти каналы связаны между собой иначе, чем в структуре Ih, и, в отличие от этой структуры, составлены из чередующихся гексациклов двух типов: гофрированных и более плоских. Соседние каналы сдвинуты друг относительно друга на треть периода вдоль оси c . Структура полностью упорядочена по расположению протонов.

Структура льда IV [16] также принадлежит к пространственной группе $R\bar{3}c$. Ее ромбоэдрическая элементарная ячейка описывается параметрами $a = 7.60$ Å, $\alpha = 70.1^\circ$ и содержит 16 молекул воды (соответствующие параметры гексагональной ячейки $a_{\text{hex}} = 8.74$, $c_{\text{hex}} = 17.05$ Å, 48 молекул воды) [16]. Структура состоит из сильно гофрированных слоев из гексациклов, в которых одна четверть гексациклов “проткнута” связями между молекулами соседних слоев (рис. 1в, 1г) [16]. Во льду IV наблюдается полная ориентационная разупорядоченность по положению протонов.

Структура льда V (рис. 1д) [17] принадлежит к пространственной группе $B2/b$. Ее моноклинная

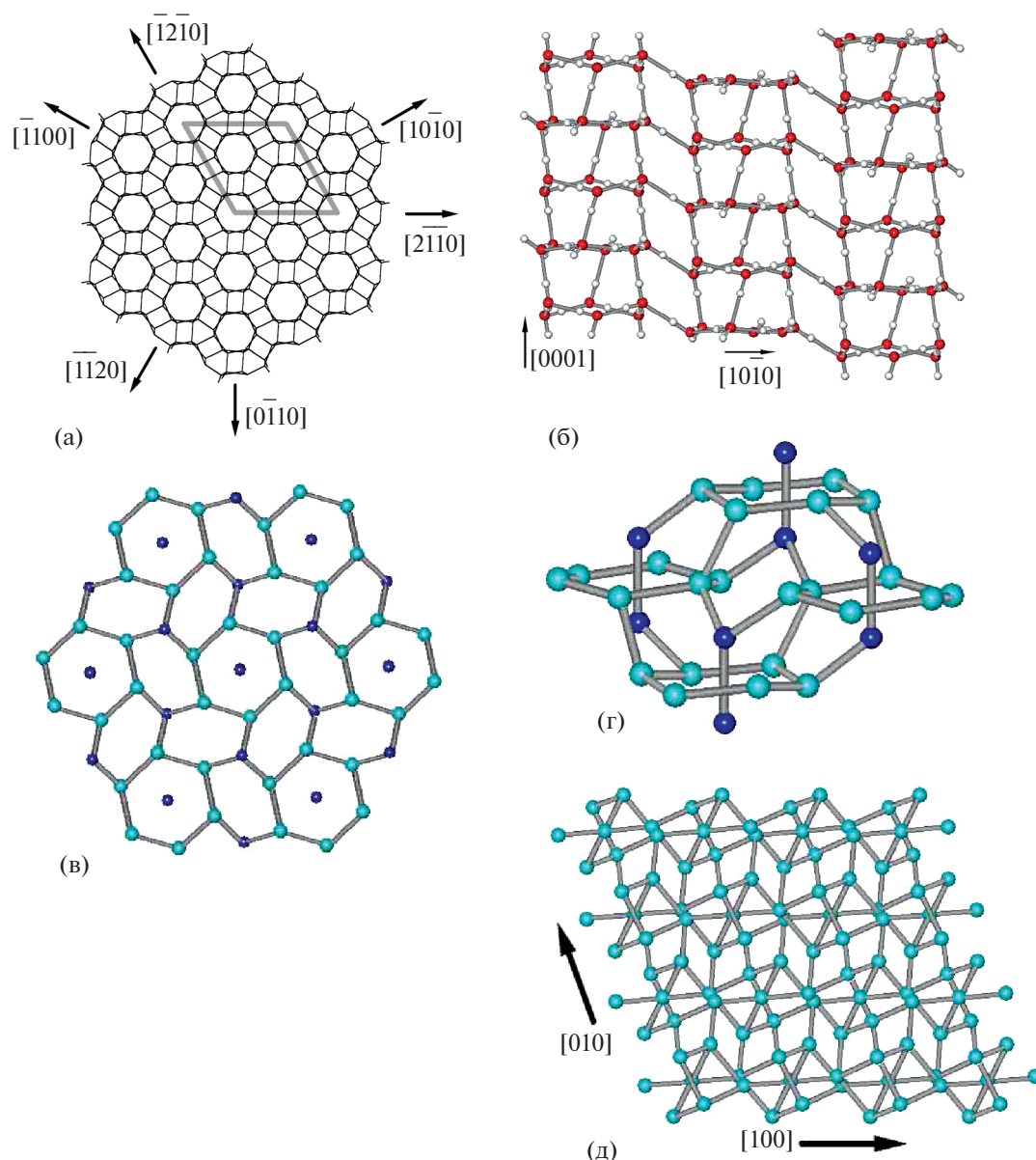


Рис. 1. Структуры льдов II, IV и V. Структура льда II: вид вдоль оси c (а) и в направлении $[1\bar{2}10]$ (б). Лед IV: поверхность из гексациклов, вид вдоль оси c (в); соединение соседних поверхностей из гексациклов (г); кристаллографически различные атомы О показаны разными цветами. Лед V, вид вдоль оси c (д). Положения атомов Н в протоннеупорядоченных льдах IV и V не указаны.

элементарная ячейка описывается параметрами $a = 10.35$, $b = 9.22$, $c = 7.54 \text{ \AA}$, $\gamma = 109.2^\circ$ и содержит 28 молекул воды. Лед V разупорядочен по положению протонов.

Оказалось, что льды II и IV состоят из одного и того же структурного элемента (рис. 2а, 2б), который в этих льдах образует области, протяженные вдоль направлений $\langle 0001 \rangle$ (ось c) льда II (рис. 2г, 2д) и $\langle 11\bar{1} \rangle$ (рис. 2е, 2ж) льда IV. Во льду V этот структурный элемент лишь слегка модифицирован (рис. 2в) и образует аналогичные

области, протяженные вдоль направлений $[101]$ и $[10\bar{1}]$ (рис. 2з–2й).

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕХОДА ЛЬДА II В ЛЕД Ic

В структуре льда II стенки между гексагональными каналами представляют собой полосы из гексациклов в конформации “кресло”, вытянутые вдоль оси c (средняя часть области на рис. 2г). Подобные полосы присутствуют также в структу-

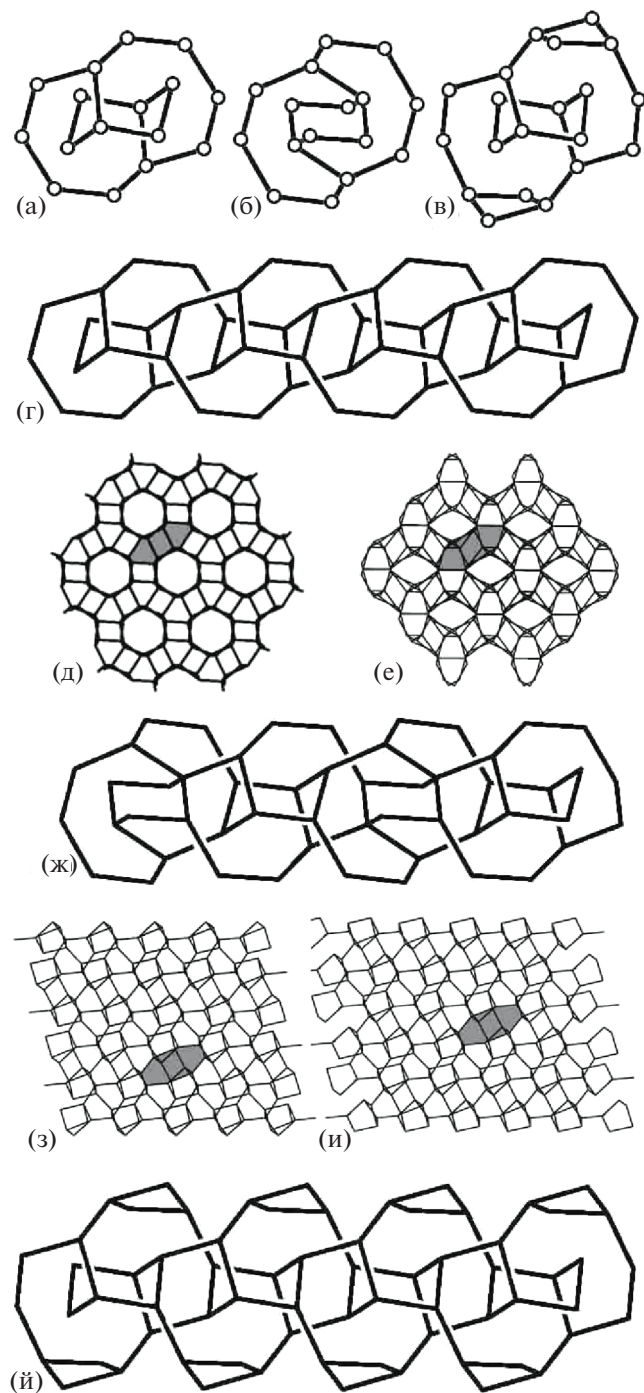


Рис. 2. Льды II, IV и V как состоящие из одного структурного элемента. Общий структурный элемент льдов II и IV в двух ориентациях (а, б) и он же, но слегка модифицированный в структуре льда V (в). Области во льдах II, IV и V, состоящие из этого структурного элемента и вытянутые вдоль направлений $\langle 0001 \rangle$ льда II (г); $\langle 11\bar{1} \rangle$ льда IV (ж) и $[101]$ и $[10\bar{1}]$ льда V (и). Вид на эти области вдоль направления $\langle 0001 \rangle$ льда II (д); $\langle 11\bar{1} \rangle$ льда IV (е) и $[101]$ (з) и $[10\bar{1}]$ (и) в одном и том же фрагменте льда V.

ре льда Ic, где они вытянуты вдоль направлений $\langle 211 \rangle$ этой структуры.

На рис. 3а приведено разбиение структуры льда II на одинаковые области, изображенные на рис. 2г, которые не ограничены по оси c и содержат одинаково ориентированные полосы из гексациклов в конформации кресло. При перестройке некоторых водородных связей в одной из таких областей (см. рис. 3б, 3в) и последующей релаксации эта область переходит во фрагмент структуры льда Ic, изображенный в двух проекциях на рис. 3г и 3д. Из таких фрагментов, сдвигая их, но не меняя их ориентации, можно составить более крупный фрагмент структуры Ic, что и изображено на рис. 4а и 4б.

Таким образом, в структуре льда II можно попарить все связи между одинаково ориентированными областями, перестроить каждую такую область во фрагмент структуры льда Ic и соединить эти фрагменты в один большой фрагмент структуры льда Ic. При этом сохраняются $7/12$ всех связей структуры льда II, а $5/12$ от общего числа связей перестраиваются [13].

Более детальное рассмотрение показывает, что при переходе $II \rightarrow Ic$ может сохраниться также половина связей между соседними одинаково ориентированными областями, вытянутыми вдоль оси c льда II. На рис. 4в, 4г это показано на примере перестройки фрагмента льда II из двух таких связанных между собой соседних областей во фрагмент лед Ic, изображенный на рис. 4а, 4б. Видно, что половина связей между соседними областями сохраняется. Проверено, что во фрагменте льда II, состоящем из многих одинаково ориентированных областей, вытянутых вдоль оси c , сохранение соответствующей половины связей между соседними областями не мешает их согласованному переходу в единый цельный фрагмент льда Ic.

Из рис. 3б, 4в видно, что $2/3$ атомов образуют 3 связи внутри рассматриваемых областей и одну связь между ними, а $1/3$ атомов – 2 связи внутри областей и 2 между ними. Таким образом, на связи внутри областей приходится $(3 \times (2/3) + 2 \times (1/3))/4 = 2/3$, а на связи между областями – $(1 \times (2/3) + 2 \times (1/3))/4 = 1/3$ всех связей. Так как при рассматриваемом механизме перехода $II \rightarrow Ic$ внутри областей сохраняются все связи, кроме двух, т.е. $14/16$ связей внутри областей, а между областями – половина связей, то всего при переходе $II \rightarrow Ic$ сохраняется $(14/16) \times (2/3) + (1/2) \times (1/3) = 3/4$ всех связей исходной структуры, а $(2/16) \times (2/3) + (1/2) \times (1/3) = 1/4$ всех связей перестраивается.

Можно пересчитать сохраняющиеся связи другим способом. На рис. 4в показаны связи области, вытянутой вдоль оси c льда II, только с одной ее соседней такой же областью. Если же учи-

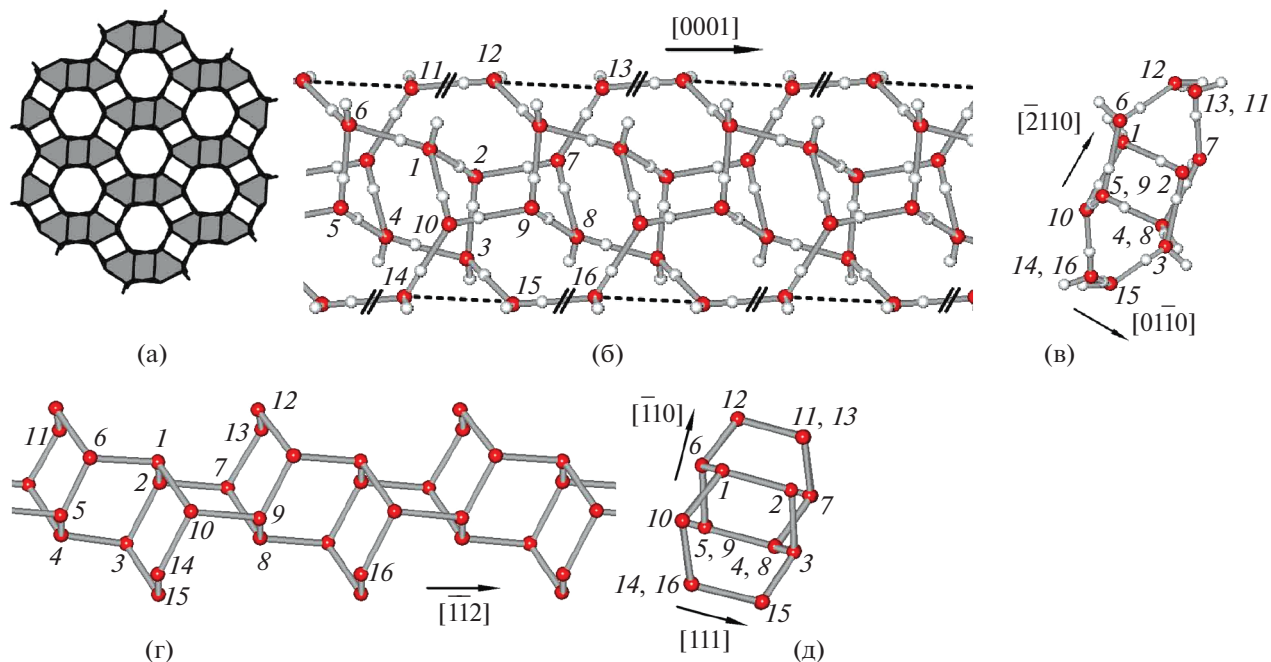


Рис. 3. К переходу II \rightarrow Ic. Разбиение структуры льда II (вид вдоль оси c) на одинаково ориентированные области, не ограниченные вдоль направления $[0001]$ и содержащие полосы из гексациклов в конформации “кресло” (а). Одна подобная область, вид перпендикулярно $[0001]$ (б) и вдоль $[0001]$ (в). Видна полоса из гексациклов в конформации “кресло”, атомы O двух из них перенумерованы (1–2–3–4–5–6 и 1–2–7–8–9–10); двумя линиями перечеркнуты связи, которые надо разорвать (11–12, 15–16 и аналогичные), а штриховыми линиями обозначены связи, которые надо образовать (12–13, 14–15 и аналогичные) для перехода указанного фрагмента структуры льда II во фрагмент структуры льда Ic. Полученный фрагмент структуры льда Ic, вид перпендикулярно $\langle 112 \rangle$ (г) и вдоль $\langle 112 \rangle$ (д); атомы H (D) не указаны. На рис. б–д соответствующие атомы O обозначены одинаковыми номерами.

тывать ее связи со всеми четырьмя ее соседними областями, то из рис. 4в можно видеть, что при рассматриваемом механизме перехода II \rightarrow Ic у одной трети всех атомов сохраняется все четыре связи, у еще одной трети – три и у последней трети – две связи, то есть всего сохраняется $(4/3 + 3/3 + 2/3)/4 = 3/4$ связей.

Так как в структуре льда II есть три различных ориентации полос с гексациклами в конформации “кресло”, а в структуре Ic нет оси симметрии третьего порядка вдоль направлений $\langle 211 \rangle$, то при рассмотренном кооперативном механизме перехода II \rightarrow Ic из монокристалла льда II может получаться текстура из нано- или микрокристаллов льда Ic с направлением $\langle 112 \rangle$, параллельным оси c исходного монокристалла II.

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕХОДА ЛЬДА V В ЛЕД Ic

Как видно из рис. 2з, 2и, смежные области, протяженные вдоль $[101]$, образуют слои, параллельные плоскости (010), которые чередуются с аналогичными слоями из таких же смежных областей, но протяженных вдоль $[10\bar{1}]$. Толщина этих слоев, измеренная не перпендикулярно по-

верхности слоя, а вдоль оси $[010]$, равна $b/2$, где b – период вдоль этой оси.

Плоскостями (010) структуру льда V можно разбить также на одинаковые слои толщиной b , содержащие смежные области, протяженные вдоль $[101]$, или на такие же слои, но содержащие смежные области, протяженные вдоль $[10\bar{1}]$ (рис. 5а). На рис. 5б изображен один такой слой. Показано, какие связи нужно в нем разорвать, чтобы он мог перейти в слой со структурой Ic. Все эти связи напряжены, так как принадлежат четырех- и гофрированным пятизвенным циклам. После разрыва этих связей, образования новых связей, указанных на рис. 5б, и последующей релаксации слой льда V, параллельный плоскости (010), перейдет в слой льда Ic, параллельный плоскости $\{210\}$ структуры Ic (рис. 5в). При этом станет возможным образование недостающих связей в полученном фрагменте льда Ic.

При подобном механизме перехода фрагмента льда V, состоящего из нескольких слоев, таких как изображен на рис. 5б, во фрагмент льда Ic перестройки связей между атомами соседних слоев не требуется, что установлено непосредственной проверкой. При этом сохраняются цепочки из гексациклов, и лежащие внутри слоев (голубые

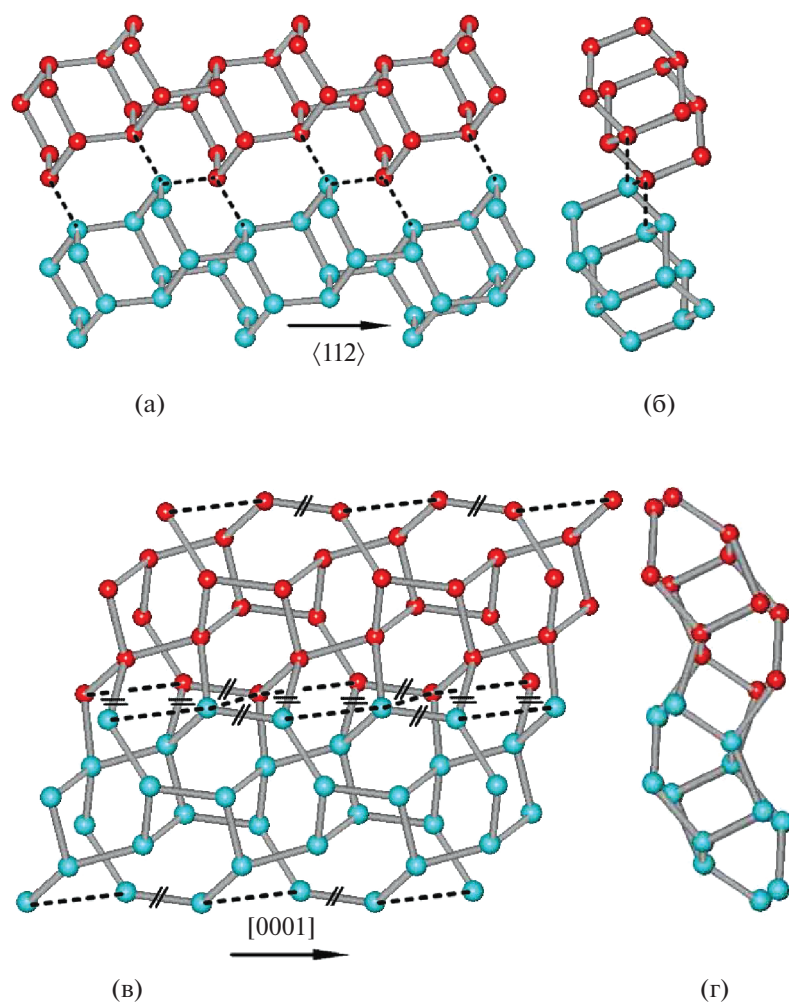


Рис. 4. Объединение двух фрагментов структуры льда Ic в ее более крупный фрагмент, вид перпендикулярно (а) и вдоль (б) $\langle 112 \rangle$. Получение этого фрагмента льда Ic из двух соседних одинаково ориентированных областей льда II, параллельных его оси c , вид перпендикулярно (в) и вдоль (г) $[0001]$. Атомы одной области закрасены красным цветом, а другой – синим. Связи, которые при этом переходе разрываются, зачеркнуты штрихами; образующиеся связи обозначены штриховыми линиями; атомы водорода не указаны.

атомы на рис. 5), и состоящие из граничных атомов соседних слоев (красные и синие атомы на рис. 5).

Легко посчитать долю связей, которые необходимо перестроить при данном механизме перехода в лед Ic. На рис. 5б около каждого из 14 атомов, представляющих собой повторяющийся фрагмент слоя льда V, подписано число сохраняющихся водородных связей (с учетом сохраняющихся водородных связей между слоями). Два атома кислорода сохраняют две водородные связи, 10 – три связи и еще два – четыре связи. Всего на атом сохраняется $(1/4)(2 \times 2 + 10 \times 3 + 2 \times 4)/14 = 21/28 = 3/4$ связей, как и при переходе $\text{II} \rightarrow \text{Ic}$, рассмотренном выше. Одна четверть связей перестраивается.

Угол между направлениями $[101]$ и $[10\bar{1}]$, вдоль которых вытянуты цепочки из гексациклов во

льду V, составляет $\sim 72^\circ$. Плоскость (010) , в которой лежат направления распространения цепочек, переходит в одну из плоскостей $\{210\}$ льда Ic (рис. 5в), а направления цепочек из гексациклов во льду Ic становится $\langle 211 \rangle$. В плоскости, например, (210) льда Ic могут находиться только два направления $\langle 211 \rangle$: $[\bar{1}21]$ и $[\bar{1}2\bar{1}]$, угол между которыми равен $\arccos(2/3) \approx 48^\circ$. Таким образом, при переходе угол между направлениями двух систем цепочек изменяется с 72° до 48° .

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕХОДА ЛЬДА IV В ЛЕД Ic

Решающим фактором в предложенных структурных механизмах переходов $\text{II} \rightarrow \text{Ic}$ и $\text{V} \rightarrow \text{Ic}$ является наличие фрагментов льда Ic (бесконечных непрерывных цепочек из смежных гексациклов)

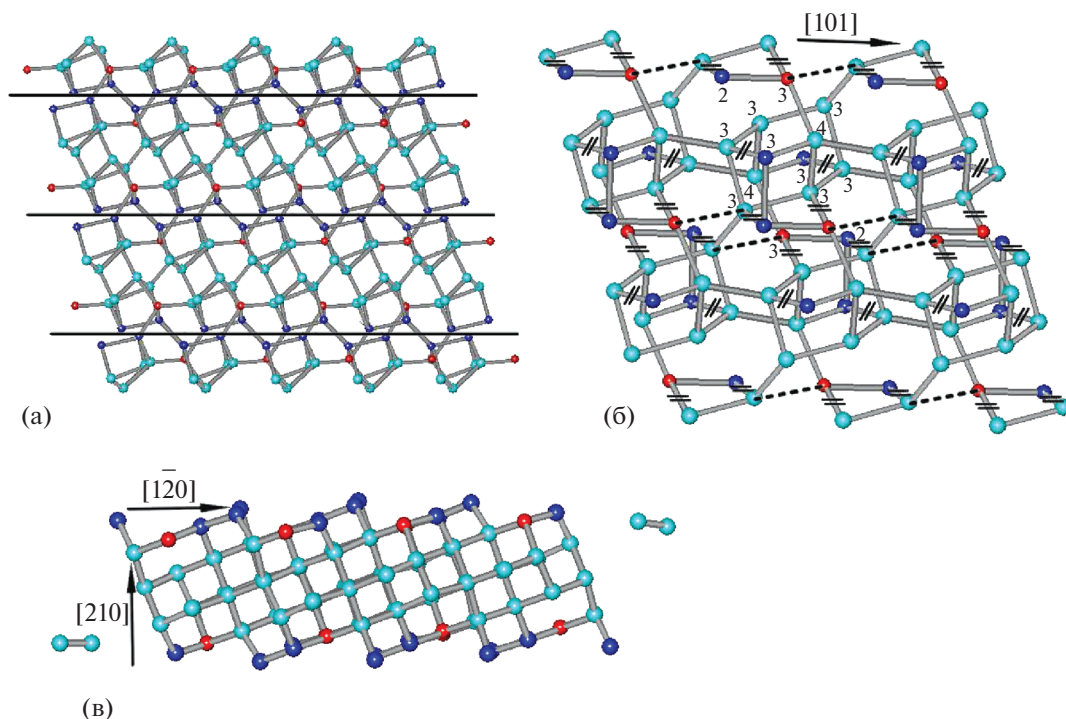


Рис. 5. Переход $V \rightarrow Ic$. Разбиение структуры льда V (вид вдоль $[101]$) на слои, параллельные плоскостям (010) , содержащие смежные области, протяженные вдоль $[101]$ (а). Один такой слой, вид вдоль $[010]$ (б). Двумя линиями перечеркнуты связи, которые надо разорвать, а штриховыми линиями обозначены связи, которые надо образовать, чтобы указанный фрагмент структуры льда V сложился во фрагмент структуры льда Ic с последующим образованием недостающих связей. Полученный фрагмент льда Ic , вид вдоль $[001]$ (в). Голубым цветом обозначены атомы кислорода, образующие водородные связи только внутри слоя, красным и синим – имеющие водородные связи с атомами соседних слоев; атомы водорода не указаны.

в областях, протяженных вдоль направлений $\langle 0001 \rangle$ (оси c) льда II (рис. 2г, 2д) и $\langle 101 \rangle$ льда V (рис. 2з–2й). В аналогичных областях льда IV , протяженных вдоль его направлений $\langle 11\bar{1} \rangle$ (рис. 2е, 2ж), подобные цепочки из смежных гексациклов отсутствуют, так как эти области состоят из одного структурного элемента, но в двух различных ориентациях (рис. 2а, 2б). Поэтому структурный механизм перехода $IV \rightarrow Ic$, видимо, отличается от структурных механизмов переходов $II \rightarrow Ic$ и $V \rightarrow Ic$.

Лед IV состоит из гофрированных поверхностей из искаженных гексациклов (рис. 1в), параллельных $\{111\}$. Они топологически эквивалентны поверхностям из гексациклов во льдах Ic (параллельных $\{111\}$) и Ih (параллельных $\{0001\}$). В [16] описан способ перестройки структуры льда Ic в структуру льда IV с сохранением всех связей внутри таких параллельных гофрированных поверхностей и перестройкой всех связей между ними. Для такой перестройки сначала разрываются все связи между параллельными гофрированными поверхностями из гексациклов, эти поверхности выворачиваются наизнанку (выпуклости становятся впадинами и наоборот), а затем образуются

новые связи между поверхностями. При этом одна четверть из них “протыкает” гексациклы соседних поверхностей и образует связи между несоседними поверхностями, а гексациклы поверхностей, не “проткнутых” такими связями, искажаются, чтобы было возможно образовать связи между соседними гофрированными поверхностями.

Отметим, что если все новые связи будут не с соседними поверхностями, а будут “протыкать” их через гексациклы, то получится структура льдов VII и $VIII$.

По-видимому, переход $IV \rightarrow Ic$ происходит по такому же механизму, но в обратном порядке: сначала рвутся связи между гофрированными поверхностями (в структуре льда IV они самые длинные), затем искаженные гексациклы приобретают правильную форму, поверхности выворачиваются наизнанку и образуются новые связи между ними, соответствующие структуре Ic . При этом в структуре сохраняется $3/4$ связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предположено, что переходы между кристаллическими фазами могут быть ко-

оперативными, когда согласованно изменяются положения атомов структуры и некоторые связи между ними. Это представление оказалось весьма плодотворным для описания возможных структурных механизмов переходов в водных системах.

Ранее были рассмотрены подобные кооперативные структурные механизмы переходов ограниченной области локального порядка в аморфном льду низкой плотности в лед Ic и одномерной стержневой структуры (одномерного кристалла конечной толщины) в стержневой фрагмент льда Ih. Концепция кооперативных структурных механизмов переходов оказалась плодотворной и для описания переходов между трехмерными кристаллическими структурами, что показано в настоящей работе на примере переходов закаленных льдов II, IV и V в метастабильный лед Ic при атмосферном давлении.

Структуры льдов II, IV и V состоят из одного и того же структурного элемента, слегка модифицированного в случае льда V. Из этого элемента образованы области, протяженные вдоль направлений $\langle 0001 \rangle$ (ось c) льда II, $\langle 11\bar{1} \rangle$ льда IV и $\langle 101 \rangle$ льда V. Во льдах II и V эти области содержат бесконечные цепочки из смежных гексациклов, такие же, как и во льду Ic вдоль направлений $\langle 211 \rangle$ этой структуры. Во льду IV в аналогичных областях, протяженных вдоль направлений $\langle 11\bar{1} \rangle$, подобные цепочки из гексациклов отсутствуют.

При реализации построенных модельных кооперативных структурных механизмов в случае перехода $II \rightarrow Ic$ сохраняется одна из трех систем параллельных подсистем бесконечных цепочек из смежных гексациклов, а в случае перехода $V \rightarrow Ic$ сохраняются обе системы бесконечных цепочек из смежных гексациклов. В случае перехода $IV \rightarrow Ic$ сохраняются гофрированные поверхности из гексациклов. Во всех трех случаях при переходе сохраняется $3/4$ всех водородных связей, а $1/4$ связей перестраивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Памяти Н.А. Бульenkова // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 6. С. 917.
2. Бульenkов Н.А. // Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. С. 181.
3. Бульenkов Н.А. // Там же. 2005. Т. 50. № 5. С. 934.
4. Бульenkов Н.А. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. С. 729.
5. Bulienkov N.A., Zheligovskaya E.A. // Struct. Chem. 2017. V. 28. № 1. P. 75.
<https://doi.org/10.1007/s11224-016-0837-3>
6. Zheligovskaya E.A., Bulienkov N.A. // Physics of Wave Phenomena. 2021. V. 29. No. 2. P. 141.
<https://doi.org/10.3103/S1541308X21020163>
7. Бульenkов Н.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1392. (Физическая химия)
8. Желиговская Е.А., Бульenkов Н.А. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1126.
9. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 1. С. 64.
10. del Rosso L., Celli M., Grazzi F. et al. // Nature Materials. 2020. V. 19. P. 663.
<https://doi.org/10.1038/s41563-020-0606-y>
11. Salzmann C.G. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. P. 060901 (1–10).
<https://doi.org/10.1063/1.5085163>
12. Komatsu K., Machida S., Noritake F. et al. // Nature Communications. 2020. V. 11. P. 464 (1–5).
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-14346-5>
13. Желиговская Е.А. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 779.
14. Kamb B. // Sci. 1965. V. 150. P. 205.
<https://doi.org/10.1126/science.150.3693.205>
15. Kamb B. // Acta Cryst. 1964. V. 17. P. 1437.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X64003553>
16. Engelhardt H., Kamb B. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 5887.
<https://doi.org/10.1063/1.442040>
17. Kamb B., Prakash A., Knobler C. // Acta Cryst. 1967. V. 22. P. 706.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67001409>