

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ И ПЕРЕГРЕВА ГИДРАТОВ МЕТАНА

Г.С. Смирнов<sup>1,2</sup>, В.В. Стегайлов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, 141700, Институтский переулок, 9

<sup>2</sup>Объединённый институт высоких температур РАН,  
Москва, 125412, Ижорская, 13/2

### Аннотация

Газовые гидраты – это кристаллические соединения, состоящие из молекул воды (образующих кристаллическую решётку) и газа, заключённых в полостях решётки без образования химической связи. Решётка стабилизируется за счёт взаимодействия Ван-дер-Ваальса между водой и молекулами газа. В работе исследованы плавление и перегрев КС-I структуры гидрата метана методом молекулярной динамики. Проведено сравнение различных потенциалов для описания воды. Исследованы метастабильные состояния перегретой КС-I структуры, рассчитана кинетическая граница устойчивости и кривая плавления.

### ATOMISTIC SIMULATION OF MELTING AND SUPERHEATING OF SI METHANE HYDRATE

G.S. Smirnov<sup>1,2</sup>, V.V. Stegailov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Moscow Institute of Physics and Technology, Russia, Dolgoprudnyy, 141700

<sup>2</sup>Joint Institute for High Temperatures of RAS, Russia, Moscow, 125412

Gas hydrates are crystalline water-based inclusion compounds physically resembling ice. Guest molecules such as CH<sub>4</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> are trapped inside cavities of the hydrogen-bonded water network. Melting and decay of the superheated sI methane structure are studied using molecular dynamics simulation. The melting curve is calculated by the direct coexistence simulations in a wide range of pressures up to 5000 bar for the SPC/E, TIP4P/2005 and TIP4P/Ice water models and the united-atom model for methane. We locate the kinetic stability boundary of the superheated metastable sI structure that is found to be surprisingly high comparing with the predictions based on the classical nucleation theory.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты – это кристаллические соединения молекул воды и газа, напоминающие внешним видом лёд [1–3]. Они встречаются в самых разных местах: в газопроводах, на дне океанов и в районах вечной мерзлоты. Предполагается, что газовые гидраты могут образовываться на кометах и даже на других планетах. Молекулы-гости, например, метан, аргон, углекислый газ, заключены внутри полостей, образованных молекулами воды. Выделяют три основных структуры газовых гидратов: простая кубическая КС-I [4], гранецентрированная кубическая КС-II [5] и гексагональная ГС-III [6]. Наиболее распространённой в природе является структура КС-I [7].

Месторождения природных газовых гидратов были впервые обнаружены в СССР в 60-х годах. При этом они содержат значительное количество углеводородов, особенно метана: 1 объём гидрата может содержать 180 объёмов газа (при нормальных условиях). По некоторым оценкам, запасов углеводородов в них хватит человечеству на несколько тысяч лет. Вместе с тем газовые гидраты, существующие при температурах и давлениях, близких к условиям их разложения, представляют экологическую опасность — в случае смещения теплового равновесия освобождённый метан и

другие газы могут внести значительный вклад в парниковый эффект. Поэтому знание динамических, термодинамических и механических свойств газовых гидратов важно для оценки их поведения при разработке газогидратных месторождений. Предлагаются способы утилизации CO<sub>2</sub> в газогидратной форме, что позволит снизить содержание углекислого газа в атмосфере. Структуры КС-II и ГС-III газовых гидратов рассматривается как средство хранения и транспортировки водорода на большие расстояния.

Важное промышленное значение газовых гидратов требует знания механизмов их образования и разрушения, механических и термодинамических свойств. За последние годы было проведено множество теоретических, экспериментальных и компьютерных исследований газовых гидратов. Молекулярная динамика позволяет исследовать свойства вещества на микроскопическом уровне, поэтому её развитие привело к понижению уровня фундаментальных свойств газовых гидратов. Были исследованы как механические, так и термодинамические свойства газовых гидратов в широком диапазоне температур и давлений для различных газовых гидратов. Достигнуто определённое понимание процессов гидратообразования и теплопроводности. Однако много проблем на сегодняшний день ещё не

решено, в частности, остаётся открытым вопрос описания фазовой диаграммы газовых гидратов.

Вопрос применимости различных моделей воды для описания гидратов метана был рассмотрен ранее в работах разных авторов. Однако они отчасти противоречат друг другу: в работе Конде и Веги [8] сделан вывод, что наилучшее описание фазовой диаграммы гидратов метана достигается при использовании TIP4P/ICE [9] модели воды, а в работе Дженсена и др. [10] сделан вывод, что согласие с экспериментом для этой же модели гораздо хуже.

В работе произведено сравнение различных моделей воды для описания фазовой диаграммы гидратов метана, сделан вывод о возможности перегрева этой структуры.

## 2. КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Численное моделирование выполнено с использованием метода молекулярной динамики, в основе которого лежит численное интегрирование классических уравнений движения Ньютона для системы  $N$  частиц. Свойства системы закладываются в потенциал межатомного взаимодействия. Для задания начального положения атомов использовались кристаллографические данные, начальные координаты атомов водорода выбирались для минимизации дипольного момента и энергии системы.

Для описания межатомного взаимодействия использовался парный потенциал вида

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

Первые два слагаемых представляют собой потенциал Леннарда–Джонса, последнее учитывает распределение заряда в молекулах. Коэффициенты в потенциале выбираются для согласования с экспериментальными данными. Перекрёстное взаимодействие задавалось правилами Лоренца – Бергло:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}; \quad \varepsilon_{ij} = \chi \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2)$$

Классические потенциалы типа Леннарда–Джонса для воды позволяют довольно хорошо описывать различные её свойства, а также описывают фазовую диаграмму льдов в широком диапазоне давлений. Для гидрата метана разработаны потенциалы из первых принципов, а также поляризационные потенциалы, но они требуют значительных вычислительных затрат, при этом точность описания фазовой диаграммы не очень ясна. Поэтому были использованы классические потенциалы TIP4P/ICE [9], TIP4P/2005 [11] и SPC/E [12] для воды и потенциал объединённого атома для метана [13,14]. Такой выбор позволяет значительно упростить вычисления при сохранении неплохой точности.

Вычисления были проведены с использованием пакета программ LAMMPS.

## 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### 3.1. Описание фазовой диаграммы

В первой части работы была исследована граница трёхфазного равновесия (кристалл – жидкость – газ) в гидратах метана. В работе Конде и Веги [8] проводились аналогичные вычисления. Они проводили длительные (до 1 мкс) вычисления молекулярно-динамических траекторий в NPT ансамбле. В начале расчёта в одной половине прямоугольной расчётной ячейке находится кристалл гидрата метана, в другой — его расплав. Рассмотрим процессы, которые могут происходить в такой системе в ходе молекулярно-динамического расчёта. Поскольку точка фазового равновесия заранее неизвестна, в системе наблюдается рост кристалла, либо его плавление. Такой процесс зависит от кинетической энергии всех молекул. Поскольку полная энергия не является постоянной величиной, потенциальная энергия изменяется при фазовом переходе. Уменьшение потенциальной энергии соответствует росту кристалла, а её рост — плавлению. После проведения серии расчётов с различной температурой, но постоянным давлением можно определить равновесную температуру как среднее между наибольшей  $T$ , при которой наблюдается рост кристалла, и наименьшей  $T$ , при которой наблюдается плавление. Главным недостатком этого метода является необходимость проведения большого количества расчётов, что затрудняет проверку зависимости результата от числа частиц. По этой причине в этой работе использовалась другая методика [15, 16].

В качестве начального состояния рассматривалась система, состоящая из  $n \times n \times 2n$  элементарных ячеек. Одна половина расчётной ячейки плавилась, в то время как другая половина оставалась "замороженной". После этого в ходе короткого NPT-расчёта система выводилась в желаемый диапазон температур и давлений. Далее проводился молекулярно-динамический расчёт в NVE-ансамбле, в ходе которого система выходила на равновесие. В зависимости от начальной кинетической энергии возможны два процесса: либо рост кристалла, либо его плавление. Если начальная температура системы слишком высокая (или, наоборот, низкая) кристалл полностью расплавится (или, наоборот, вся жидкость кристаллизуется). Такой процесс не позволит определить точку фазового равновесия, поскольку в процессе расчёта должна образоваться равновесная трёхфазная система кристалл – жидкость – газ. Именно поэтому степени перегрева или переохлаждения не должны быть слишком большими.

В ходе расчёта молекулы метана из-за низкой растворимости в воде собираются в пузырь, поэтому процесс роста кристалла лимитируется диффузией молекул метана на поверхность кристалла. Процесс плавления происходит гораздо быстрее. Достижение равновесия такой системой соответствует прекращению изменения объёма каждой из фаз, а также выходу давления и температуры на постоянное значение. Пример изменения термодинамических величин вдоль типичной траектории приведен на рис. 1.

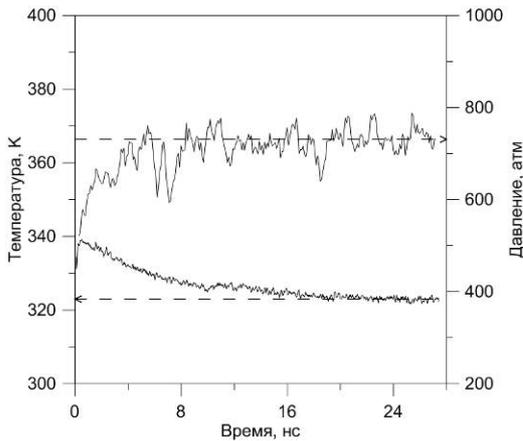


Рис. 1. Зависимость давления и температуры от времени при расчёте фазовой границы

Типичная система в предыдущих работах разных авторов содержала не более 2 элементарных ячеек в каждом направлении. В наших расчётах мы использовали большие расчётные ячейки (5×5×10) для уменьшения флуктуаций давления и температуры. Типичная расчётная ячейка в нашей работе содержала 36500 атомов. Результаты по моделированию фазовой границы представлены на рис. 2.

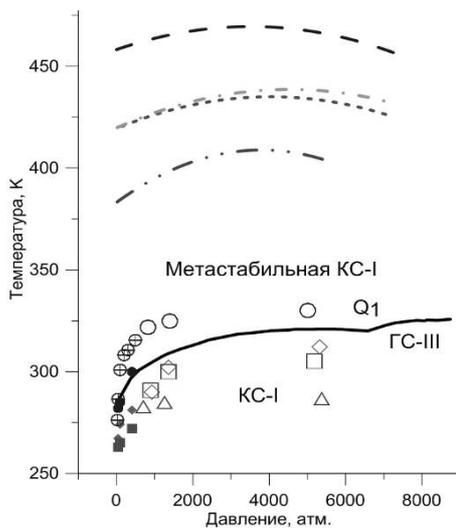


Рис. 2. Фазовая диаграмма гидрата метана. Чёрная сплошная линия – экспериментальная линия плавления.

Закрашенные символы – результат Конде и Веги [8], перечеркнутые – результат из статьи Дженсена и др [10]. Пустые символы – наш результат. Круги соответствуют ТР4Р/ICE модели, квадраты – ТР4Р/2005 при  $\chi=1.07$ , ромбы – при  $\chi=1.00$ , треугольники для SPC/E модели. Пунктирные линии определяют положение кинетической границы устойчивости: верхняя для ТР4Р/ICE модели, нижняя для SPC/E модели, две линии между ними соответствуют ТР4Р/2005 при  $\chi=1.07$  [17] и  $\chi=1.00$

В работе Конде и Веги [8] показано, что модель ТР4Р/ICE даёт наилучшее согласие с экспериментом. Дженсен [10] и др. определили линию плавления для ТР4Р/ICE модели, вычисляя свободную энергию методом Монте-Карло. По их результатам согласие с экспериментом для этой модели воды гораздо хуже. Наши молекулярно-динамические результаты нахо-

дятся в согласии с работой Дженсена и др. Возможно, это связано с тем, что в нашей работе использовалась расчётная ячейка больших размеров. По нашим результатам, ТР4Р/2005 модель воды даёт лучшее согласие с экспериментом, при этом качественную форму кривой плавления все использованные модели воспроизводят довольно хорошо.

### 3.2. Кинетическая граница устойчивости

Известно, что при фазовых переходах первого рода могут образовываться метастабильные состояния. Метастабильные состояния газовых гидратов обсуждались в работах [18,19] Для их описания вводится понятие спинодали, которое соответствует пределу устойчивости гомогенной фазы. Термодинамическим определением спинодали является обнуление производной давления по плотности. Однако термодинамическая спинопаль обычно не может быть достигнута, так как нуклеация вызывает кинетическую нестабильность. Молекулярно-динамическое плавление кристаллов (кремний, медь и др.) показывает, что для бездефектного кристалла возможно состояние сильного перегрева вплоть до потери им механической устойчивости. Иначе, решётка подвергается механическому плавлению и переходит в аморфное состояние.

Кристалл с дефектами перегреть не удаётся, дефекты решётки являются центрами нуклеации новой фазы, и структура испытывает фазовый переход первого рода — термодинамическое плавление. Теоретический предел устойчивости кристалла определяется гомогенной нуклеацией жидкой фазы.

Используя классическую теорию нуклеации, можно оценить энергетический барьер гомогенной нуклеации как работу по образованию критического зародыша

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3[\Delta H_m (T_m - T)/T_m]^2},$$

где  $\gamma$  – поверхностная энергия;  $T_m$  – температура плавления;  $\Delta H_m$  – энтальпия фазового перехода на единицу объёма.

Скорость гомогенной нуклеации растёт экспоненциально как  $J \sim \exp(-\Delta G^*/kT)$ . Значение показателя экспоненты порядка 100 соответствует границе устойчивости. При давлении  $P=1$  бар температура плавления  $T_m = 244$  К. При  $T = T_m + 10$  К отношение барьера нуклеации к средней тепловой энергии  $\Delta G^*/kT \sim 20$ . Такое значение соответствует высокой метастабильности твёрдой фазы, поэтому классическая теория нуклеации предсказывает перегрев структуры КС-I не более 10 К.

Справедливость классической теории нуклеации зависит от реалистичности предположений. А именно, формы критического зародыша, квазиравновесия между зародышем и однородной фазой, возможности использования макроскопических свойств для описания  $\Delta G^*$ . В прямом молекулярно-динамическом моделировании не делается таких предположений, что позволяет сделать правдоподобную оценку кинетической границы устойчивости.

В данной работе было произведено МД моделирование газового гидрата, состоящего из 5×5×5 элементарных ячеек при различных плотностях. Система нагревалась изохорически путём масштабирования скоростей. Соответствующие изохоры для скорости нагрева  $\dot{T} = 1.5 \times 10^{12}$  К/с изображены на рис. 3. Распад гидрата метана соответствует излому на изохоре.

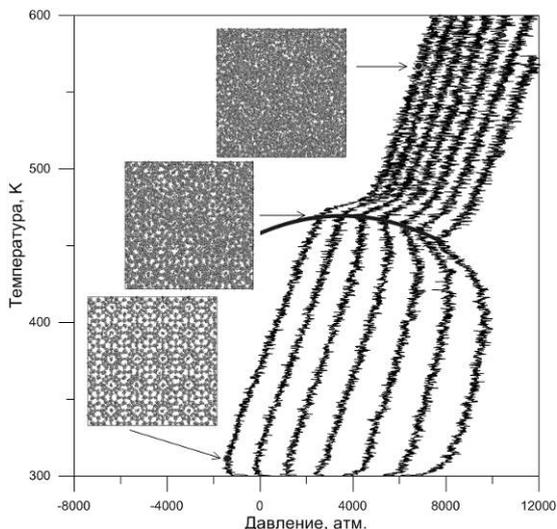


Рис. 3. Набор изохор для TIP4P/ICE модели воды. Толстая сплошная линия соответствует кинетической границе устойчивости. Вставки изображают состояние кристалла в различные моменты времени

Вставки на рис. 3 иллюстрируют процесс распада. Образование зародыша новой фазы можно визуально наблюдать для такой системы.

Полученные границы устойчивости для разных моделей воды и 100% заполнении полостей приведены на рис. 2. Точность определения такой границы можно оценить по положению границы фазового равновесия для этой модели. Поэтому среднее значение между моделью TIP4P/ICE и TIP4P/2005, по-видимому, даёт разумную аппроксимацию положения границы устойчивости. Основной вывод состоит в том, что возможный перегрев структуры I значительно больше, чем это предсказывает классическая теория нуклеации.

В работе [20] показано, что температура распада перегретого кристалла зависит от отношения  $\dot{T}/V$ , где  $V$  объём расчётной ячейки. То есть при уменьшении скорости нагрева на порядок и одновременном увеличении объёма на порядок температура распада не должна измениться. Это означает, что можно достичь меньшего перегрева уменьшением скорости нагрева или увеличением объёма системы, так как вероятность образования новой фазы становится выше. Однако сильная зависимость скорости гомогенной нуклеации  $J$  от температуры сокращает диапазон изменения температуры. Изохоры для различных скоростей нагрева представлены на рис. 4. Уменьшение отношения  $\dot{T}/V$  на 3 порядка соответствует уменьшению температуры распада на величину порядка 15%. Две изохоры для различных степеней нагрева, но практически одинаковых значениях  $\dot{T}/V$  совпадают. Вопрос экстраполяции температуры распада при  $\dot{T}/V \rightarrow 0$  остаётся неясным и

требует дальнейшего изучения, так же как и вопрос нуклеации в больших системах, когда могут образовываться множество центров нуклеации.

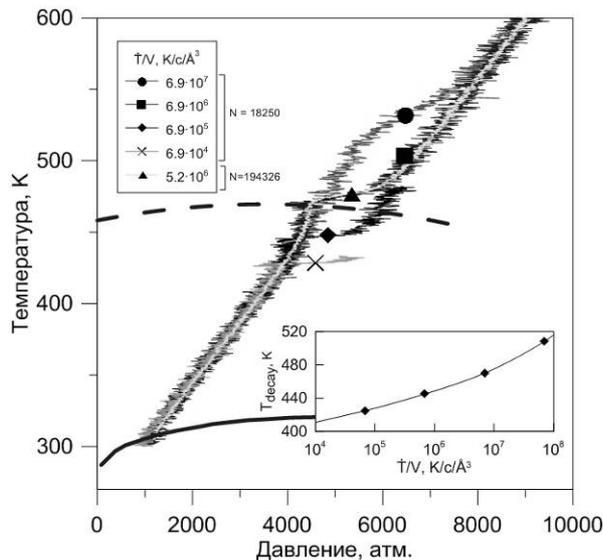


Рис. 4. Набор изохор для различных значений  $\dot{T}/V$  и TIP4P/ICE модели воды. Пунктирная линия соответствует кинетической границе устойчивости, сплошная - экспериментальной линии плавления. На вставке приведена зависимость температуры распада от отношения  $\dot{T}/V$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассчитана кривая плавления КС-I структуры гидрата метана в широком диапазоне давлений. Проведено сравнение применимости потенциалов воды для описания кривой плавления гидратов метана. Определено положение кинетической границы устойчивости. Показано, что степень перегрева значительно выше, чем предсказывает классическая теория нуклеации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-01-12131-офи-м-2011, а также программы РАН №ОЭ-12 (координатор ак. Климов Д.М.).

### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $\Delta G^*$  — энергетический барьер гомогенной нуклеации; Дж
- $\Delta H_m$  — энтальпия фазового перехода на единицу объёма; Дж/м<sup>3</sup>
- $\gamma$  — поверхностная энергия; Дж/м<sup>2</sup>
- $k$  — постоянная Больцмана; Дж/К
- $T$  — температура системы; К
- $T_m$  — температура плавления; К
- $V$  — объём расчётной ячейки; м<sup>3</sup>
- $J$  — скорость гомогенной нуклеации.

Индексы:

$i, j$  — порядковый номера атомов системы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition. CRC Press, 2008.
2. Дядин Ю.А., Гушин А.Л. Газовые гидраты // Соросовский образовательный журнал. 1998. Т. 3. С. 55–64.
3. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Российский Химический Журнал. 2003. Т. XLVII, № 3. С. 5–18.

4. McMullan R.K., Jeffrey G.A. Polyhedral Clathrate Hydrates. IX. Structure of Ethylene Oxide Hydrate // *The Journal of Chemical Physics*. AIP, 1965. Vol. 42, № 8. P. 2725.
5. Mak T.C.W., McMullan R.K. Polyhedral Clathrate Hydrates. X. Structure of the Double Hydrate of Tetrahydrofuran and Hydrogen Sulfide // *The Journal of Chemical Physics*. AIP, 1965. Vol. 42, № 8. P. 2732.
6. Ripmeester J.A. et al. A new clathrate hydrate structure // *Nature*. 1987. Vol. 325, № 6100. Pp. 135–136.
7. Инербаев Т.М. и др. Динамические, термодинамические и механические свойства газовых гидратов структуры I и II // *Российский Химический Журнал*. 2003. Т. XLVII, № 3. С. 19–27.
8. Conde M.M., Vega C. Determining the three-phase coexistence line in methane hydrates using computer simulations. // *The Journal of chemical physics*. 2010. Vol. 133, № 6. P. 064507.
9. Abascal J.L.F. et al. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. // *The Journal of chemical physics*. AIP, 2005. Vol. 122, № 23. P. 234511.
10. Jensen L. et al. Calculation of liquid water-hydrate-methane vapor phase equilibria from molecular simulations. // *The journal of physical chemistry*. B. 2010. Vol. 114, № 17. Pp. 5775–5782.
11. Abascal J.L.F., Vega C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. // *The Journal of chemical physics*. AIP, 2005. Vol. 123, № 23. P. 234505.
12. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. The missing term in effective pair potentials // *The Journal of Physical Chemistry*. 1987. Vol. 91, № 24. Pp. 6269–6271.
13. Guillot B., Guissani Y. A computer simulation study of the temperature dependence of the hydrophobic hydration // *The Journal of Chemical Physics*. AIP, 1993. Vol. 99, № 10. P. 8075.
14. Paschek D. Temperature dependence of the hydrophobic hydration and interaction of simple solutes: an examination of five popular water models. // *The Journal of chemical physics*. AIP, 2004. Vol. 120, № 14. Pp. 6674–6690.
15. Morris J. et al. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases // *Physical Review B*. American Physical Society, 1994. Vol. 49, № 5. Pp. 3109–3115.
16. Starikov S.V., Stegailov V.V. Atomistic simulation of the premelting of iron and aluminum: Implications for high-pressure melting-curve measurements // *Physical Review B*. American Physical Society, 2009. Vol. 80, № 22.
17. Docherty H. et al. A potential model for methane in water describing correctly the solubility of the gas and the properties of the methane hydrate. // *The Journal of chemical physics*. 2006. Vol. 125, № 7. Pp. 074510.
18. Istomin V.A. et al. Self-preservation phenomenon of gas hydrates // *Gas Industry of Russia*. 2006. Vol. 4. P. 16–27.
19. Istomin V.A., Kvon V.G., Durov V.A. Metastable states of gas hydrates // *Gas Industry of Russia*. 2006. Vol. 4. P. 13–16.
20. Norman G.E., Stegailov V.V. Simulation of Ideal Crystal Superheating and Decay // *Molecular Simulation*. 2004. Vol. 30, № 6. Pp. 397–406.