Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 3, с. 144–149

Коллективный эффект трансформации сетки водородных связей на начальном этапе роста гидрата метана

В. Р. Белослудов[+*], *К. В. Гец*[+*1)], *Р. К. Жданов*[+*], *Ю. Ю. Божко*[+*], *Р. В. Белослудов*[×], *Л.-Дж. Чен*[○2)]

[+]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[×]*Institute for Materials Research, Tohoku University, 980-8577 Sendai, Japan*

[○]*Department of Chemical Engineering, National Taiwan University, 10617 Taipei, Taiwan*

Поступила в редакцию 7 декабря 2021 г.
После переработки 11 декабря 2021 г.
Принята к публикации 11 декабря 2021 г.

Используя методы молекулярной динамики, было проведено исследование перестройки динамической сетки водородных связей жидкой воды в кристаллическую сетку водородных связей гидрата метана по ходу его формирования и роста. Для изучения природы нуклеации исследовались временные зависимости степени "кристалличности" ближайшего окружения всех молекул воды, скорость упорядочения сетки водородных связей и связь этих параметров со скоростью роста гидрата метана. Изучено влияние на эти параметры наличия ионов морской соли и гидратной затравки. Были созданы системы с полностью размешанным газом, т.е. с минимальным индукционным временем, и показано, что нуклеация газовых гидратов может проходить одновременно во всем объеме раствора, что в свою очередь позволяет говорить о коллективном эффекте формирования гидратов из жидкого раствора.

DOI: 10.31857/S1234567822030028

Введение. За последние несколько десятилетий проблема доступа к чистой воде стала более актуальной во многих регионах нашей планеты. В настоящее время единственным промышленно применимым решением является опреснение морской воды. Для этого применяется целый набор различных методик, среди которых стоит отдельно выделить опреснение гидратным методом, который очень близок к классическому опреснению замораживанием [1]. Этот метод основан на том, что при формировании кристаллической фазы ионы соли остаются в растворе воды. Однако остаются не до конца решенными проблема разделения гидратной фазы и морской воды после формирования гидрата и проблема медленной кинетикой образования [2].

Газовые гидраты – это соединения включения, которые образуются помещением молекул-гостей, в полости кристаллического каркаса сформированными молекулами воды [3]. Тип образуемого гидрата зависит от газа или смеси газов, участвующих в формировании. Наиболее часто встречающимися структурами гидратов являются: кубическая структура I (КС-I), кубическая структура II (КС-II) и гексагональная структура III (ГС-III).

Ионы солей, которые присутствуют в морской воде, (Na^+, Cl^-, Mg^{2+}, SO_4^{2-} Ca^{2+}, K^+), обычно используются как ингибиторы образования гидратов, а значит, влияют на кинетику их образования. Понимание механизмов гидратообразования, особенно в присутствии различных ингибирующих добавок, является ключевым фактором для разработки простых способов синтеза гидратов. Экспериментальное изучение кинетики крайне затруднено из-за требований к нано- или даже фемто-секундному временному разрешению для непосредственного наблюдения процессов образования гидратов [3]. В то же время методы молекулярной динамики являются наиболее подходящими теоретическими методами для изучения данных процессов, хоть и по-прежнему являются требовательными к вычислительным мощностям [4].

Для понимания процесса формирования гидратов и динамики их роста необходимо понимать механизм нуклеации, который до сих пор является не до конца понятым из-за стохастичности процесса. В настоящее время имеются две основные теории нуклеации: гомогенная нуклеация и гетерогенная нуклеация. В случае гомогенной нуклеации формирование новой фазы происходит непосредственно из исходной

1) e-mail: gets@niic.nsc.ru
2) L.-J. Chen.

фазы после формирования так называемого критического зародыша, после чего происходит рост гидратной фазы. Стоит отметить, что данный процесс является стохастическим по своей натуре. В реальных системах крайне затруднительно наблюдать гомогенную нуклеацию из-за наличия примесей и множества побочных факторов, из-за которых реализуется гетерогенный вариант нуклеации [5]. Гетерогенная нуклеация происходит в присутствии третьей фазы, например, примеси или границы раздела фаз. С энергетической точки зрения гетерогенный путь формирования гидрата более выгоден, нежели формирование из чистой фазы, что значительно увеличивает скорость нуклеации [6]. К сожалению, данный механизм слабо изучен из-за своей сложности [7]. Из-за того что до сих пор нет единого мнения в пользу одной или другой теории, исследования по изучению нуклеации гидратов продолжаются [8–11].

В течение последних десятилетий было проведено множество работ по молекулярно-динамическому моделированию, которые позволили на качественном и количественном уровне изучить начальные стадии образования гидрата под действием высокого избыточного давления или низкой температуры при переохлаждении [12, 13]. Ключевым компонентом этих исследований является расчет параметров порядка [14, 15], которые являются количественной мерой степени упорядоченности в системе и используются для оценки прогресса и механизмов образования гидратов, а также других ключевых свойств. Процессы образования гидратов связаны с упорядочением как молекул гостей, так и молекул воды [16], которые формируют сетку водородных связей. Ее роль важна для понимания процесса образования гидратов, так как сетка водородных связей определяет локальные свойства воды, например, структурные неоднородности [17], макроскопические свойства воды, например, вязкость [18], термодинамические свойства гидратов [19 и библиография в ней] и протонная проводимость [20, 21].

В данной работе мы постарались реализовать гетерогенный путь нуклеации. При этом основной целью было изучить процесс перехода сетки водородных связей жидкой воды в стабильную сетку водородных связей гидрата. Для этого мы использовали методы молекулярного моделирования и набор собственных программ для постобработки и анализа полученных данных. Исследование проводилось в модельных системах "вода + метан" и "вода + метан + ионы соли морской воды", а также "вода + метан + затравка гидрата" и "вода + метан + ионы соли морской воды + затравка гидрата".

Детали вычислений. В данной работе нами была использована комбинация методов молекулярной динамики, реализованной в пакете LAMMPS [22], и набор собственных программ для структурного анализа сетки водородных связей молекул воды.

Моделирование проводилось на наборе систем различного размера и состава. Первая группа систем состояла из 1200 молекул воды и 104 молекул метана, такое количество метана позволяет перевести в гидрат половину молекул воды. При этом были созданы варианты этой системы с ионами соли морской воды Na^+ и Cl^- (из-за очень малой концентрации остальных ионов, содержащихся в морской воде, они не учитывались в модели) с концентрацией 1 пара ионов на 100 молекул воды, а также системы с гидратной затравкой, представляющей большую и малую полости структуры КС-I, соединенные вместе, и без гидратной затравки.

Для описания молекул воды был выбран четырехточечный потенциал TIP4P/Ice [23]. Данный потенциал хорошо подходит для описания фазовых переходов между различными фазами воды. Молекулы метана описывались как сферические незаряженные частицы с потенциалом Ван дер Ваальса [24]. Параметры потенциала для Na^+ и Cl^- были взяты из работ [25, 26].

Начальные структуры были созданы случайным распределением требуемого количества молекул нужного типа, после чего производилась оптимизация структуры, чтобы ликвидировать перекрытие молекул. При наличии гидратной затравки, затравка рассматривалась как твердое тело, т.е. положение молекул друг относительно друга было фиксированным. Давление и температура при моделировании контролировалось термостатом и баростатом Нозе–Гувера [27, 28]. Моделирование систем происходило при давлении 50 и 1000 бар и фиксированной температуре 270 K. Шаг моделирования составил 1 фс.

Молекулярная структура растворов, координаты атомов и молекул, а также взаимная ориентация молекул воды, динамически изменялись во времени. В данной работе сетка водородных связей рассматривается как динамическая [17], т.е. объединяющая флуктуирующие водородные связи между соседними молекулами воды, существование, образование и распад которых в каждый момент времени определяется геометрическими критериями: расстояние кислород-кислород $d_{\text{O-O}} < 3.2$ Å, а угол взаимной ориентации $\alpha_{\text{HO-O}} < 30^\circ$ ([29], число связей с $30^\circ < \alpha_{\text{HO-O}} < 40^\circ$ незначительно). Данный критерий применялся для анализа мгновенных конфигураций и при поиске ма-

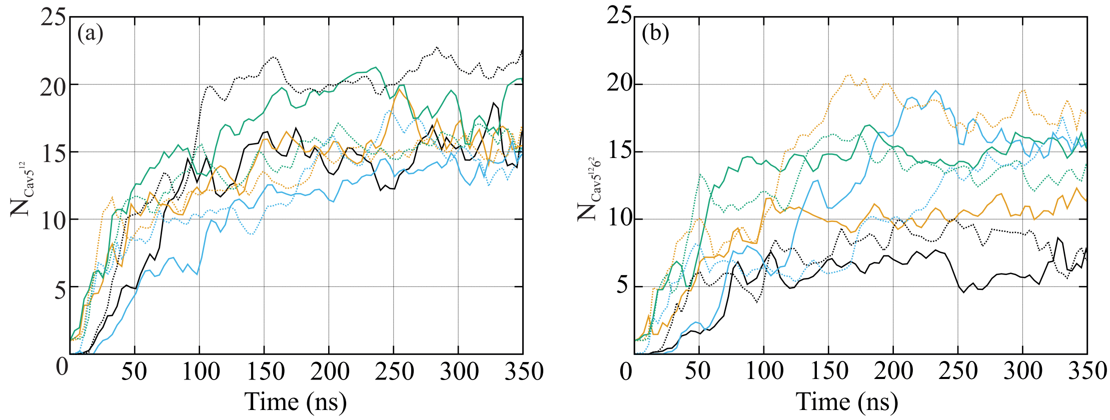

Рис. 1. (Цветной онлайн) Число малых 5^{12} (a) и больших $5^{12}6^2$ (b) полостей, содержащих метан, в зависимости от времени моделирования. Черному цвету соответствуют данные для системы "вода + метан", оранжевому – "вода + + метан + затравка гидрата", голубому – "вода + метан + ионы соли морской воды", зеленому – "вода + метан + ионы соли морской воды + затравка гидрата". Сплошными линиями показаны данные при давлении 50 бар, пунктирными – при 1000 бар

лых и больших полостей гидрата КС-I. Число полостей и средние значения описанных ниже характеристик сетки водородных связей рассчитывались для отдельных молекулярных конфигураций, получаемых каждые 100 пс. Важно, что при анализе сетки водородных связей учитывались только связи, образующиеся между молекулами воды.

Для анализа структуры воды использовались параметры F_3 [14] и F_4 [15]. Параметр F_3 характеризует коэффициент отличия локальной структуры молекулы воды от идеальной тетраэдричности и равен 0 в случае идеального кристалла и ≈ 0.1 для случая жидкой воды и рассчитывается как среднее по всем молекулам воды значение $F_3 = \langle \Sigma_i(|\cos(\alpha)|\cos(\alpha) + + \cos^2(109.47°))^2\rangle$, где α – угол кислород-кислород-кислород между ближайшими молекулами в центре с рассматриваемой молекулой воды, а суммирование ведется по 6 независимым углам, которые образует молекула с четырьмя соседними молекулами, когда выполняется правило льда. Идеальный тетраэдрический угол равен 109.47°. Параметр F_4 отражает среднее значение величины торсионных углов между всеми соседними молекулами воды: $F_4 = \langle\cos(3\varphi)\rangle$, где φ – торсионный угол между ближайшими молекулами. Для гидратов характерным значением F_4 является ≈ 0.7, для жидкой фазы воды ≈ 0 и для льда ≈ -0.3.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1a и b показана динамика изменения числа малых 5^{12} и больших $5^{12}6^2$ полостей, заполненных молекулами метана гидрата КС-I, образующихся в системе соответственно. В системах, не содержащих гидратные затравки, образование малых полостей происходит раньше больших, что можно объяснить их большей энергетической выгодностью, при этом образование больших полостей происходит только в непосредственной близости к малым полостям, так как при их образовании участвуют грани малых полостей. Наличие гидратной затравки упрощает образование больших полотей. Наличие ионов соли не существенно сказывается на скорости роста или количестве полостей. В гидрате структуры КС-I соотношение числа малых полостей к большим составляет 2 к 6, однако в нашем случае это отношение оказывается нарушенным из-за небольшого количества молекул метана в системе. Можно видеть, что число полостей для всех систем выходит на постоянное значение за 150–200 нс.

Благодаря выбранному методу получения начальных структур удалось снизить до незначительных величин индукционное время, которое в других работах по молекулярному моделированию может достигать микросекунд [10]. В данной работе создается конфигурация с достаточным для начала процесса роста гидрата содержанием метана в растворе, что является необходимым условием гидратообразования. По предварительным данным для фреона 14, пропана или изо-бутана, данный эффект способен проявлять себя и в других гидратных системах.

Для анализа пространственной ориентации молекул воды и их относительного расположения были использованы часто используемые параметры F_3 и F_4. Зависимость от времени параметра F_3 приведена на рис. 2a. Из рисунка видно упорядочение структур растворов, о чем свидетельствует снижение значения параметра F_3 со временем. При давлении

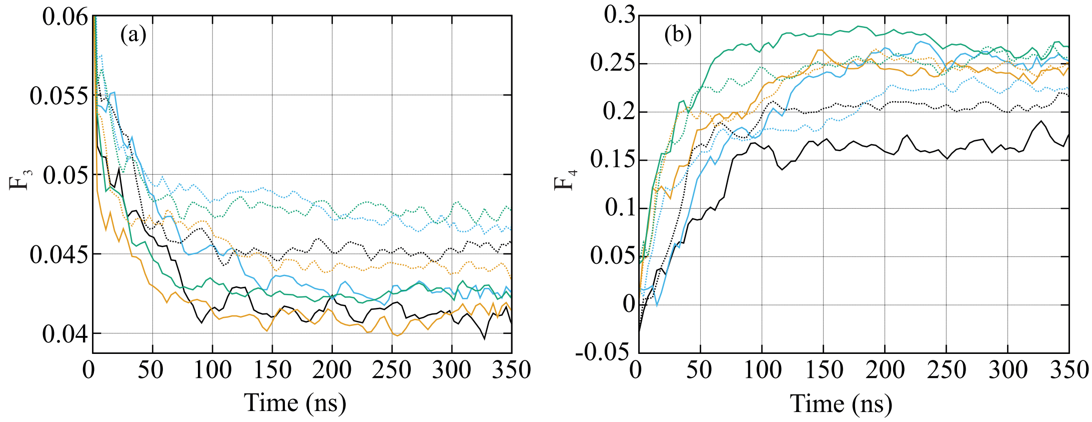

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость параметров F_3 (a) и F_4 (b) от времени моделирования. Черному цвету соответствуют данные для системы "вода + метан", оранжевому – "вода + метан + затравка гидрата", голубому – "вода + + метан + ионы соли морской воды", зеленому – "вода + метан + ионы соли морской воды + затравка гидрата". Сплошными линиями показаны данные при давлении 50 бар, пунктирными – при 1000 бар

50 бар упорядочение по тетраэдрическому окружению молекул воды идет быстрее, чем при 1000 бар, что обусловлено больше подвижностью молекул воды при меньшем давлении. Аналогично можно видеть, что наличие соли в воде приводит к ослаблению тетраэдричности ближнего окружения молекул воды в сетке водородных связей, что подтверждается данными рентгеновского рассеяния и моделирования [30], где наблюдалось снижение числа водородных связей в ближнем порядке в растворе Na^+Cl^- по сравнению с чистой водой. Выход зависимостей на постоянное значение и колебание вокруг этого значения определяется тем, что почти все молекулы метана, изначально присутствовавшие в растворе, переходят в фазу гидрата.

Зависимость от времени параметра F_4 приведена на рис. 2b. Можно видеть, что наличие затравки гидрата приводит к более ярко выраженному межмолекулярному упорядочению, независимо от давления, что свидетельствует о постепенном образовании гидрата. Сравнение систем без затравки "вода + метан" и "вода + метан + ионы морской соли" показывает, что наличие соли делает взаимную ориентацию молекул воды более свойственной гидрату, что объясняется понижением подвижности молекул воды, которые взаимодействуют с ионами Cl^- [30]. Как и для параметра F_3, здесь наблюдается рост гидрата, в который входят почти все молекулы метана, изначально присутствовавшие в растворе. Отличие полученного значения $F_4 \approx 0.2-0.25$ от идеального значения 0.7 для гидрата обусловлено тем, что в гидрат может перейти только половина молекул воды, а также существенным вкладом образующих гидрат молекул воды, которые находятся на поверхности гидрата.

Видно, что параметры F_3 и F_4 выходят на насыщение за ~ 100 нс, что значительно отличается от аналогичного времени для зависимости числа малых и больших полостей гидрата. Это свидетельствует о том, что упорядочение структуры сетки водородных связей предшествует видимому росту самого гидрата. Другими словами, можно сказать, что процесс роста гидрата захватывает куда больший объем системы, чем объем, занимаемый формируемыми полостями.

На рисунке 3 приведено число молекул, параметр F_3 для которых меньше 0.025 (наиболее близких к кристаллическому веществу для водных фаз), нормированное на общее число молекул воды, а также число водородных связей, соединяющих эти молекулы. Рост числа таких молекул свидетельствует об общем упорядочении сетки водородных связей. Видно, что число тетраэдрически упорядоченных молекул выходит на постоянное значение также в течение первых 100 нс, как и для параметров F_3 и F_4. К этому же моменту наблюдается наибольшая связанность водородными связями этих молекул, число которых достигает 40–45 % в системах с затравками и ~ 35 % в системах без завтраки. При этом степень связности в первые 50 нс достаточно низкая, особенно в структурах без затравки, что свидетельствует об делокализации таких молекул и отсутствии одного общего центра нуклеации. Высокая степень связанности показывает, что большинство этих молекул образуют твердую фазу. Таким образом, можно видеть, что гидрат продолжает образовываться, когда сетка водородных связей уже трансформировалась и соответствует твердой фазе. При этом может образовываться "аморфная" струк-

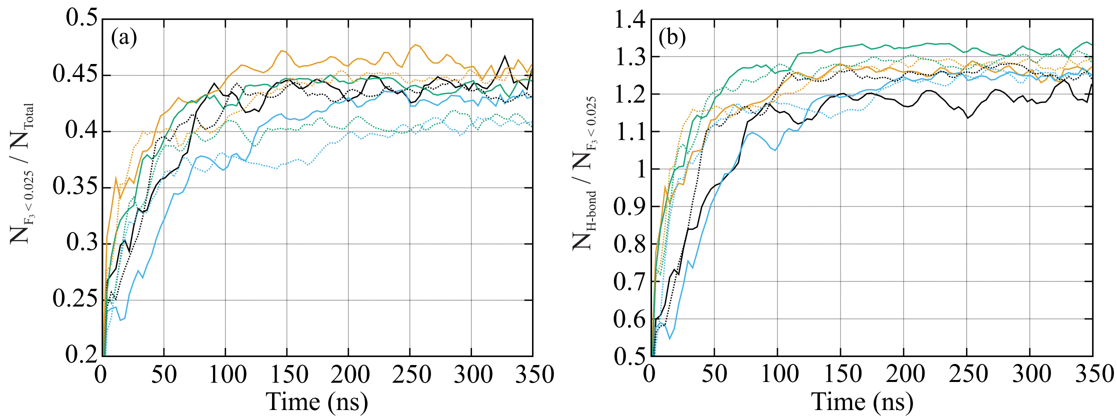

Рис. 3. (Цветной онлайн) Доля молекул, параметр F_3 которых ниже 0.025, от общего числа молекул (a) и нормированного на число молекул с $F_3 < 0.025$ числа водородных связей, связывающих эти молекулы (b) в зависимости от времени. Черному цвету соответствуют данные для системы "вода + метан", оранжевому – "вода + метан + затравка гидрата", голубому – "вода + метан + ионы соли морской воды", зеленому – "вода + метан + ионы соли морской воды + затравка гидрата". Сплошными линиями показаны данные при давлении 50 бар, пунктирными – при 1000 бар

тура гидрата, переходящая со временем в кристаллическую.

Объемный переход сетки водородных связей воды в сетку гидрата в случае равномерного начального распределения газа можно наблюдать в виде формирования малых и больших полостей гидратной структуры по всему модельному объему, а не только в какой-то определенной выделенной области. На рисунке 4 приведена временная зависимость соотношения числа молекул, образующих полости различного типа к числу полостей. Видно, что если на малых временах полости не соединены друг с другом (имеют меньше общих молекул, чем в одной пятиугольной или шестиугольной грани), то со временем они начинают соприкасаться и заполняют собой большую часть объема модельной ячейки, что приводит к снижению соотношения, которое в случае идеального гидрата равно 5.75. При этом в отсутствие затравки в начальные моменты времени чаще образуются большие полости $5^{12}6^2$, которые сформированы 24 молекулами воды, тогда как вокруг затравки начинают с большей скоростью формироваться малые полости, образованные 20 молекулами воды.

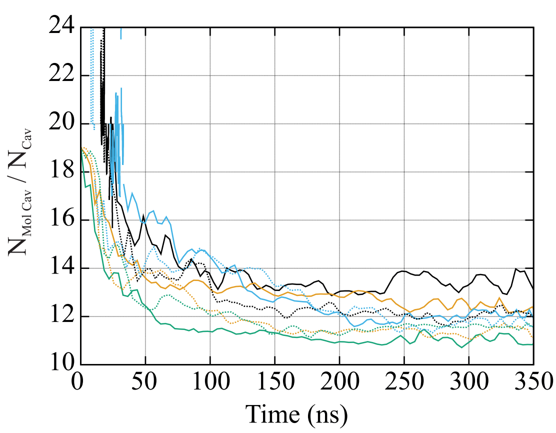

Рис. 4. (Цветной онлайн) Число молекул, образующих полости различного типа, нормированное на число полостей, в зависимости от времени моделирования. Черному цвету соответствуют данные для системы "вода + + метан", оранжевому – "вода + метан + затравка гидрата", голубому – "вода + метан + ионы соли морской воды", зеленому – "вода + метан + ионы соли морской воды + затравка гидрата". Сплошными линиями показаны данные при давлении 50 бар, пунктирными – при 1000 бар

Заключение. В представленной работе были исследованы методом молекулярной динамики системы "вода + метан" и "вода + метан + ионы соли морской воды" при различных давлениях. Было показано, что при создании насыщенного газом раствора можно добиться значительного сокращения индукционного времени и наблюдать быстрый рост гидратной фазы из полученного раствора. При этом рост гидрата происходил во всем объеме сразу без явной локализации центров нуклеации. Более того, было показано, что перестроение сетки водородных связей начинается и заканчивается раньше, чем происходит визуально обнаруживаемое выстраивание молекул воды в кристаллическую структуру гидрата. Наличие затравки способствует более высокой скорости гидратообразования даже в условиях полного "перемешивания" метана в воде. Присутствие ионов морской соли не оказывает существенного влияния на кинетику гидратообразования, но оказывает влияние на геометрию ближнего порядка молекул воды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и МНТ в рамках совместного научного проекта # 21-52-52001 (номер проекта в Тайване MOST 110-2923-E-002-008-MY3). Мы благодарим команду Центра Вычислительного Материаловедения Института Исследования Материалов в Университете Тохоку (проект # 2012SC0504) за постоянную поддержку в проведении расчетов на суперкомпьютере.

---

1. C. Xu, X. Li, K. Yan, X. Ruan, Z. Chen, and Z. Xia, Chinese J. Chem. Eng. **27**(9), 1998 (2019).
2. E. D. Sloan and C. A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Taylor & Francis Group: Boca Raton (2008).
3. D. Bai, Z. Wu, C. Lin, and D. Zhou, Fluid Ph. Equilibria **487**, 76 (2019).
4. S. Liang, K. W. Hall, A. Laaksonen, Z. Zhang, and P. G. Kusalik, Phil. Trans. R. Soc. A **377**, 20180167 (2019).
5. D. Kashchiev and A. Firoozabadi, J. Crystal Growth **243**(3–4), 476 (2002).
6. L. Jensen, K. Thomsen, and N. von Solms, Chem. Eng. Sci. **63**(12), 3069 (2008).
7. P. Warrier, M. N. Khan, V. Srivastava, C. M. Maupin, and C. A. Koh, J. Chem. Phys. **145**(21), 211705 (2016).
8. C. A. Koh, J. L. Savidge, and C. C. Tang, J. Phys. Chem. **100**(16), 6412 (1996).
9. T. Uchida, S. Takeya, L. Wilson, C. A. Tulk, J. A. Ripmeester, J. Nagao, T. Ebinuma, and H. Narita, Can. J. Phys. **81**(1–2), 351 (2003).
10. M. R. Walsh, C. A. Koh, E. D. Sloan, A. K. Sum, and D. T. Wu, Science **326**(5956), 1095 (2009).
11. C. Moon, R. Hawtin, and P. M. Rodger, Faraday Discuss **136**, 367 (2007).
12. M. Khurana, Z. Yin, and P. Linga, ACS Sustain. Chem. Eng. **5**, 11176 (2017).
13. G. C. Sosso, J. Chen, S. J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, and A. Michaelides, Chem. Rev. **116**, 7078?7116 (2016).
14. L. A. Baez and P. Clancy, Ann. N. Y. Acad. Sci. **715**(1), 177 (1994).
15. P. M. Rodger, T. R. Forester, and W. Smith, Fluid Ph. Equilibria **116**(1–2), 326 (1996).
16. P. M. Rodger, Ann. N. Y. Acad. Sci. **912**(1), 474 (2000).
17. V. Belosludov, K. Gets, R. Zhdanov, V. Malinovsky, Y. Bozhko, R. Belosludov, N. Surovtsev, O. Subbotin, and Y. Kawazoe, Sci. Rep. **10**, 7323 (2020).
18. V. K. Malinovsky, R. K. Zhdanov, K. V. Gets, V. R. Belosludov, Y. Y. Bozhko, V. A. Zykova, and N. V. Surovtsev, JETP Lett. **102**(11), 732 (2015).
19. R. K. Zhdanov, V. R. Belosludov, Y. Y. Bozhko, O. S. Subbotin, K. V. Gets, and R. V. Belosludov, JETP Lett. **108**(12), 806 (2018).
20. M. I. Ryzhkin, I. A. Ryzhkin, A. M. Kashin, and V. V. Sinitsyn, JETP Lett. **112**(8), 498 (2020).
21. I. A. Ryzhkin and M. I. Ryzhkin, JETP Lett. **113**(7), 461 (2021).
22. S. Plimpton, J. Comput. Phys. **117**, 1 (1995).
23. J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. Garcia Fernández, and C. Vega, J. Chem. Phys. **122**, 234511 (2005).
24. M. G. Martin and J. I. Siepmann, J. Phys. Chem. B **102**, 2569 (1998).
25. H. Tanaka, J. Chem. Phys. **101**(12), 10833 (1994).
26. R. T. Cygan, J. J. Liang, and A. G. Kalinichev, J. Phys. Chem. B **108**(4), 1255 (2004).
27. S. Nosé, Mol. Phys. **52**, 255 (1984).
28. W. G. Hoover, Phys. Rev. A **31**(3), 1695 (1985).
29. R. Kumar, J. R. Schmidt, and J. L. Skinner, J. Chem. Phys. **126**(20), 05B611 (2007).
30. G. V. Bondarenko, Y. E. Gorbaty, A. V. Okhulkov, and A. G. Kalinichev, J. Phys. Chem. A **110**(11), 4042 (2006).