

Молекулярно-динамические исследования процесса кристаллизации и роста газовых гидратов в сильно переохлажденной двухфазной системе „метан—вода“

© Р.М. Хуснутдинов^{1,2}, Р.Р. Хайруллина¹, М.Б. Юнусов¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

² Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

E-mail: khrm@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 8 ноября 2022 г.

Принята к публикации 12 ноября 2022 г.

Рассматриваются процессы зародышеобразования и роста гидрата метана в сильно переохлажденной двухфазной системе „метан—вода“, полученной при различных протоколах охлаждения. Показано, что при достаточно высоких скоростях охлаждения в системе все еще могут образовываться кристаллические формы гидрата метана. Установлено, что при скорости охлаждения $\gamma = 1.0$ K/ps во всех независимых молекулярно-динамических итерациях наблюдался процесс зародышеобразования и роста газового гидрата, в то время как при скорости охлаждения $\gamma = 10.0$ K/ps в $\sim 26.7\%$ численных экспериментов нуклеационное событие не наблюдалось. Обнаружено, что с увеличением скорости охлаждения системы наблюдается увеличение среднего временного масштаба нуклеации τ_c и уменьшение критического размера зародыша n_c . Показано, что при достаточно глубоком уровне переохлаждения системы на начальном этапе фазового перехода реализуется сценарий гомогенного кристаллического зародышеобразования.

Ключевые слова: молекулярная динамика, кристаллизация, гидрат метана.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54311.522

1. Введение

Выяснение механизмов структурообразования в молекулярных комплексах по типу „хозяин—гость“ представляет одну из важнейших задач физики конденсированного состояния. Примерами таких систем являются природные гидраты — газогидраты [1–4]. Они образованы из молекул газа (молекулы-гости), которые заключены в полости трехмерных решеток из молекул воды — водные клатратные каркасы (каркасы хозяина) [5]. Природные гидраты являются одной из форм существования газа в недрах Земли и считаются перспективными источниками углеводородного газа [6]. Газовые гидраты образуются при низких температурах и высоких давлениях, в природе обнаруживаются в зонах вечной мерзлоты и на дне континентальных шельфов. Интерес к изучению данных соединений вызван перспективой их широкого практического применения в промышленности и энергетике [6,7]. Поскольку плотность газовых гидратов близка к плотности газов в сжиженном состоянии, предполагается их активное использование для транспортировки и хранения газов. Кроме того, способность газовых гидратов в процессе своего роста вытеснять ионы из кристаллической решетки, может использоваться для очистки воды. Гидраты природных газов, в особенности, наиболее распространенный гидрат метана, играют большую роль в нефтегазовой промышленности по двум причинам. Во-первых, по имеющимся оценкам, запасы природного газа

в форме гидрата, в энергетическом эквиваленте намного превышают запасы всех других типов углеводородов. Во-вторых, термобарические условия на стенках газо- и нефтепроводов соответствуют условиям образования гидратов природных газов, которые нарастают на стенках труб, что ведет к снижению их пропускной способности и закупориванию. Природные газовые гидраты также могут рассматриваться как фактор возможного изменения климата, поскольку внезапная диссоциация гидрата метана на дне океана может привести к резкому выбросу метана в атмосферу, что в совокупности с высокой парниковой активностью метана, может внести большой вклад в глобальное потепление [8,9].

Таким образом, выяснение механизмов структурообразования в таких молекулярных комплексах как „хозяин—гость“ остается одной из важных и нерешенных задач физики фазовых переходов и критических явлений. В настоящей работе представлены результаты крупномасштабного молекулярно-динамического исследования процессов кристаллизации и роста газовых гидратов в сильно переохлажденной двухфазной системе „метан—вода“.

2. Детали моделирования

Моделирование процесса кристаллизации и роста гидрата метана в сильно переохлажденной двухфазной

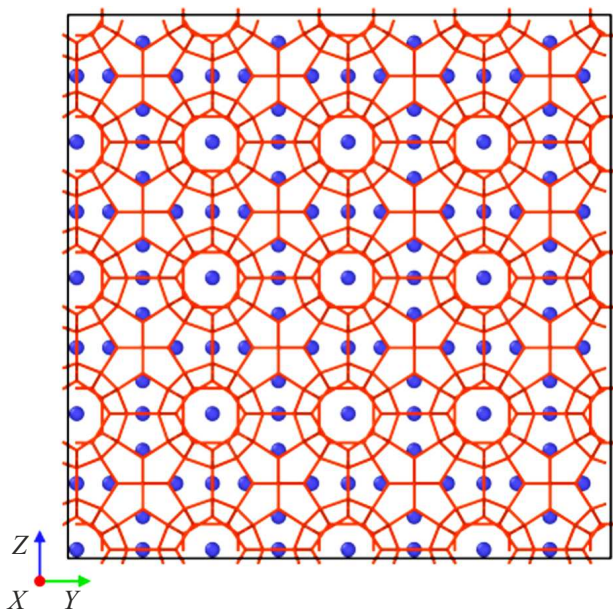


Рис. 1. Топология водородных связей в исходной ячейке моделирования. Связи показаны линиями, шарики — молекулы метана, молекулы воды не отображены.

системе „метан–вода“ выполнялось в программном комплексе LAMMPS [10]. Начальная конфигурация системы представляла собой $64 (4 \times 4 \times 4)$ элементарные ячейки sI-гидрата метана, состоящая из 2944 молекул воды и 512 молекул метана (см. рис. 1). Взаимодействие между молекулами осуществлялось с помощью крупнозернистой модели потенциала межчастичного взаимодействия, которая по сравнению со всеатомными моделями обладает более высокой вычислительной эффективностью [11]. Моделирование выполнялось в NpT-ансамбле с использованием термостата и баростата Нозе–Гувера с параметрами релаксации $\tau_T = 0.1$ и $\tau_p = 1.0$ ps. Интегрирование уравнений движений молекул осуществлялось с помощью алгоритма Верле в скоростной форме с временным шагом 10.0 fs [12]. Периодические граничные условия были наложены во всех трех направлениях.

На первом этапе моделирования производилось плавление кристаллической решетки гидрата метана при температуре $T = 425$ K и давлении $p = 500$ atm до полного исчезновения исходной кристаллической структуры и образования двухфазной жидкой системы „метан–вода“. На втором этапе, выполнено охлаждение полученной системы до температуры $T = 210$ K. Охлаждение системы осуществлялось со скоростями $\gamma = 1.0$ и 10.0 K/ps. На следующем этапе, наблюдался процесс затвердевания данной системы и образования гидрата метана в течение 50 s. Для статистической обработки результатов моделирования при каждой скорости охлаждения выполнено по 30 независимых численных экспериментов.

3. Результаты и обсуждение

Для идентификации клатратных структур был использован метод кластерного анализа CHILL+ [13], основанный на расчете корреляционной функции локальных параметров ориентационного порядка [14,15]:

$$c(i, j) = \frac{q_l(j) \cdot q_l(i)}{|q_l(i)| |q_l(j)|} = \frac{\sum_{m=-l}^l q_{lm}(i) q_{lm}^*(j)}{\left(\sum_{m=-l}^l q_{lm}(j) q_{lm}^*(j) \right)^{1/2} \left(\sum_{m=-l}^l q_{lm}(i) q_{lm}^*(i) \right)^{1/2}}. \quad (1)$$

Здесь $q_l(i)$ есть локальный ориентационный параметр l -го ранга для i -той молекулы воды, представляющий собой вектор с $2l + 1$ комплексными компонентами

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}), \quad (2)$$

где $Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ — есть сферические гармоники, θ_{ij} и φ_{ij} определяют полярный и азимутальный углы соответственно, образованные радиус-вектором \mathbf{r}_{ij} в сферической системе координат.

На рис. 2 представлены результаты кластерного анализа для сильно-переохлажденной двухфазной системы „метан–вода“ при температуре $T = 210$ K и давлении $p = 500$ atm, полученный быстрым охлаждением системы со скоростью $\gamma = 10.0$ K/ps. Фаза гидрата была идентифицирована при помощи алгоритма CHILL+, соответствующие водородные связи обозначены оранжевым цветом. Синими шариками представлены молекулы метана, белыми шариками — молекулы воды, не находящиеся в фазе гидрата.

Из рисунка видно, что при достаточно глубоком переохлаждении в системе образуются кристаллические формы гидрата метана. При этом, процесс зародышеобразования и роста гидрата начинается уже на ранних этапах (порядка нескольких наносекунд). Количественно процесс нуклеации и роста гидрата метана с различными скоростями охлаждения ($\gamma = 1.0$ и 10.0 K/ps) для тридцати независимых молекулярно-динамических итераций изображен в виде набора траекторий роста на рис. 3. Из рисунка видно, что при скорости охлаждения $\gamma = 1.0$ K/ps во всех независимых молекулярно-динамических итерациях наблюдался процесс зародышеобразования и роста газового гидрата, в то время как при скорости охлаждения $\gamma = 10.0$ K/ps в восьми из тридцати ($\approx 26.7\%$) численных экспериментов нуклеационное событие не наблюдалось.

Дальнейшая оценка значений нуклеационных характеристик осуществлялась посредством статистической обработки траекторий роста самого крупного кристаллического зародыша по результатам независимых молекулярно-динамических расчетов — в рамках метода

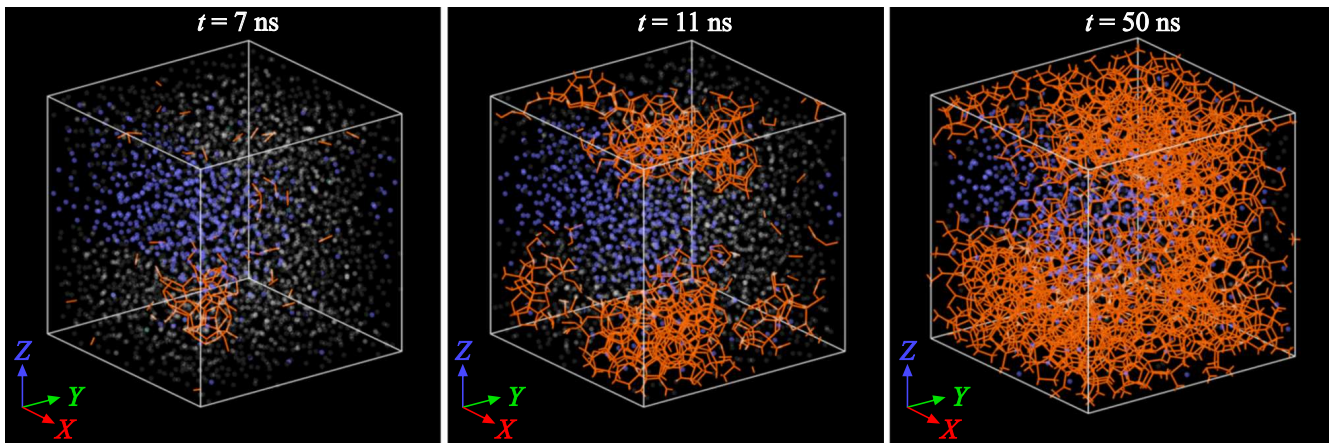


Рис. 2. Зародышеобразование и рост гидрата метана из переохлажденной двухфазной жидкости „метан–вода“ при $T = 210\text{ K}$ и $p = 500\text{ atm}$. Скорость охлаждения системы $\gamma = 10.0\text{ K/ps}$. Фаза гидрата была идентифицирована при помощи алгоритма CHILL+, соответствующие водородные связи обозначены оранжевым цветом. Синие шары представляют молекулы метана, белые шары — молекулы воды, не находящиеся в фазе гидрата.

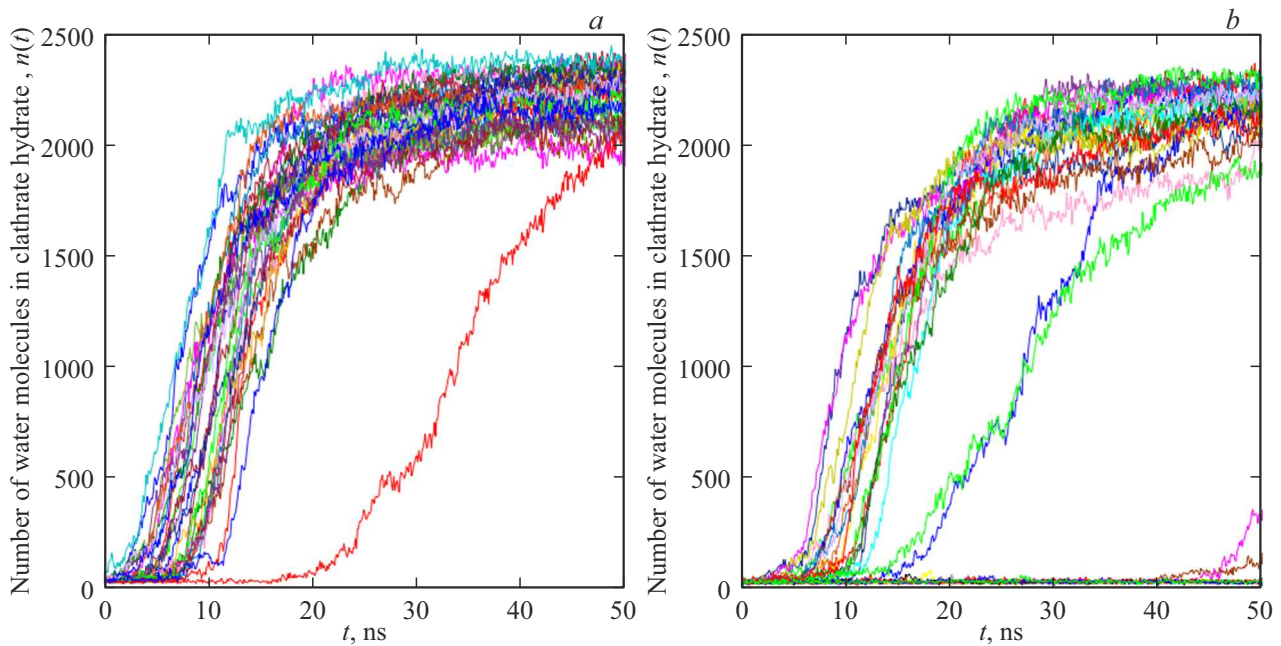


Рис. 3. Зависимости числа молекул воды, образующих структуру гидрата, от времени моделирования при различных скоростях охлаждения: (a) $\gamma = 1.0\text{ K/ps}$ и (b) $\gamma = 10.0\text{ K/ps}$.

среднего времени первого появления (MFPT от англ. Mean First Passage Time) [16]. Так, для каждого независимого численного эксперимента определялась временная зависимость размера самого крупного кристаллического зародыша $n_\alpha(t)$, где $\alpha = 1, 2, \dots, 30$ — есть порядковый номер итерации. Из набора траекторий определялось среднее время первого появления зародыша с размером n .

$$\bar{\tau}(n) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \tau_\alpha(n), \quad \text{где } N = 30. \quad (3)$$

Положение точки перегиба кривой определяет критический размер n_c и среднее время τ_c , необходимое для достижения зародышем критического размера.

На рис. 4 представлены схематичные изображения MFPT-кривых, которые были получены из результатов молекулярно-динамических расчетов. На рис. 4, a показаны траектории роста зародыша $n(t)$, полученные в результате четырех независимых молекулярно-динамических итераций. Например, в случае рассмотрения первого самого крупного зародыша положение точки перегиба кривой $\tau_1(n)$ (см. рис. 4, b) определяет

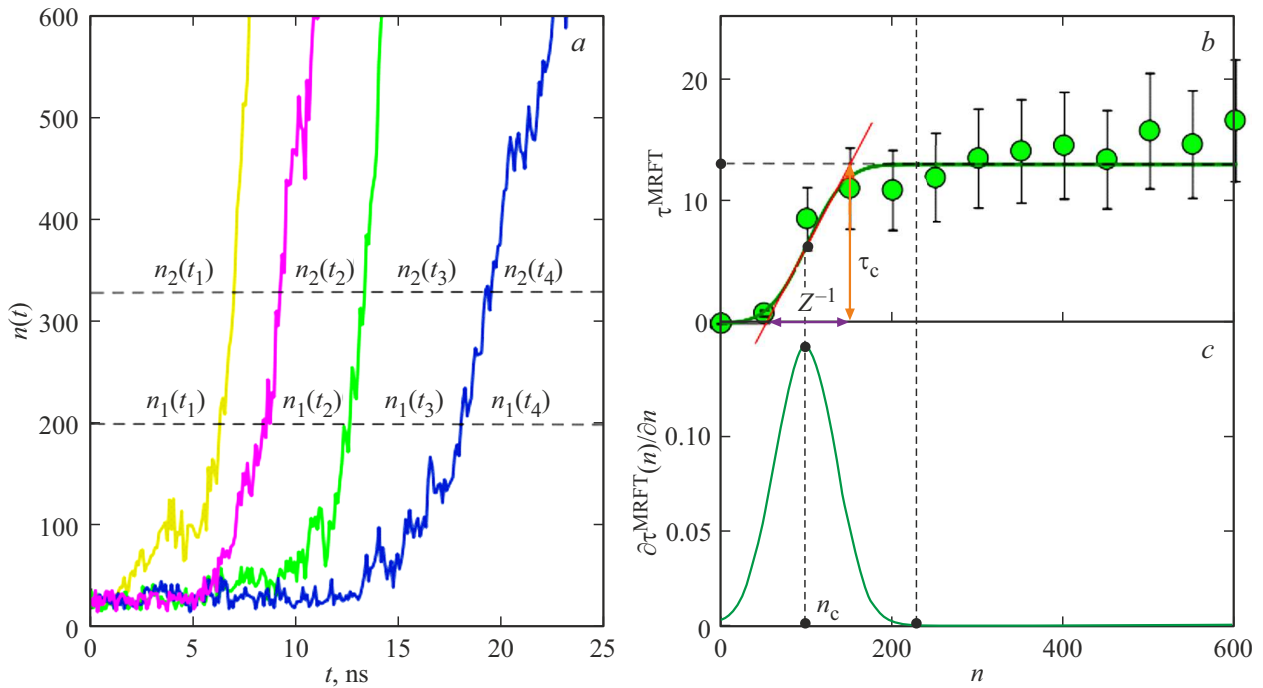


Рис. 4. *a* — схематичные изображения траекторий роста зародыша $n(t)$, полученные в результате четырех независимых численных экспериментов. *b* — MFPT-кривая, полученная из усредненных инвертированных кривых $n(t)$. *c* — первая производная от MFPT-кривой: $\partial\tau_1(n)/\partial n$, где максимум определяет критический размер $n = n_c$. Средний временной масштаб нуклеации оценивается как $\tau_c = (J \cdot V)^{-1}$.

критический размер n_c со средним временем ожидания $\tau_1 = \tau_1(n_c)$, который соответствует максимуму в производной $\partial\tau_1(n)/\partial n$ (см. рис. 4, *c*). Средний временной масштаб нуклеации τ_c определяется как точка на временной оси, соответствующая положению первого минимума в кривой $\partial\tau_1(n)/\partial n$.

Скорость стационарной нуклеации определяется как

$$J = \frac{1}{\tau_c V}, \tag{4}$$

где V есть объем системы. Численное значение параметра Зельдовича Z можно оценить через выражение

$$Z = J \cdot V \left. \frac{d\tau_1(n)}{dn} \right|_{n=n_c}, \tag{5}$$

при известном значении J .

Определение параметров нуклеационного процесса осуществлялась путем подгонки результатов моделирования для MFPT-кривых уравнением вида [17]:

$$\tau(n) = \frac{\tau_c}{2} \{1 + \text{erf}[c(n - n_c)]\}, \tag{6}$$

где c есть масштабированный фактор Зельдовича [18,19], который определяет кривизну потенциального барьера в его вершине.

На рис. 5 представлены MFPT-кривые, полученные из усредненных инвертированных кривых $n(t)$ при двух различных скоростях охлаждения $\gamma = 1.0$ и $\gamma = 10.0$ K/ps:

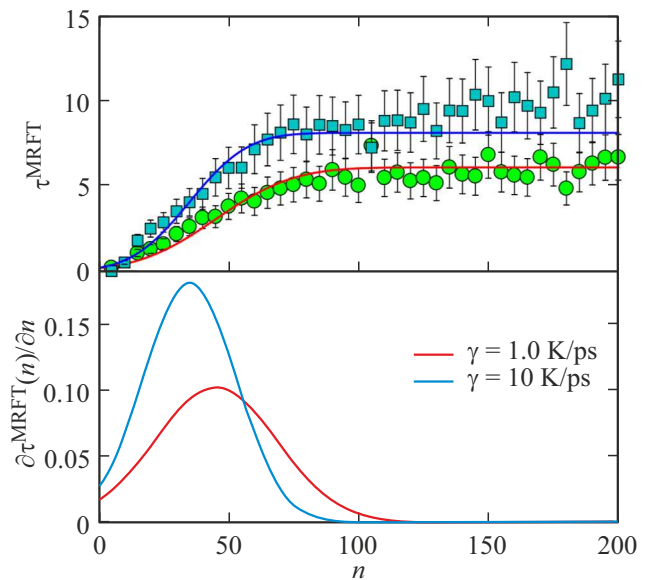


Рис. 5. Графики MFPT-кривой (верхняя колонка) и ее первой производной (нижняя колонка), рассчитанные при двух скоростях охлаждения системы: $\gamma = 1.0$ K/ps (кружочки) и $\gamma = 10.0$ K/ps (квадраты).

маркеры обозначают результаты моделирования молекулярной динамики; сплошные линии — результаты подгонки уравнения (6). Из рисунка видно, что с увеличением скорости охлаждения системы наблюдается

Параметры уравнения (6) и характеристики нуклеационного процесса

| Скорость охлаждения системы γ , К/ps | Критический размер зародыша n_c | Средний временной масштаб нуклеации τ_c , ns | Масштабный фактор Зельдовича, c | Скорость стационарной нуклеации J_c , ($\text{\AA}^{-3} \cdot \text{ns}^{-1}$) | Фактор Зельдовича, Z |
|---------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 1.0 | 45 ± 1 | 6 ± 0.1 | 0.03 | $4.061 \cdot 10^{-5}$ | 0.0169 |
| 10.0 | 35 ± 2 | 8 ± 0.12 | 0.04 | $3.045 \cdot 10^{-5}$ | 0.0226 |

ся увеличение среднего временного масштаба нуклеации τ_c и уменьшение критического размера зародыша n_c (см. нижнюю колонку). Параметры уравнения (6) и рассчитанные характеристики нуклеационного процесса представлены в таблице.

4. Заключение

В настоящей работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования процесса гидратообразования в сильнопереохлажденной двухфазной системе „метан–вода“. Результаты моделирования демонстрируют, что при достаточно высоких скоростях охлаждения в системе все еще могут образовываться кристаллические формы гидрата метана. Показано, что на начальном этапе фазового перехода реализуется сценарий гомогенного кристаллического зародышеобразования. Установлено, что с увеличением скорости охлаждения системы наблюдается увеличение среднего временного масштаба нуклеации τ_c и уменьшение критического размера зародыша n_c .

Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 22-22-00508). Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова и на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.K. Michalis, J. Costandy, I.N. Tsimpanogiannis, A.K. Stubos, I.G. Economou. *J. Chem. Phys.* **142**, 044501 (2015).
- [2] N.N. Nguyen, M. Galib, A.V. Nguyen. *Energy Fuels* **34**, 6751 (2020).
- [3] М.Б. Юнусов, Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин. *ФТТ* **63**, 308 (2021).
- [4] M.V. Yunusov, R.M. Khusnutdinoff. *J. Phys. Conf. Ser.* **2270**, 012052 (2022).

- [5] М.Б. Юнусов, Р.М. Хуснутдинов. *Уч. зап. физ. фак-та Моск. ун-та* **4**, 2240702 (2022).
- [6] O. Gaidukova, S. Misyura, P. Strizhak. *Energies* **15**, 1799 (2022).
- [7] А.А. Сизова, В.В. Сизов, Е.Н. Бродская. *Коллоид. журн.* **82**, 223 (2020).
- [8] Y.-S. Yu, X. Zhang, J.-W. Liu, Y. Lee, X.-S. Li. *Energy Environ. Sci.* **14**, 5611 (2021).
- [9] A. Abbasi, F.M. Hashim. *Petrol. Sci. Tech.* **40**, 2382 (2022).
- [10] L.C. Jacobson, V. Molinero. *J. Phys. Chem. B* **114**, 7302 (2010).
- [11] S. Plimpton. *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [12] L. Verlet. *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [13] A.H. Nguyen, V. Molinero. *J. Phys. Chem. B* **119**, 9369 (2015).
- [14] P.R. ten Wolde, M.J. Ruiz-Montero, D. Frenkel. *J. Chem. Phys.* **104**, 9932 (1996).
- [15] P.J. Steinhardt, D.R. Nelson, M. Ronchetti. *Phys. Rev. B* **28**, 784 (1983).
- [16] A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 11340 (2017).
- [17] J. Wedekind, R. Strey, D. Reguera. *J. Chem. Phys.* **126**, 134103 (2007).
- [18] J.B. Zeldovich. *Acta Physicochim. URSS* **18**, 1 (1943).
- [19] В.Г. Байдаков, А.О. Типеев. *ФТТ* **60**, 1803 (2018).

Редактор К.В. Емцев