

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1 Гидрат метана	6
1.1 Историческая справка	6
1.2 Кристаллическая структура	7
1.3 Образование гидратов	10
Глава 2 Молекулярно-динамический подход к изучению гидрата метана	13
2.1 Метод классической молекулярной динамики	13
2.2 Скоростной алгоритм Верле интегрирования уравнений движения	15
2.3 Ячейка моделирования. Периодические граничные условия . .	16
2.4 Статистические ансамбли. Термостаты и баростаты	17
2.5 Радиус обрезания. Список Верле	18
2.6 Модельные потенциалы взаимодействия для описания гидрата метана	19
2.7 Модель TIP4P/Ice	19
2.8 Модель OPLS-UA	21
2.9 Правила Лоренца-Бертло	22
2.10 Крупнозернистая модель гидрата метана	23
2.11 Идентификация структуры гидратов. Алгоритм CHILL+	24
Глава 3 Молекулярно-динамическое моделирование процессов роста и диссоциации гидрата метана	27
3.1 Затвердевание переохлажденной двухфазной системы метан-вода	27
3.2 Диссоциация гидрата метана в рамках модели TIP4P	37

Заключение	43
Список Литературы	44
Приложение А	49

ВВЕДЕНИЕ

В настоящий момент большое внимание исследователей привлекает изучение свойств газовых гидратов. Газовые гидраты представляют собой пример молекулярного комплекса «хозяин-гость». Структура газовых гидратов представляет кристаллическую решетку, образованную молекулами воды, в полостях которой помещены молекулы газов. Молекулы воды в этом случае принято называть «хозяевами», а молекулы газа-включения — «гостями». Соединения включения, имеющие подобную структуру, также принято называть клатратами. Таким образом, газовые гидраты в литературе нередко именуются краткими гидратами. Газовые гидраты являются твердыми растворами и по структуре схожи с обычным водным льдом за тем исключением, что молекулы-гости газа обеспечивают стабильность характерной именно для газовых гидратов кристаллической решетки, составленной из пяти- и шестиугольников, объединенных в множество многогранников, соприкасающихся гранями. Такая конфигурация из молекул воды, лежащих в вершинах упомянутых многогранников распадается в отсутствии молекул-«гостей». Понимание механизмов образования подобных структур представляет важную задачу в физике конденсированного состояния.

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. Так, предлагается использовать газовые гидраты для транспортировки и хранения газов, поскольку их плотность в составе гидратов близка к плотности газов в сжиженном состоянии. Кроме того, способность газовых гидратов в процессе своего роста вытеснять ионы из кристаллической решетки, может использоваться для очистки воды.

Гидрат метана, являющийся наиболее распространенной формой суще-

ствования клатратных гидратов природных газов, имеет большое значения для энергетической и нефтегазовой промышленностей по двум причинам. Связано это с тем, что запасы природного газа в форме гидрата, в энергетическом эквиваленте как минимум вдвое превышают запасы энергии во всех других типах углеводородного сырья, однако еще не вполне развиты методы их извлечения. Во-вторых, давление и температура внутри труб газо- и нефтепроводов соответствуют условиям, при которых возможно возникновение гидратов, которые нарастают на стенках труб, что приводит к снижению их пропускной способности и закупориванию, соответственно неся с собой экономические потери и угрозу техногенной катастрофы.

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 вкупе с высокой парниковой активностью метана, может внести большой вклад в глобальное потепление. Учитывая вышесказанное, является важным понимание процессов роста и диссоциации гидратов и условий, что может помочь в создании ингибиторов роста гидрата метана, и в разработке методов его извлечения. Метод классической молекулярной динамики хорошо применим для исследования процессов нуклеации, поскольку этот процесс имеет пространственные и временные масштабы порядка нанометров и сотен наносекунд, характерные для упомянутого метода, в то время как существующие экспериментальные наблюдения зародышеобразования затруднены, чем и объясняется его популярность в данной области.

Цели работы:

1. Исследование структурных характеристик гидрата метана, образующегося из жидкой переохлажденной двухфазной системы метан-вода;
2. Исследование особенностей процесса диссоциации гидрата метана, подвергнутого нагреву с постоянной скоростью.

Глава 1 посвящена проблематике исследования газовых гидратов. В главе 2 произведен обзор метода классической молекулярной динамики, используемых моделей гидрата метана и алгоритма идентификации структуры. В главе 3 нами представлены результаты молекулярно-динамического моде-

лирования системы метан-вода с использованием крупнозернистой модели, подвергнутой охлаждению с различными скоростями охлаждения, в область фазовой диаграммы, соответствующей возникновению гидрата метана. Также в этой главе приведены результаты моделирования диссоциации гидрата метана при нагревании образца под высоким давлением в рамках всеатомной модели.

ГЛАВА 1. ГИДРАТ МЕТАНА

1.1. Историческая справка

Газовые гидраты впервые были открыты в 1811 году британским химиком Дэвидом Гемфри, который обнаружил [1], что водный раствор хлора кристаллизуется более охотно, чем обычная вода и чистый хлор, который не претерпевает никаких изменений при охлаждении до температуры -40°. В течение 125 лет с момента данного открытия исследователи в основном занимались поиском как можно большего числа соединений, способных образовывать гидраты, а также описанием их состава и физических свойств. Так, в 1823 году Фарадей предположил химический состав гидрата [2]: $\text{Cl} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, что было экспериментально подтверждено Розебомом [3] в 1884 г. В 1888 году Виллард[4] получил гидраты метана, этана и пропана, а также выдвинул гипотезу, что гидраты являются кристаллами. В 1902 году Форкран [5] определил равновесные температуры при атмосферном давлении для 15 различных гидратов.

В 1934 году Хаммершмидт [6] обнаружил, что природные газы и вода, в небольшом количестве содержащаяся в объеме газопроводов, образуют гидраты, впоследствии закупоривая их. В связи с этим обстоятельством тематика изучения газовых гидратов стала заметно интереснее и с практической точки зрения, были начаты исследования их термодинамических и кинетических свойств. Так, вскоре был введен строгий контроль за содержанием H_2O в трубопроводах, а в 1930-1950 годах ученые вели поиск различных ингибиторов, подавляющих рост гидратов, таких как соли хлора, метанол и моноэтиленгликоль.

Штакельберг и Мюллер[7,8], а также Клауссен [9] в экспериментах по рентгеновской дифракции идентифицировали кристаллическую структуру различных газовых гидратов и выделили два её типа: *sI* и *sII*. В 1987 г. группой

Рипмистра [10] была обнаружена гексагональная структура гидрата *sH*. Данные типы структур являются наиболее распространенными кристаллическими модификациями газовых гидратов. Сообщалось так же о существовании гораздо реже встречающихся фазах, возникающих сверхвысоких давлениях порядка 1 ГПа, например, *Дядиным* [11].

В 1959 году Ван-дер-Ваальс и Платтье разработали [12] феноменологическую статистическую модель для оценки термодинамических свойств газовых гидратов, которая является наиболее популярной и в настоящее время. Данная модель позволяет предсказывать макроскопические характеристики, такие как температура и давление на основе межмолекулярных потенциалов взаимодействия. Достоинством теории Ван-дер-Ваальса-Платтье помимо точности предсказаний является возможность расчета свойств гидратов смесей газов, основываясь на характеристиках чистых газов гидратообразователей.

В 1965 году были найдены природные залежи гидратов природных газов на мессояхском газовом месторождении, после чего было обнаружено множество других залежей гидратов на дне океана и в зонах вечной мерзлоты. Возникло понимание, что газовые гидраты могут быть потенциальным источником углеводородной энергии в будущем.

В 1997 году было обнаружено [13], что полости гидратов могут содержать не обязательно одну, а целых две молекулы-гостя, что было продемонстрировано примере *sII* гидрата, который в своей большей полости содержал 2 молекулы азота.

1.2. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура клатратных гидратов природных газов в основном представлена в трех наиболее распространенных формах: *sI*, *sII* и *sH*. Перед тем как обсудить конкретное строение указанных структур, необходимо отметить присущие им общие черты.

Молекулы воды, связанные водородными связями, образуют так называемые «полости» — пространственные области в форме многогранников, грани которых представляют собой четырехугольники, пятиугольники и шестиугольники. Молекулы воды при этом находятся в вершинах указанных

многогранников, а водородные связи направлены вдоль их рёбер. Различные полости соединяются друг с другом, разделяя грани между собой. Получившийся «ажурный» каркас носит название решетки-«хозяина» Молекулы газов-включений располагаются внутри полостей и называются «гостями». Упомянутые многогранники могут содержать различное число многоугольников в зависимости от типа кристаллической решетки. Обознать их принято используя запись типа n^m , где m – количество многоугольников, составленных из n вершин. В этом случае, например, запись $5^{12}6^4$ будет соответствовать многограннику, построенному из 12 пятиугольников и 4 шестиугольников.

Кристаллическая структура sI представлена полостями 5^{12} и $5^{12}6^2$, структура sII полостями 5^12 и $5^{12}6^4$, а sH – полостями 5^{12} , $5^{12}6^8$ и $4^35^66^3$. Элементарные ячейки данных кристаллических структур приведены на рис. 1.1. На каждую элементарную ячейку приходится соответственно 46, 136 и 34 молекулы воды.

Существование нескольких структур объясняется тем фактом, что газовые гидраты образуются молекулами-гостями с различными размерами. Так, sI -гидраты образованы молекулами с диаметром от 4,2 до 6 Å. Примерами являются газы CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , H_2S . Молекулы размером меньше 4,2 Å, такие как водород, азот, криpton, кислород, аргон, а так же молекулы, например, изобутана или пропана диаметром 6-7 Å, формируют sII -гидраты. Наконец, наиболее крупные молекулы размером 7-9 Å, в совокупности с молекулами меньшего размера, образуют sH -гидраты.

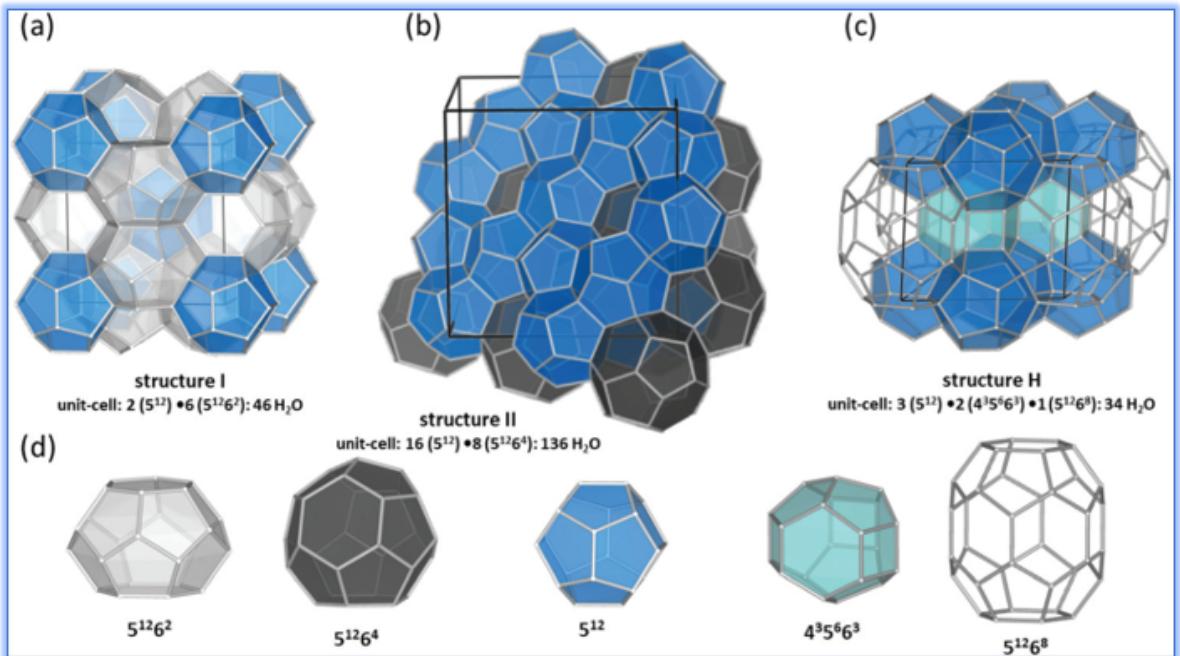


Рис. 1.1: Кристаллическая структура трех наиболее распространенных типов гидратов, а также 5 различных полостей, образующих их. Источник изображения: статья [14].

Газовые гидраты состоят из воды на 85% и по этой причине их часто сравнивают с обычным льдом. Однако в отличие от кристаллической решетки льда, характерная для гидратов структура не может существовать в отсутствие молекул-гостей. Кроме того, гидраты отличаются большей механической прочностью по сравнению со льдом[15], обладают меньшей теплопроводностью[16] и большей теплоемкостью[17] по сравнению с гексагональным льдом.

Важно отметить, что газовые гидраты являются нестехиометрическими соединениями и идеальных кристаллов газовых гидратов не существует, поскольку молекулы воды всегда присутствуют в большем количестве чем молекулы газов. Поэтому еще одной характеристикой гидратов является число заполнения полостей. Идеальное стехиометрическое отношение для структуры *sI* составляет 1 : 5^{3/4}, *sII* и *sH* – 1 : 5^{2/3} [18].

1.3. Образование гидратов

Процесс формирования гидратов принято разделять на стадию нуклеации и стадию устойчивого роста кристаллической фазы. Образование газовых гидратов из растворенных в воде газов возможно только в условиях низких температур и высоких давлений. В случае неполярных молекул-гостей, например, метана причина этого заключается в том, что CH_4 является гидрофобной молекулой и имеет низкую величину растворимости в воде порядка $10^{-3} - 10^{-5}$ мольных долей при обычных условиях. Однако при понижении температуры до отрицательных величин и увеличения давления до десятков МПа, растворимость CH_4 увеличивается на два порядка.

При исследовании клатратных гидратов под нуклеацией обычно подразумевают явление гомогенной нуклеации, которое представляет собой возникновение в исходной фазе чистого, то есть без наличия примесных молекул или атомов, вещества зародыша новой кристаллической или аморфной фазы, который может состоять из десятков или тысяч частиц. В объеме переохлажденной жидкости вследствие флюктуаций периодически образуются и распадаются кластеры (зародыши) из молекул воды, выстраивающихся вокруг растворенного метана.

Зародышеобразование является стохастическим явлением: с некоторой вероятностью зародыш может достичь некоторого критического размера r , после чего происходит устойчивый рост новой твердой фазы. Существование критического размера можно объяснить если обратить внимание на величину избытка свободной энергии Гиббса ΔG , который равен сумме поверхностной и объемной частей свободных энергий зародыша:

$$\Delta G = \Delta G_{surf} + \Delta G_{vol} = 4\pi r^2 \sigma + \frac{3}{4}\pi r^3 \Delta g_{vol}. \quad (1.1)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение на границе раздела зародыша новой фазы и раствора, Δg_{vol} изменение свободной энергии в пересчете на единицу объема. Как видно из рисунка 1.2 ΔG имеет максимум, соответствующий критическому значению радиуса, который равен

$$r_{crit} = -2\sigma/\Delta g_{vol}. \quad (1.2)$$

Соотношение 1.2 можно получить, взяв производную 1.1 по радиусу зародыша и приравняв её нулю. Соответствующий максимум избытка свободной энергии имеет вид

$$\Delta G_{crit} = 4\pi\sigma r_{crit}^2/3. \quad (1.3)$$

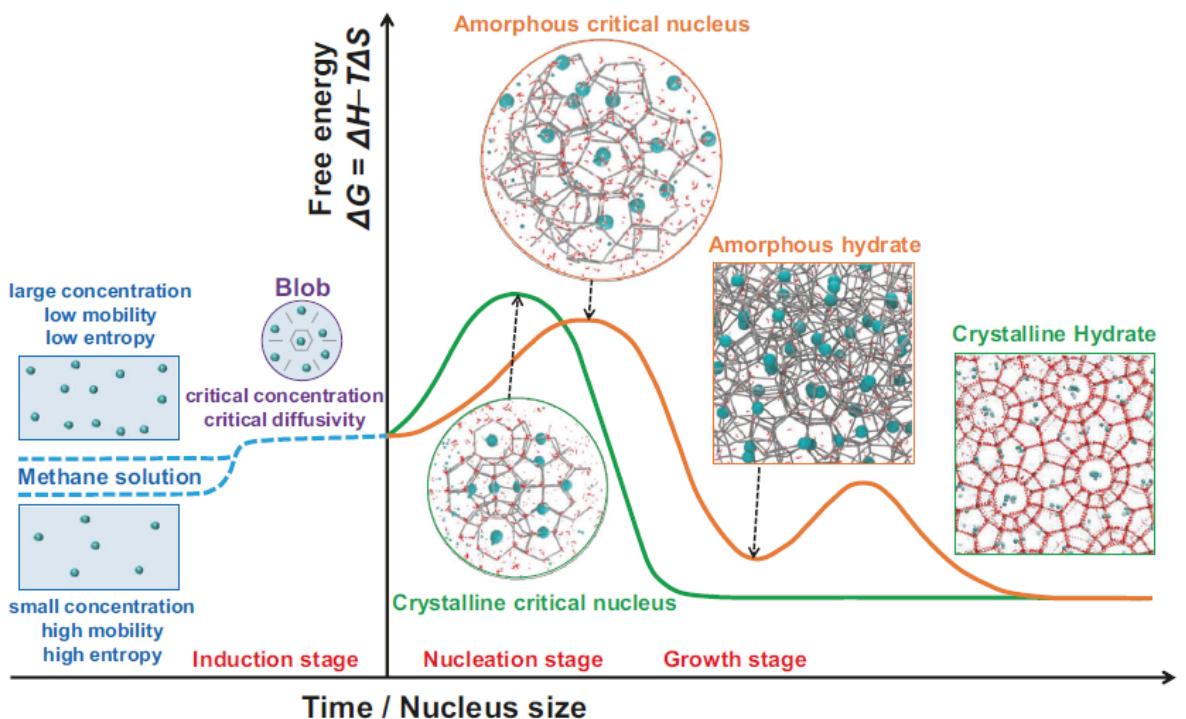


Рис. 1.2: Диаграмма, иллюстрирующая рост гидрата метана [19].

Частота с которой возникают зародыши критического размера в значительной степени зависит от высоты энергетического барьера. При уменьшении величины r_{crit} величина ΔG так же падает. Критический радиус зародыша может уменьшаться в зависимости от величины пересыщения и переохлаждения ΔT раствора по зависимости $r_{crit} \propto 1/\Delta T$ [20]. Соответственно увеличивается и вероятность зародышеобразования.

В настоящее время считается, что образованию зародыша критического размера предшествует возникновение так называемого *сгустка* (с англ. *blob*) – аморфного кластера[21], состоящего из нескольких молекул газа, разделенных между собой молекулами воды, возникающего вследствие локальных флуктуаций концентрации гостей. Концентрация молекул газов в сгустке выше чем, во всем остальном растворе, с которым он находится в динамическом равновесии. В пределах сгустка периодически возникают и исчезают гидратные полости и

их фрагменты, адсорбируя окружающий газ и вновь концентрируя его. Впоследствии может возникнуть кластер критического размера. Критический зародыш может быть как аморфным, так и кристаллическим, в зависимости от того, какие типы полостей образуются первоначально. Соответственно возникает либо аморфная фаза гидрата, которая потом преобразуется в кристаллическую сама по себе со временем или путем отжига, либо же кристалл образуется напрямую.

ГЛАВА 2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ ГИДРАТА МЕТАНА

2.1. Метод классической молекулярной динамики

Согласно представлениям классической физики, полностью описать движение произвольной механической системы, состоящей из N частиц можно, если знать координаты $\mathbf{r}_i(t)$ и скорости $\dot{\mathbf{r}}_i(t)$ всех частиц системы $i = 1 \dots N$ в любой момент времени t . В таком случае движение каждой частицы i , находящейся в силовом поле остальных, описывается классическими уравнениями Ньютона:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) = \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij}(t), \quad i = 1 \dots N, \quad (2.1)$$

где m_i – масса частицы, $\ddot{\mathbf{r}}_i(t)$ – её ускорение, $\mathbf{F}_i(t)$ – результирующая сила, действующая на неё, \mathbf{F}_{ij} – сила действующая на i -ю частицу со стороны j -й частицы. Если известна потенциальная энергия парного взаимодействия от расстояния r_{ij} между ними $U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = U(r_{ij})$, то сила выражается следующим образом:

$$\mathbf{F}_{ij} = -\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}. \quad (2.2)$$

Подставляя (2.2) в (2.1) получим систему дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \ddot{\mathbf{r}} = -\frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \\ i = 1 \dots N. \end{cases} \quad (2.3)$$

Данное векторное уравнение распадается на 3 скалярных. Учитывая, что для полного описания системы нужно решить его для всех N частиц, получаем

систему из $3N$ дифференциальных уравнений второго порядка. Также необходимо задать положения частиц и их скорости в начальный момент времени t_0 :

$$\begin{cases} \mathbf{r}_i(t_0) = \mathbf{r}_0, \\ \dot{\mathbf{r}}_i(t_0) = \dot{\mathbf{r}}_0, \\ i = 1 \dots N. \end{cases} \quad (2.4)$$

Молекулярная физика исходит из представления о том, что любой материал состоит из очень большого числа атомов или молекул, взаимодействующих между собой и находящихся в непрерывном движении. Предполагая, что взаимодействие между ними является классическим, что, как можно показать, справедливо для достаточного широкого класса веществ среди которых встречаются газы, жидкости, кристаллы, аморфные тела, можно применить приведенные выше уравнения для описания поведения этих систем.

При этом как известно, состояние макроскопической системы в термодинамически равновесном состоянии определяется сравнительно небольшим набором параметров, такими как температура, давление, плотность, концентрация, химический потенциал, энтропия, внутренняя энергия и другие. В то же время, если учитывать что макроскопические объемы вещества содержат порядка 10^{23} атомов или молекул и описываются соответствующим числом степеней свободы, отсюда следует существование огромного числа микросостояний. Поэтому одному макроскопическому термодинамическому состоянию может соответствовать целая совокупность микросостояний, реализующих его, называемая *статистическим ансамблем*. Опирая методами статистической механики, можно установить связь между макроскопическими и микроскопическими величинами, характеризующими исследуемую систему, к примеру температурой и среднеквадратичной скоростью движения атомов.

Аналитическое решение уравнений Ньютона для системы, состоящей из столь большого числа атомов невозможно, однако с развитием вычислительных методов и ростом мощностей ЭВМ появилась возможность численного решения рассматриваемых уравнений и как следствие моделирования поведения физической системы. В этом и заключается сущность метода классической молекулярной динамики: зная начальную конфигурацию системы,

потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия (т.н. *потенциал взаимодействия*) и численно интегрируя уравнения Ньютона, можно получить всю необходимую информацию о ней.

Метод молекулярной динамики широко применяется для решения самого широкого круга задач физики, материаловедения, химии и биологии. С помощью него можно исследовать как равновесные, так и неравновесные системы, изучать фазовые переходы, процессы образования дефектов в кристаллах, пор и трещин в материалах, рассчитывать термодинамические и кинетические свойства вещества. Молекулярная динамика применяется для создания лекарственных препаратов и моделирования различных явлений в биомолекулах, например сворачивания белка.

Распространенные вычислительные системы на данный момент позволяют рассматривать физические системы размеров порядка десятков нанометров на временных масштабах порядка наносекунд и микросекунд. Такие системы содержат от нескольких тысяч до нескольких десятков тысяч атомов. Хотя эти числа пренебрежимо малы по сравнению с числом атомов в макроскопических системах, все же такого числа частиц достаточно для описания поведения реальных систем.

2.2. Скоростной алгоритм Верле интегрирования уравнений движения

Для интегрирования уравнений (2.3) временной интервал t , на котором рассматривается эволюция системы, разделяют на множество мелких интервалов шириной τ , называемых временными шагами. В пределах данного промежутка времени движение частиц в системе полагается прямолинейным и равномерным, между ними не действуют силы, поэтому частицы могут перекрыться между собой. Это накладывает ограничение на величину τ , которая должна быть не слишком большой, чтобы не допустить перекрывания. С другой стороны, слишком маленькое значение τ повлечет за собой увеличение числа временных шагов в пересчете на то же время моделирования t , что потребует больших вычислительных ресурсов. Для расчета положения частиц в момент времени $t + \tau$ наиболее часто используется скоростной алгоритм

Верле[22]:

$$\begin{cases} \mathbf{r}(t + \tau) &= \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\tau + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)\tau^2, \\ \dot{\mathbf{r}}(t + \tau/2) &= \dot{\mathbf{r}}(t + \tau/2) + \ddot{\mathbf{r}}(t + \tau)\frac{\tau}{2}, \\ \ddot{\mathbf{r}}(t + \tau) &= \frac{\mathbf{F}(t)}{m}, \\ \dot{\mathbf{r}}(t + \tau) &= \dot{\mathbf{r}}(t + \tau/2) + \ddot{\mathbf{r}}(t + \tau)\frac{\tau}{2}. \end{cases} \quad (2.5)$$

2.3. Ячейка моделирования. Периодические граничные условия

Частицы исследуемой системы помещаются в ограниченный объем, имеющий как правило форму параллелепипеда со сторонами L_x, L_y и L_z , называемый ячейкой моделирования. Начальные положения частиц в пределах данного объема могут задаваться несколькими способами: случайным образом с использованием генератора случайных чисел или в форме некоторой кристалической решетки, например, ГЦК-решетки. Скорости и направления частиц задаются случайным образом, но так чтобы полученная конфигурация соответствовала некоторой заданной температуре.

Для того, чтобы рассматриваемую ячейку моделирования можно было считать частью большой системы, используют периодические граничные условия. Частица, которая покидает ячейку моделирования с некоторой скоростью с одной грани параллелепипеда, не навсегда исчезает из нее, а возвращается с противоположной грани системы с той же скоростью в виде «образа». Это достигается путем создания реплик исходной ячейки моделирования по всем направлениям. То есть получается множество ячеек, частицы в которых движутся точно так же как и в исходной системе.

Любая из координат частицы, например $x_i(t)$, в случае если выполняется условие $x_i(t) \geq L_x$ на следующем временном шаге преобразуется таким образом:

$$x_i(t + \tau) = x_i(t) - L_x. \quad (2.6)$$

Если же $x_i(t) \leq 0$, то получим

$$x_i(t + \tau) = x_i(t) + L_x. \quad (2.7)$$

Похожим образом преобразуются проекции расстояния между частицами на координатные оси.

2.4. Статистические ансамбли. Термостаты и баростаты

Молекулярное моделирование может осуществляться с использованием различных статистических ансамблей. Так, в случае если рассматриваемая система является изолированной, реализуется микроканонический или *NVE*-ансамбль. Аббревиатура *NVE* означает что число молекул N , объем V и полная энергия E в системе сохраняются.

Канонический или *NVT*-ансамбль соответствует условиям, когда сохраняются число частиц, объем и температура T в системе. Система находится в тепловом равновесии с термостатом и может обмениваться с ним тепловой энергией.

В *изобарически-изотермическом* или *NPT*-ансамбле остаются постоянными число частиц, температура и давление P . Для сохранения величины давления используется баростат. Данный ансамбль моделирует условия наиболее приближенные к реальным.

При термостатировании и баростатировании необходимо на каждом временном шаге рассчитывать мгновенные значения температуры и давления в системе. Как известно, мгновенная температура системы точечных частиц определяется по следующей формуле

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^2, \quad (2.8)$$

где k_B – постоянная Больцмана. Давление определяется через вириальное уравнение

$$P = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2(t)}{m} + \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_i(t) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right), \quad (2.9)$$

где $p_i(t) = m_i v_i(t)$ – импульс частицы.

Самый простой метод термостатирования называется *методом масштабирования скоростей* и заключается в умножении скоростей частиц $v_i(t)$ в каждый момент времени на коэффициент $\lambda = \sqrt{T_0/T(t)}$, где T_0 – температу-

ра термостата. Такой подход, однако, порождает нереалистичную динамику системы.

Существуют более продвинутые алгоритмы позволяющие удерживать необходимые температуры и давления в моделируемой системе, например, термостаты и баростаты Берендсена или Нозе-Гувера.

2.5. Радиус обрезания. Список Верле

Наибольшую часть вычислительных ресурсов при моделировании молекулярной динамики отнимает расчет межчастичных взаимодействий. Так, в пределах одного временного шага, необходимо вычислить $N(N - 1)/2$ сил для каждой пары частиц. Такой подход не годится, если рассматриваемое число частиц в системе велико (N порядка 1000 частиц и выше), расчеты будут занимать слишком большое количество времени.

Для разрешения данного вопроса стоит обратить внимание на то обстоятельство, что большинство потенциалов межчастичного взаимодействия $U(r_{ij})$ достаточно быстро убывают с увеличением расстояния. Поэтому для них можно считать, что за пределами некоторого расстояния r_{cut} взаимодействие отсутствует, то есть $U(r_{cut}) = 0$ при $r_{ij} \geq r_{cut}$.

Получается, что взаимодействие каждой частицы с остальными осуществляется в пределах сферы радиусом r_{cut} , где она находится в центре. Л. Верле[23] предложил алгоритм, который при расчете сил, учитывает только данные частицы. Для каждой частицы строится список соседей в пределах упомянутой сферы. Далее сразу за пределами этой сферы строится небольшой сферический слой толщины δr толщиной около $0,3\sigma$, где σ – эффективный размер частицы, и определяются частицы находящиеся в этом слое. Список Верле обновляется через некоторое количество временных шагов, в пределах которых частицы из слоя δr могут переходить в объем сферы и наоборот.

2.6. Модельные потенциалы взаимодействия для описания гидрата метана

Гидрат метана представляет собой систему, в которой представлены 2 типа молекул: H_2O и CH_4 . Поэтому построение физической модели, позволяющей изучать его свойства методом молекулярной динамики, в сущности сводится к выбору модели межчастичного взаимодействия между молекулами воды, молекулами метана, а также потенциала их перекрестного межчастичного взаимодействия. Для воды существует множество различных моделей различной степени сложности, такие как, крупнозернистая модель mW[23], трехточечная модель SPC [24], четырехточечная модель TIP4P[25], пятиточечная модель TIP5P[26] и другие. Рассмотрим подробно две модели гидрата метана, использовавшиеся в данной работе.

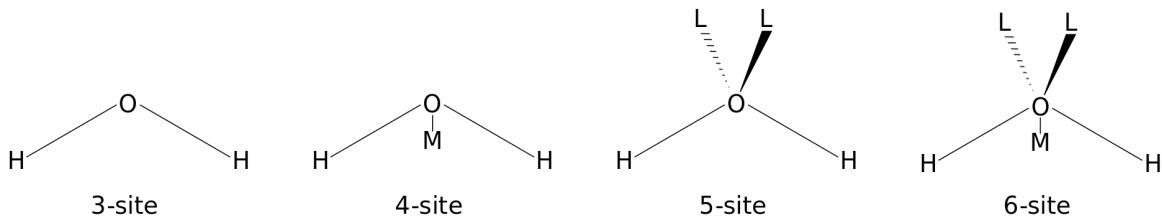


Рис. 2.1: Схематическое изображение строения молекул воды в различных моделях[27]. В трехточечной модели заряды располагаются в положениях точечных масс атомов кислорода и водорода. В четыреточечной модели электрический заряд кислорода смешен относительно массы в позицию М. Аналогичным образом построены пятиточечная и шеститочечная модели.

2.7. Модель TIP4P/Ice

Модель из семейства потенциалов TIP4P[28]. Является широко используемой моделью воды для моделирования гидратов. Представляет репараметризацию оригинальной модели TIP4P и хорошо воспроизводит экспериментальную фазовую диаграмму воды, как видно из рис. 2.2. TIP4P/Ice также наилучшим образом воспроизводит плотности нескольких кристаллических модификаций льда и температуру плавления льда I_h при атмосферном давлении. Модель хорошо воспроизводит температуру плавления sI гидрата метана.

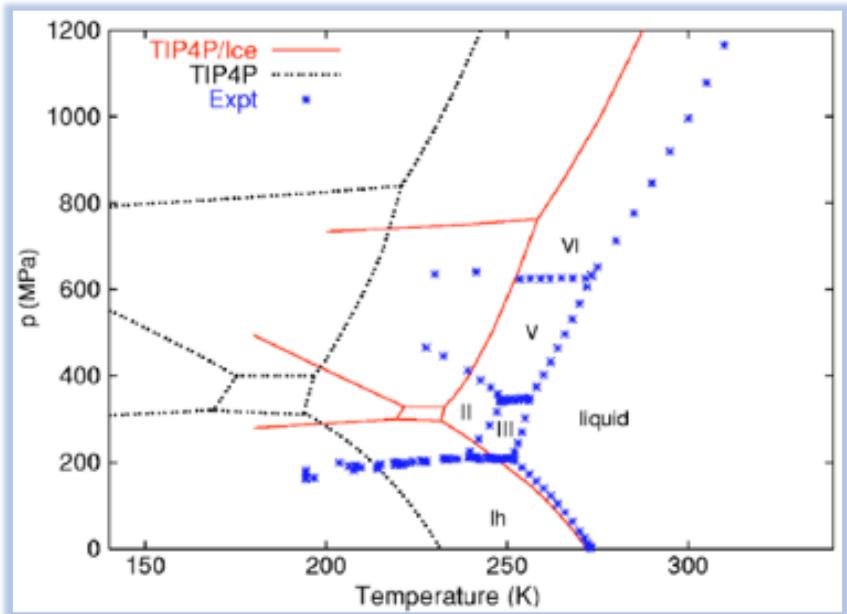


Рис. 2.2: Сравнение фазовой диаграммы модели TIP4P/Ice с экспериментом и моделью TIP4P[28].

В модели TIP4P/Ice на каждую молекулу воды приходится 3 точечных массы: одна в позиции кислорода, две в позициях водорода (рис. 2.3). Позиции зарядов атомов водорода q_H совпадают с позициями их масс, а в случае кислорода заряд q_O смешен относительно положения атома в точку M на расстояние r_{OM} вдоль биссектрисы угла $\angle HOH$. Этот угол жестко зафиксирован, как и расстояния r_{OH} между атомами водорода и кислородом.

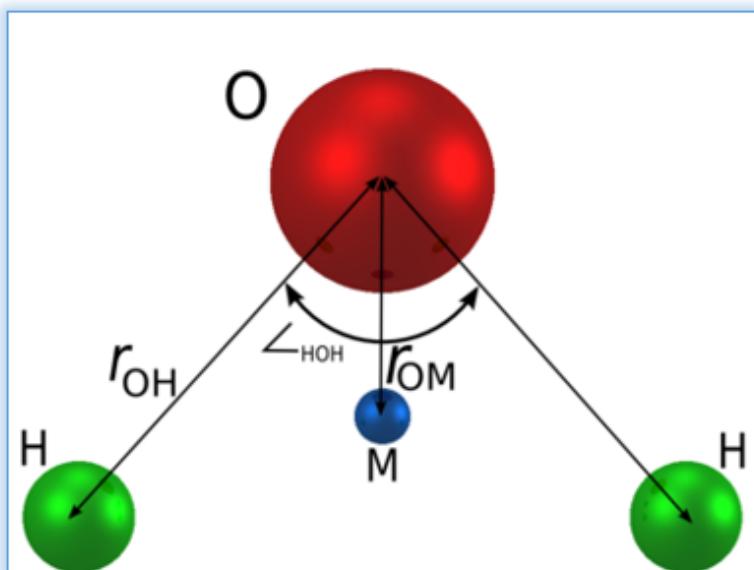


Рис. 2.3: Молекула воды в модели TIP4P[29].

Потенциал межчастичного взаимодействия представляет собой сумму леннард-джонсовского потенциала и кулоновской энергии взаимодействия точечных зарядов:

$$\begin{cases} E_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r < r_{cut}, \\ E_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \end{cases} \quad (2.10)$$

Леннард-джонсовское взаимодействие осуществляется только между атомами кислорода, а электростатическое взаимодействие происходит только между зарядами разных молекул воды. Численные значения параметров модели приведены в таблице ниже:

Таблица 2.1: Параметры модели TIP4P/Ice

ϵ_{OO}	σ_{OO}	r_{OH}	r_{OM}	$\angle\text{НОН}$	q_O	q_H
0,2109 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	3,1668 Å	0,9572 Å	0,1577 Å	104.52°	$-1.1794e$	$0.5897e$

2.8. Модель OPLS-UA

В качестве модели взаимодействия между молекулами метана вместе с моделью TIP4P часто применяется модель объединенного атома **OPLS-United Atom**[30]. В ней не учитывается внутренняя структура неполярной молекулы CH_4 , метан рассматривается точечная незаряженная частица, межмолекулярное взаимодействие осуществляется через леннард-джонсовский потенциал такого же вида как и в уравнении (2.10). Приведем параметры взаимодействия данной модели:

Таблица 2.2: Параметры модели OPLS-UA

ϵ_{MM}	σ_{MM}
0.294 ккал/моль	3.73 Å

2.9. Правила Лоренца-Бертло

Перекрестное взаимодействие между молекулами воды и метана осуществляется также через потенциал Леннард-Джонса, соответствующие параметры ε_{OM} и σ_{OM} рассчитываются по правилам смешивания Лоренца-Бертло[31,32]:

$$\varepsilon_{OM} = \sqrt{\varepsilon_{OO}\varepsilon_{MM}}, \quad (2.11)$$

$$\sigma_{OM} = \frac{\sigma_{OO} + \sigma_{MM}}{2}. \quad (2.12)$$

Схематично леннард-джонсовское взаимодействие в построенной модели проиллюстрировано на рис 2.4.

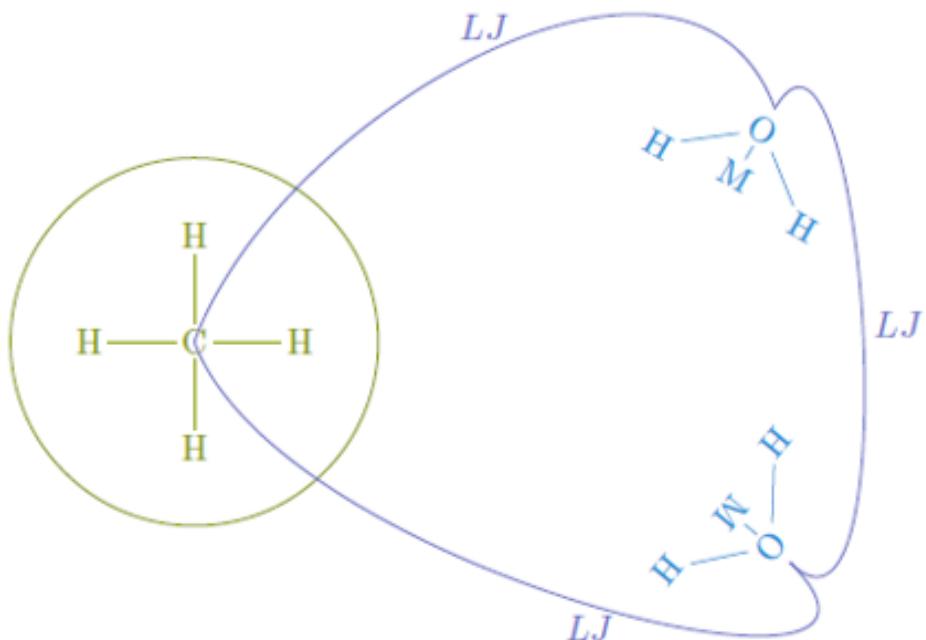


Рис. 2.4: Леннард-джонсовское взаимодействие в модели гидрата метана TIP4P/Ice + OPLS-UA [33]

2.10. Крупнозернистая модель гидрата метана

В данной модели[34] молекулы воды рассматриваются в рамках модели mW как точечные частицы, взаимодействующие через короткодействующий потенциал Стиллинджера-Вебера[35], состоящий из двухчастичного и трехчастичного вкладов:

$$E = \sum_i \sum_{i < j} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k > j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}), \quad (2.13)$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A\epsilon \left[B \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^4 - 1 \right] \exp \left(\frac{\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right), \quad (2.14)$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda\epsilon [\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0]^2 \exp \left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right) \exp \left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ik} - a\sigma} \right) \quad (2.15)$$

θ_{ijk} определяет угол между частицами i, j, k . Постоянные $A, B, \gamma, a, \theta_0$ имеют такие же значения, как и в оригинальной модели для атома кремния, на основе которой получена модель mW. Трехчастичная часть (2.15) потенциала взаимодействия (2.13) построена таким образом, чтобы образование тетраэдрических структур молекулами воды было энергетически выгодно. Значения параметров $\lambda, \sigma, \epsilon$ для воды отличается от таковых для кремния. модель mW воспроизводит экспериментальные значения энталпии испарения, плотности воды при температуре 298 К и атмосферном давлении и температуру плавления гексагонального льда. Приведем значения упомянутых модельных параметров в отдельной таблице:

Таблица 2.3: Параметры модели mW

A	7,049556277
B	0,6022245584
γ	1,2
a	1,8
θ_0	109,5°
λ_w	23,15
ϵ_w	6,189 ккал/моль
σ_w	2,3925 Å

Молекулы CH_4 , как и в модели OPLS-UA представляются точечными бесструктурными частицами, однако энергия их парного взаимодействия описывается иной формулой (2.13), где значение λ берется равным нулю, то есть трехчастичное взаимодействие отсутствует. Параметры $\sigma_m = 4.08\text{\AA}$ и $\epsilon_m = 0.340$ ккал/моль подобраны таким образом, чтобы эта модель воспроизводила величину энталпии испарения метана при температуре его кипения $T_m = 111.66$ К и давлении $p = 1$ атм.

Взаимодействие вода-метан описывается аналогично, вода не образует водородные связи с метаном, поэтому $\lambda = 0$. Значения постоянных составляют $\epsilon_{wm} = 0.180$ ккал/моль и $\sigma_{wm} = 4\text{\AA}$. Они выбраны так, чтобы получить наилучшее приближение к экспериментальным значениям температуры плавления sI и sII гидратов метана, растворимости метана, энтропии и энталпии диссоциации sI гидрата. Модель также дает хорошую оценку величины поверхностного натяжения на границе раздела метан-вода, отличающуюся от экспериментальной на 7%.

Недостатками крупнозернистой модели гидрата метана можно отнести переоценку подвижностей метана и воды. Отсутствие вращательных степеней свободы в модели приводит к меньшим на 25% значениям энтропии и энталпии диссоциации гидрата.

Достоинствами являются скорость модели на 2-3 порядка выше скорости атомистических моделей с суммированием по Эвальду, достигающаяся за счет уменьшения числа частиц, короткодействующего потенциала взаимодействия, и возможности использования большого временного шага вплоть до 10 фс.

2.11. Идентификация структуры гидратов. Алгоритм CHILL+

Существуют различные подходы, позволяющие определить в системе наличие фазы гидратов. Например применяются алгоритмы, позволяющие идентифицировать различные полости клатратов 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$, $5^{12}6^4$ [36] путем нахождения по координатам частиц пятиугольников и шестиугольников, являющихся составными частями полостей гидратов. Еще один подход основан

на вычислении параметров ориентационного порядка порядка, зависящих от величины двугранного угла между соседними частицами[37]. В данной работе для идентификации кристаллической и аморфных фаз гидрата метана применяется алгоритм *CHILL+*[38]. В основе алгоритма лежит расчет корреляций параметров ориентационного порядка[39] молекулы воды с её четырьмя ближайшими соседями. Корреляция $c(i,j)$ локальных параметров ориентационного порядка l -й степени $q_l(i)$ рассчитываются по следующей формуле[40]:

$$c(i,j) = \frac{q_l(i) \cdot q_l(j)}{|q_l(i)| |q_l(j)|}. \quad (2.16)$$

Выражение для вычисления $q_l(i)$ имеет вид

$$q_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2}, \quad (2.17)$$

где $q_{lm}(i)$ выражается через сферические гармоники $Y_{lm}(\mathbf{r}_{ij})$:

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 Y_{lm}(\mathbf{r}_{ij}). \quad (2.18)$$

CHILL+ может идентифицировать структуру кубического льда I_c , гексагонального льда I_h и гидратов. Авторы алгоритма отмечают то обстоятельство, что в этих трех структурах геометрия водородных связей различается. Выделяют два типа: шахматную (с англ. *staggered conformation*) и заслонённую (с англ. *eclipsed conformation*). На рис. 2.5 приведено их графическое представление, а на рис. 2.6 они изображены в sI -гидрате и льде I_h .

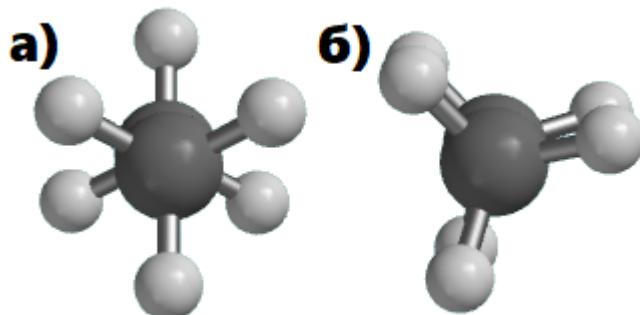


Рис. 2.5: Шахматная конформация (а) и заслоненная конформация (б)

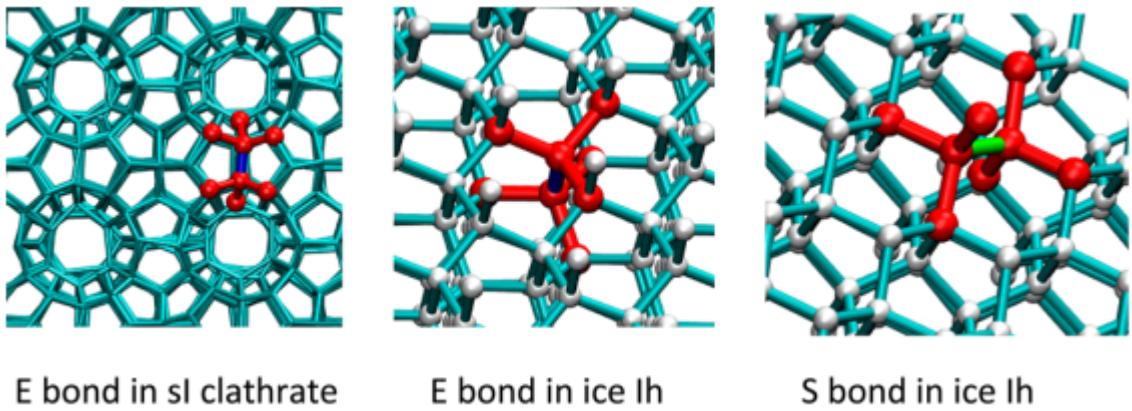


Рис. 2.6: Заслоненная конформация и соответствующая заслонённая связь (*E bond*), выделенная синим цветом в *sI*-гидрате и льде I_h , шахматная конформация и шахматная связь (*S bond*), выделенная зеленым цветом, в льде I_h .

Вода в составе гидрата образует 4 заслонённые связи, в фазе I_h она имеет 1 заслонённую и 3 шахматные связи, в кубическом льде существуют 4 шахматные связи. Таким образом, по числу связей того или иного вида, можно определить соответствующую структуру. CHILL+ рассчитывает корреляции параметра q_3 для каждого ближайшего соседа выбранной молекулы воды, которые для заслоненной конформации принимают значения в диапазоне $-0,05 \geq c(i,j) \geq -0,2$, а для шахматной – $c(i,j) \leq -0,8$.

ГЛАВА 3. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА И ДИССОЦИАЦИИ ГИДРАТА МЕТАНА

3.1. Затвердевание переохлажденной двухфазной системы метан-вода

Нами было произведено моделирование процесса зародышеобразования и роста гидрата метана при температуре $T = 210\text{K}$ и давлении $p = 500$ атмосфер, выполненное с различными скоростями охлаждения. 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 (рис. 3.1 и рис. 3.2). Длина ребра кубической ячейки моделирования составляла ≈ 50 нм. В качестве используемой модели межчастичного взаимодействия была выбрана крупнозернистая модель гидрата метана, упомянутая ранее в данной работе. Информация о начальных положениях частиц была получена из работы[41], причем молекулы воды помещались в позициях атомов кислорода, а молекулы метана располагались в центрах полостей кристаллической решетки. Моделирование производилось в *NPT*-ансамбле с использованием термостата и баростата Нозе-Гувера. Интегрирование уравнений движения производилось в программном пакете моделирования классической молекулярной динамики LAMMPS[42] с использованием скоростного алгоритма Верле. Временной шаг интегрирования τ был взят равным 10 фс. Применялись периодические граничные условия для всех стенок ячейки моделирования. Графические изображения ячейки моделирования были отрисованы в программном обеспечении для визуализации и анализа результатов молекулярной динамики OVITO[43].

Причина выбора крупнозернистой модели обоснована её большей вы-

числительной эффективностью по сравнению со всеатомными моделями, поскольку для получения фазы гидрата из жидкой системы требуется симулировать её на протяжении длительного (вплоть до нескольких микросекунд) промежутка времени, что при использовании более сложных моделей и ограниченности имеющихся в распоряжении вычислительных ресурсов заняло бы достаточно большой (около 100 дней для одного моделирования) срок.

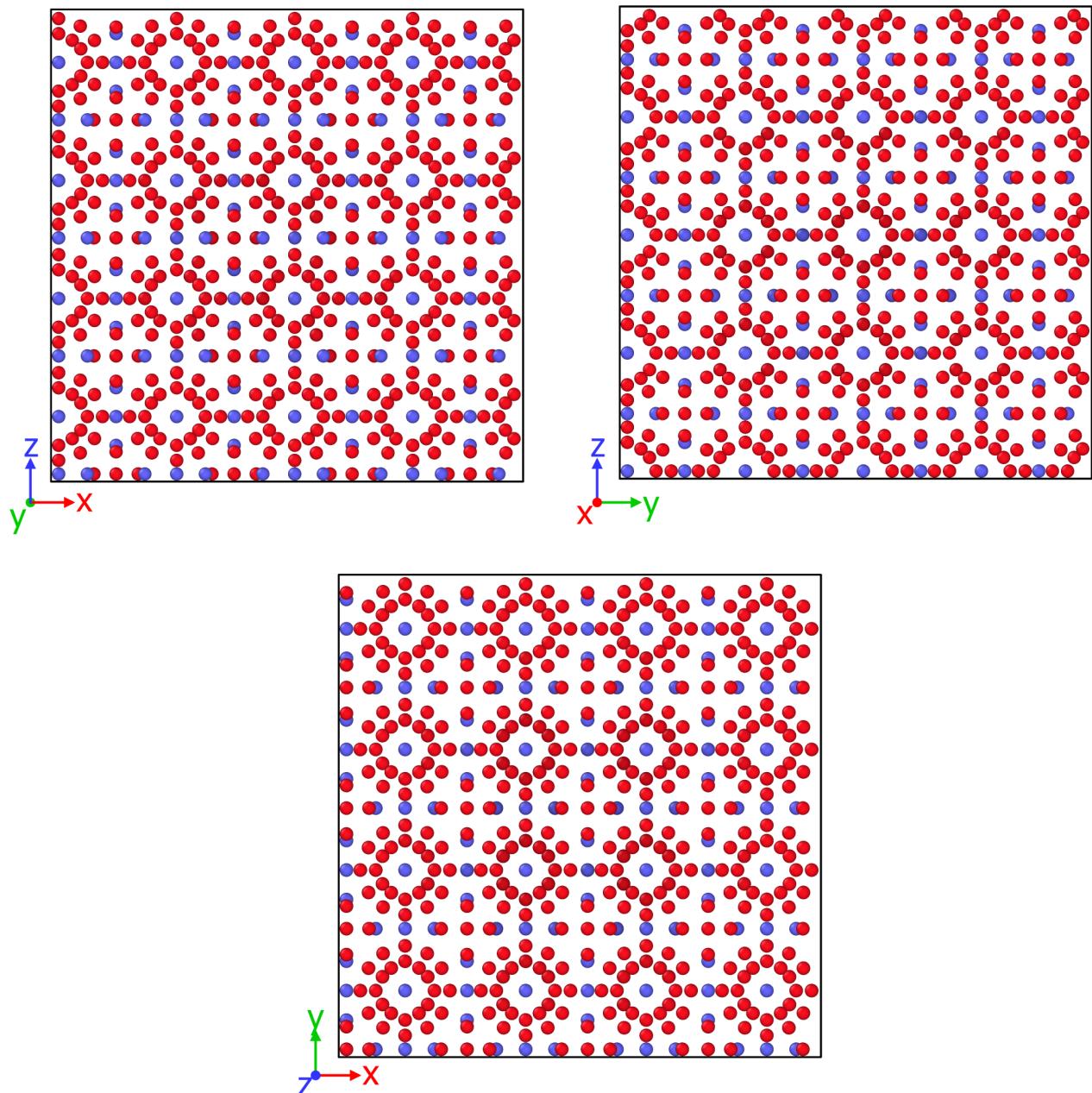


Рис. 3.1: Исходная конфигурация ячейки моделирования в трех проекциях. Красными шариками изображены молекулы воды, синими – молекулы метана.

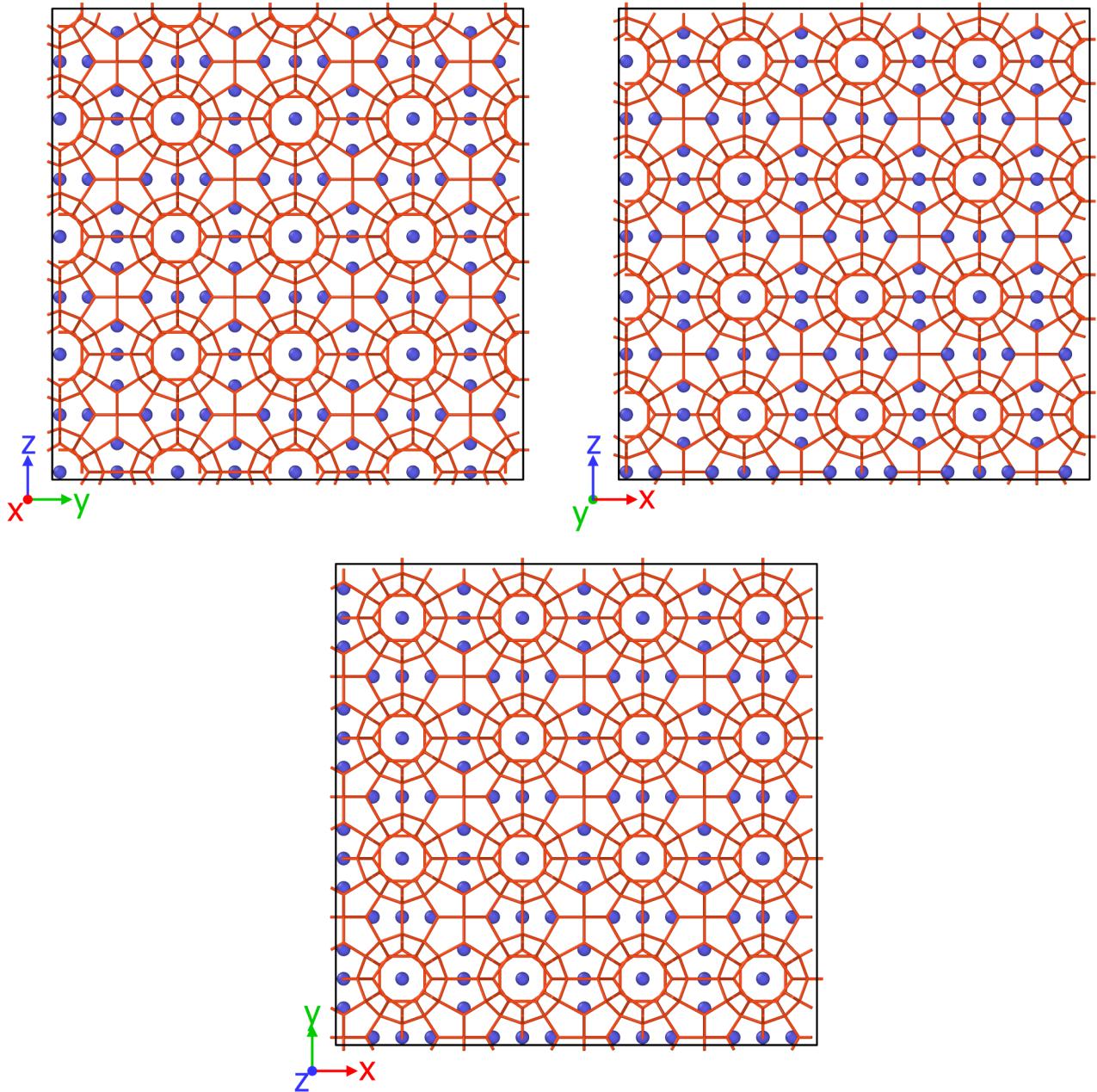


Рис. 3.2: Топология водородных связей в исходной ячейке моделирования. Связи показаны оранжевыми линиями, синими шариками – молекулы метана, молекулы воды не отображены.

На первом этапе моделирования производилось плавление кристаллической решетки гидрата метана при температуре $T = 425$ К и давлении $p = 500$ атмосфер до полного исчезновения исходной кристаллической структуры и образования двухфазной жидкой системы метан-вода,. После, данная конфигурация была переохлаждена в нескольких различных симуляциях до температуры $T = 210$ К с высокими скоростями охлаждения $\gamma_1 = 10^{10}$ К/с и $\gamma_2 = 10^{11}$ К/с, затем наблюдался процесс затвердевания данной системы и образования

гидрата метана в течение 50 нс.

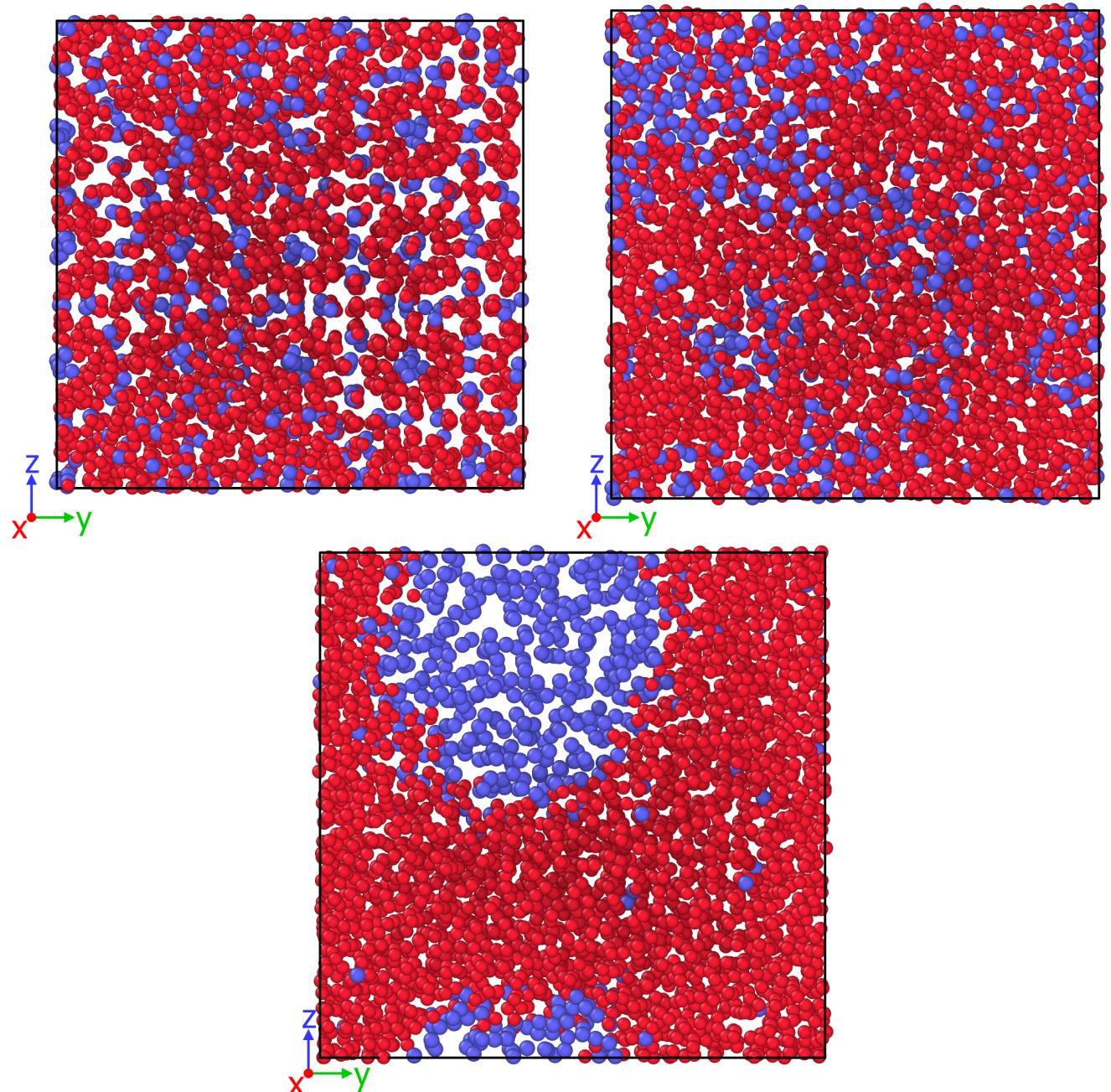


Рис. 3.3: Последовательные этапы плавления ячейки моделирования при $T = 425$ К и $p = 500$ атмосфер.

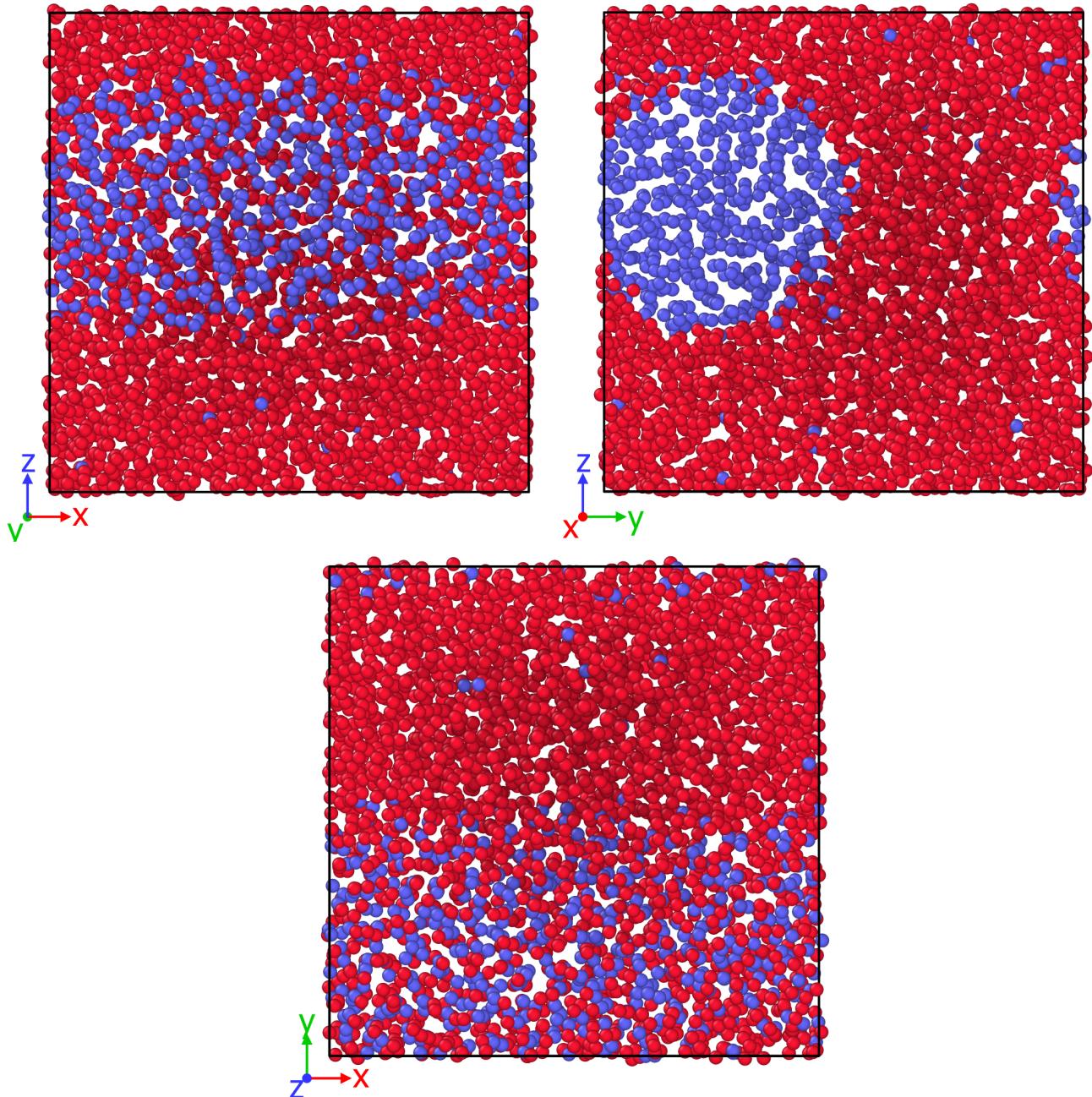


Рис. 3.4: Конфигурация переохлажденной со скоростью $\gamma = 10^{11}$ К/с двухфазной жидкости при $T = 210$ К и $p = 500$.

Выбор именно этой температуры, соответствующей глубокому переохлаждению гидрата метана, был мотивирован тем, что при данной температуре в более ранних работах авторами используемой модели был достигнут быстрый, практически мгновенный рост фазы гидрата метана в системе. Кроме того, значения используемых параметров взаимодействия метан-вода $\sigma_{wm} = 4,05\text{\AA}$ и $\varepsilon_{wm} = 0,240$ ккал/моль, несколько отличаются от приведенных нами ранее при обзоре крупнозернистой модели взаимодействия, по примеру тех же авторов. Хотя такие значения σ_{wm} и ε_{wm} дают большие значения величины

растворимости метана в воде (0,0038 против 0,0022) и температуры плавления гидрата метана (301 К против 286 К), структурные характеристики, в частности, радиальная функция распределения метан-вода, практически одинаковы в обоих случаях.

Принимая во внимание статистическую природу процесса нуклеации гидрата метана, для каждой из скоростей охлаждения было проведено моделирование роста гидрата метана для 10 идентичных систем. На рис. 3.6-3.5 приведены снимки системы в различные моменты времени, отражающие эволюцию системы. Образование зародыша критического размера происходит на границе раздела фаз вода-метан, после чего происходит быстрый рост гидрата метана, причем полного растворения газа не происходит, что объясняется нестехиометричностью гидратов.

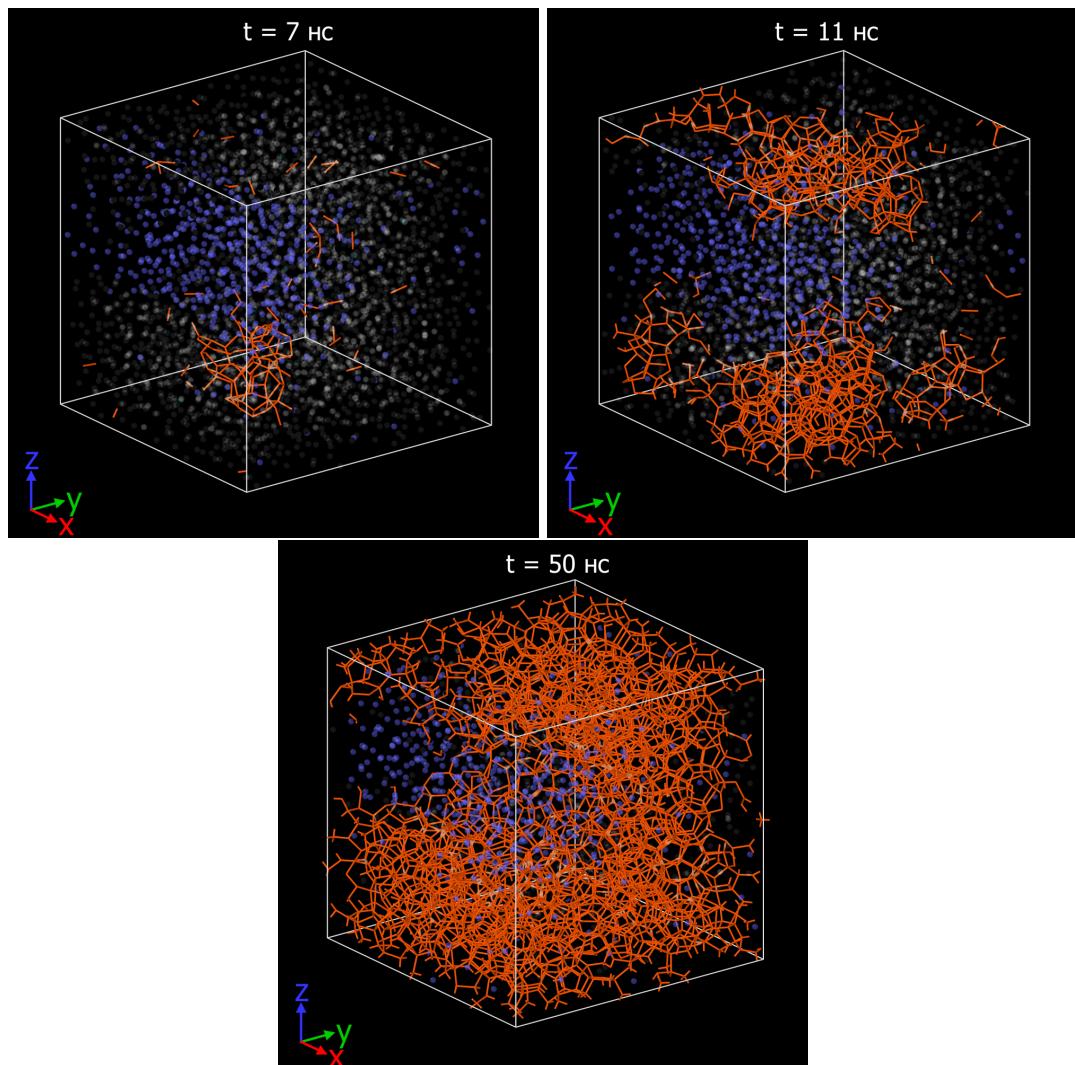


Рис. 3.5: Зародышеообразование и рост гидрата метана из переохлажденной со скоростью $\gamma = 10^{11} \text{ К/с}$ двухфазной жидкости при $T = 210 \text{ К}$ и $p = 500$ атмосфер. Трехмерная проекция.

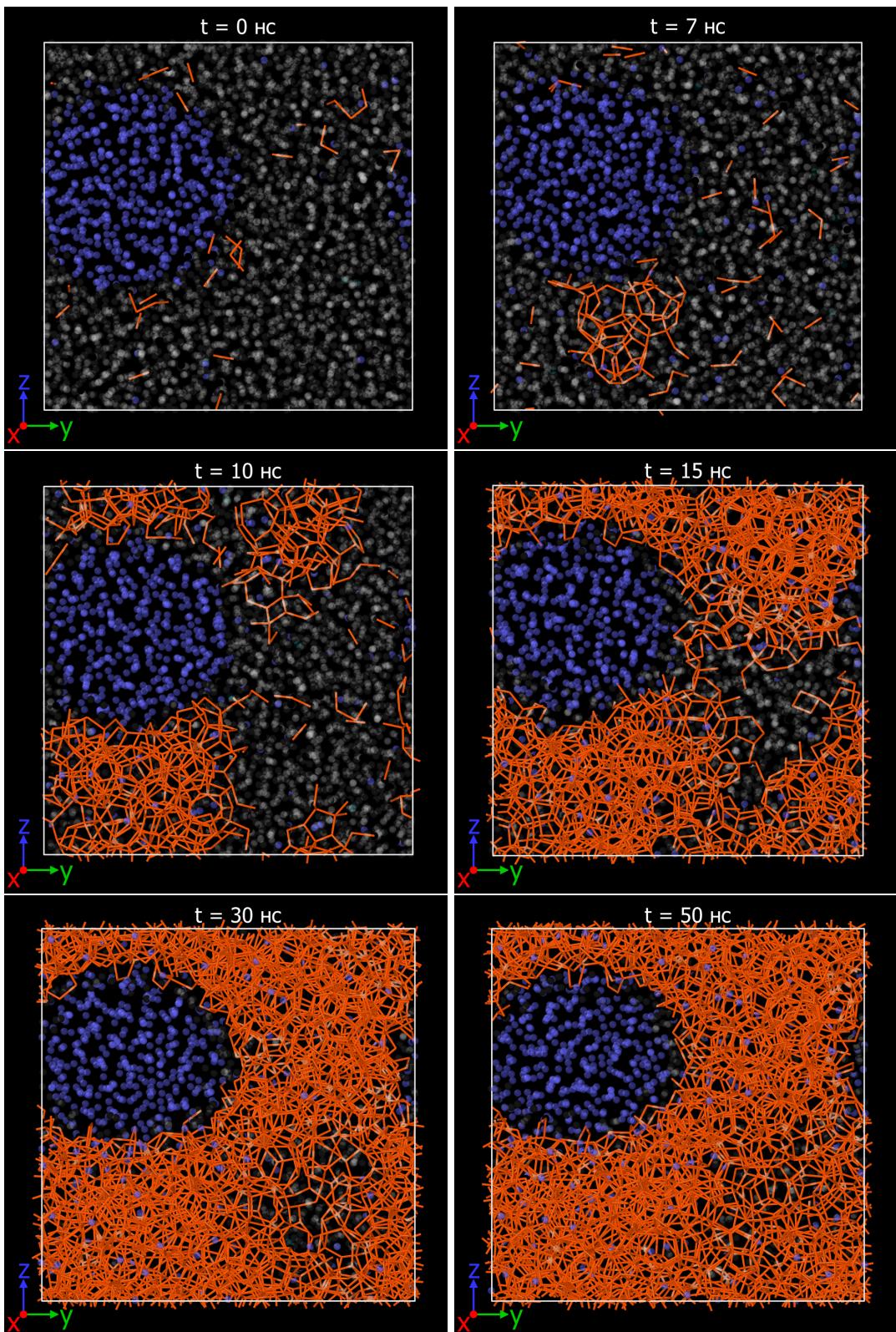


Рис. 3.6: Зародышеообразование и рост гидрата метана из переохлажденной со скоростью $\gamma = 10^{11}$ К/с двухфазной жидкости при $T = 210$ К и $p = 500$. Фаза гидрата была идентифицирована при помощи алгоритма CHILL+, соответствующие водородные связи отрисованы оранжевым цветом. Синие шарики – молекулы метана, белые шарики – молекулы воды, не находящиеся в фазе гидрата.

После чего были построены зависимости содержания фазы гидрата от времени моделирования с использованием алгоритма CHILL+.

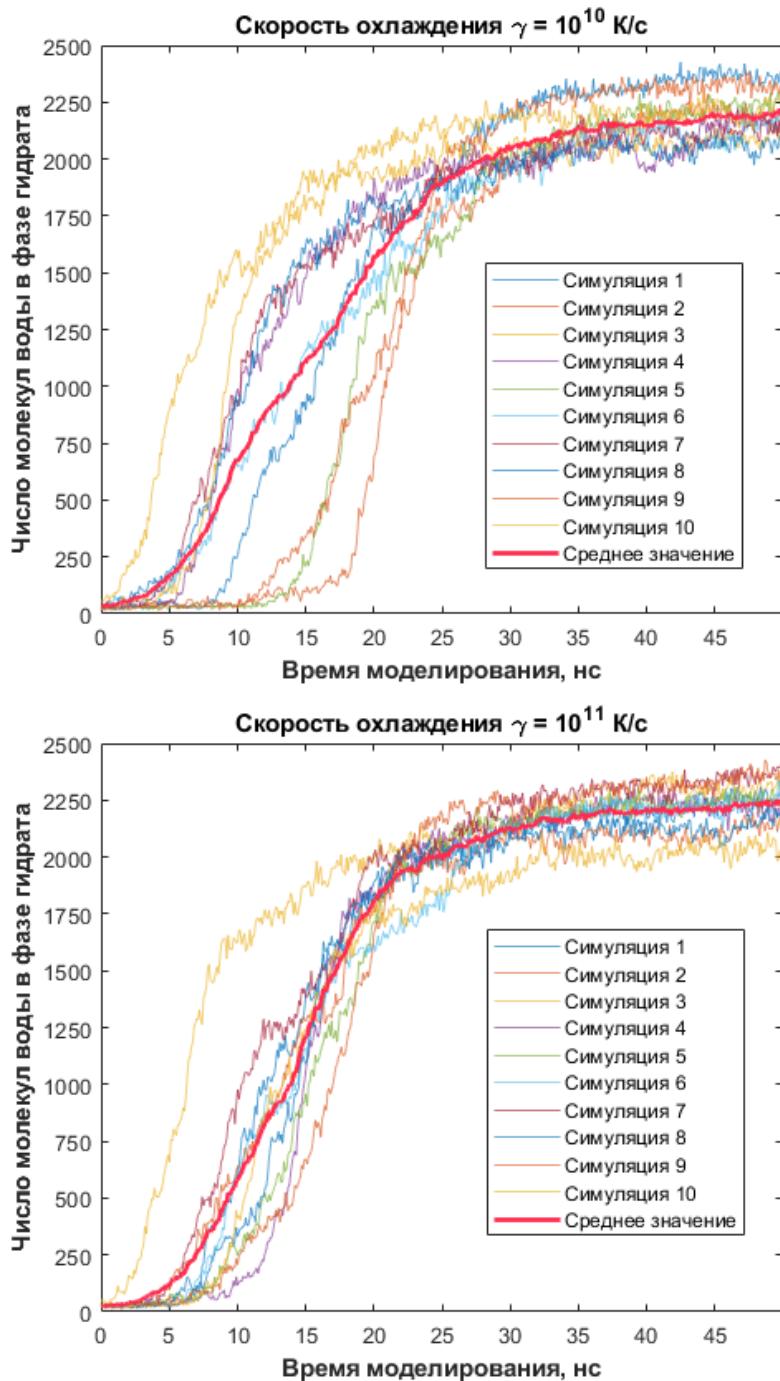


Рис. 3.7: Зависимости числа молекул воды, образующих структуру гидрата, от времени моделирования при различных скоростях моделирования. Температура $T = 210$ К, давление $p = 500$ атмосфер.

Из анализа и сравнения полученных зависимостей рис. 3.7-3.8 следуют несколько выводов:

1. На большой части зависимости рост фазы гидрата происходит приблизи-

тельно по линейной зависимости, независимо от скорости охлаждения образца.

2. При более высокой скорости переохлаждения наклон этой линейной зависимости становится круче, и рост гидратов, соответственно, происходит быстрее.
3. При скорости охлаждения 10^{11} К/с стадия роста для всех, за исключением одной, произведенных симуляций начинается практически одновременно, зародышеобразование просходит в момент времени около 5 нс. В случае скорости охлаждения $\gamma = 10^{10}$ К/с, моменты времени, соответствующие возникновению зародыша критического размера, разнесены друг от друга значительно.

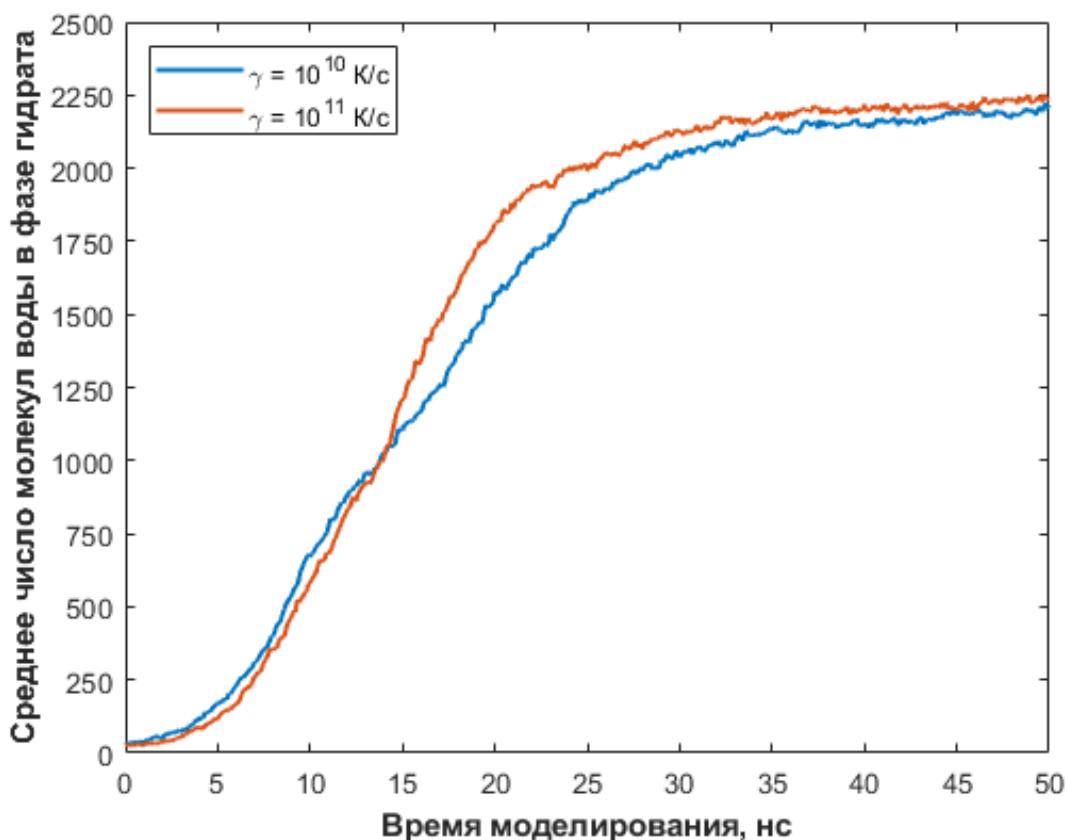


Рис. 3.8: Число молекул в фазе гидрата при $T = 210$ К, усредненное по результатам 10 моделирований для каждой из скоростей охлаждения.

3.2. Диссоциация гидрата метана в рамках модели TIP4P

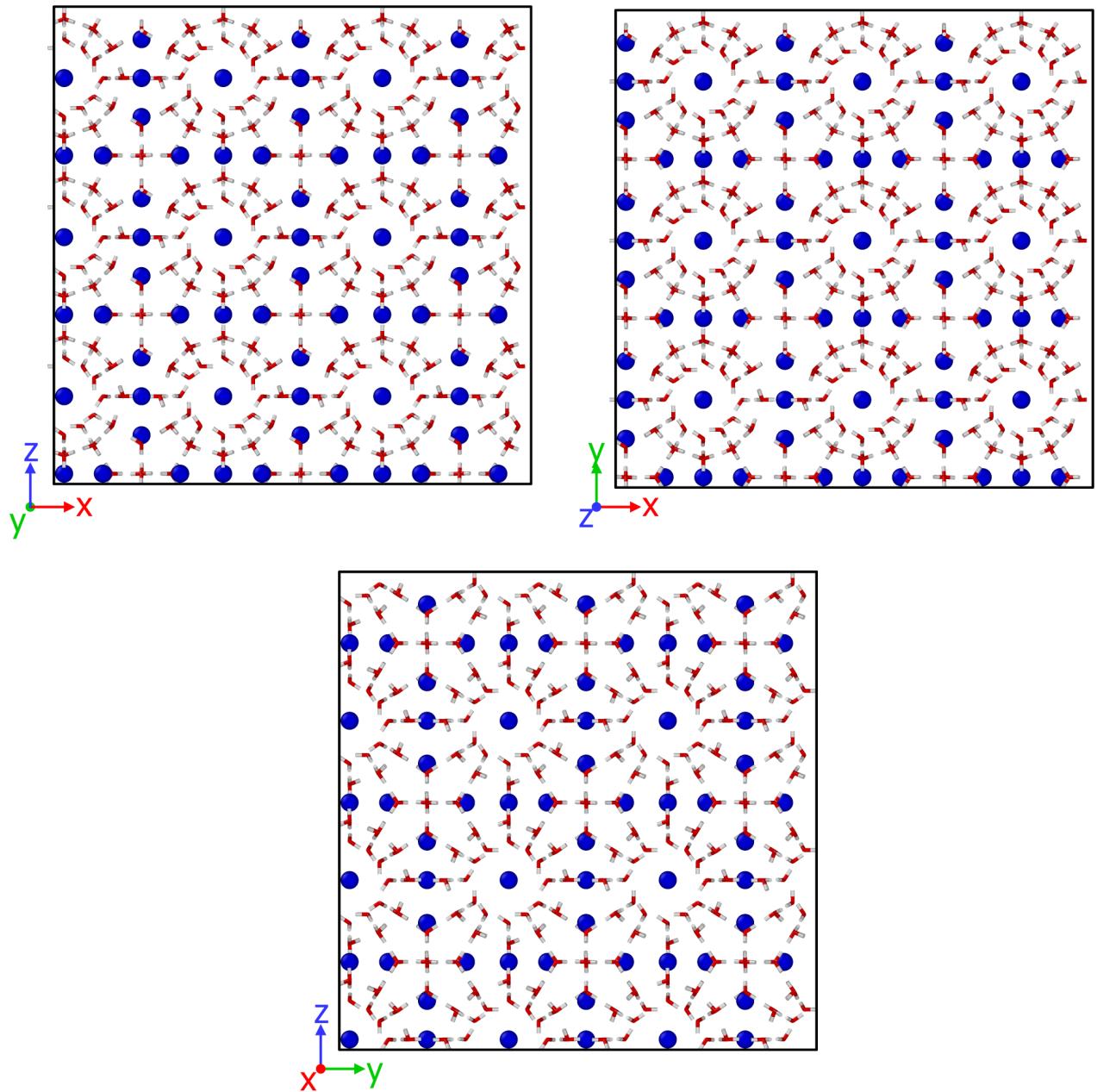


Рис. 3.9: Начальная конфигурация системы в различных проекциях. Молекулы воды изображены v-образными палочками, молекулы метана – синими шариками.

Был рассмотрен процесс диссоциации *sI*-гидрата метана при давлении 100 атмосфер и нагреве с 250 К до 450 К в течение 10 наносекунд. Исходная система состояла из $3 \times 3 \times 3 = 27$ элементарных ячеек *sI*-гидрата метана. Для моделирования воды использовался потенциал взаимодействия TIP4P/Ice, взаимодействие метана осуществлялось по модели OPLS-UA. Для нахожде-

ния параметров ϵ и σ перекрестного взаимодействия между водой и метаном применялись правила Лоренца-Бергло. Система состояла из 1242 атомов кислорода, 2484 атомов водорода и 216 молекул метана. Применялся временной шаг 2 фс. Моделирование проводилось для восьми идентичных независимых систем. Процесс диссоциации наблюдался визуально, путем графического изображения ячейки моделирования, а также отслеживались температура, давление в системе, её плотность и величина потенциальной энергии.

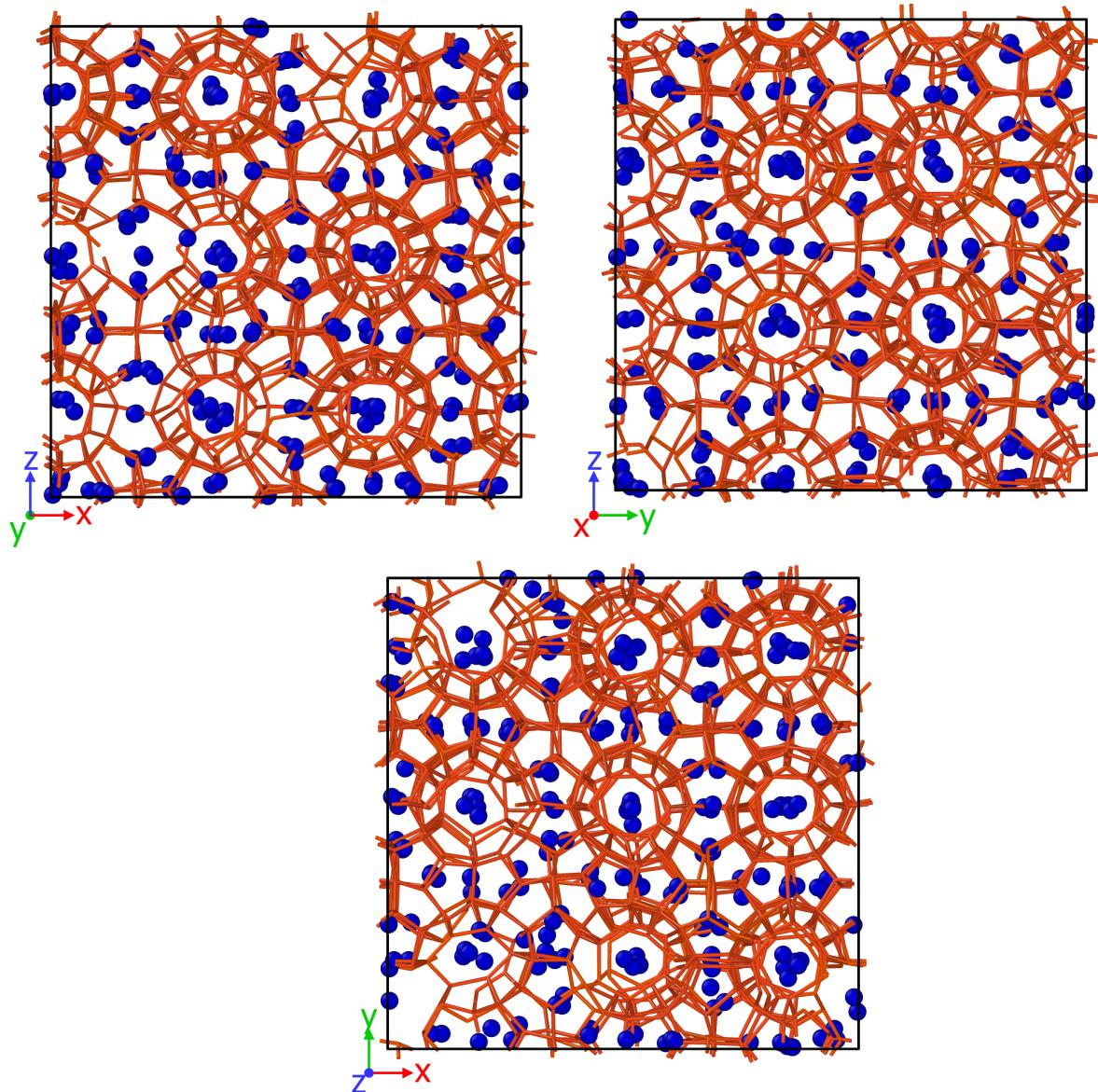


Рис. 3.10: Момент начала плавления системы при $T = 425$ К в различных проекциях. Связи между молекулами воды в гидрате отрисованы оранжевым цветом. Видны участки, где началось плавление кристалла.

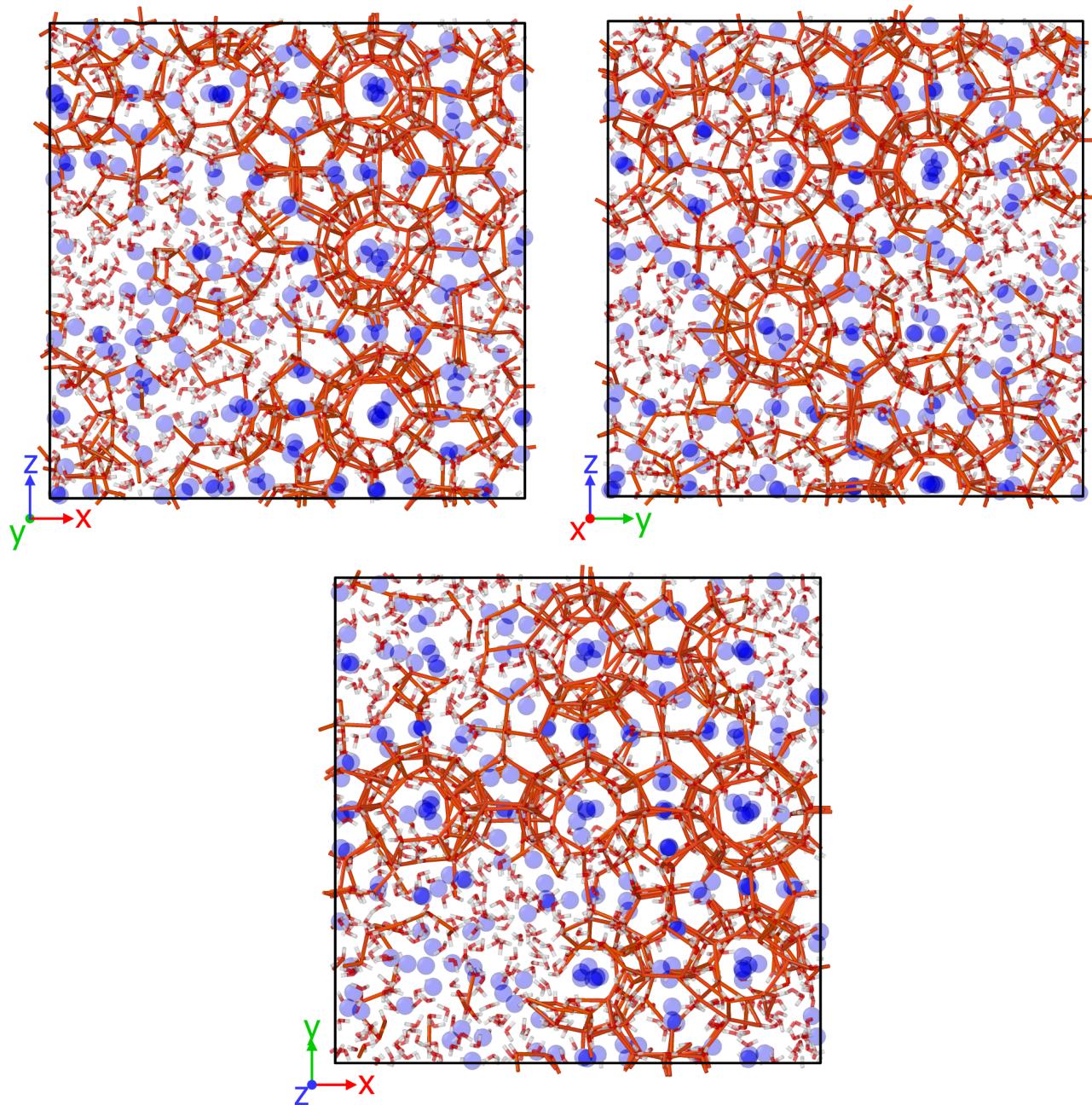


Рис. 3.11: Дальнейшее разрушение структуры гидрата.

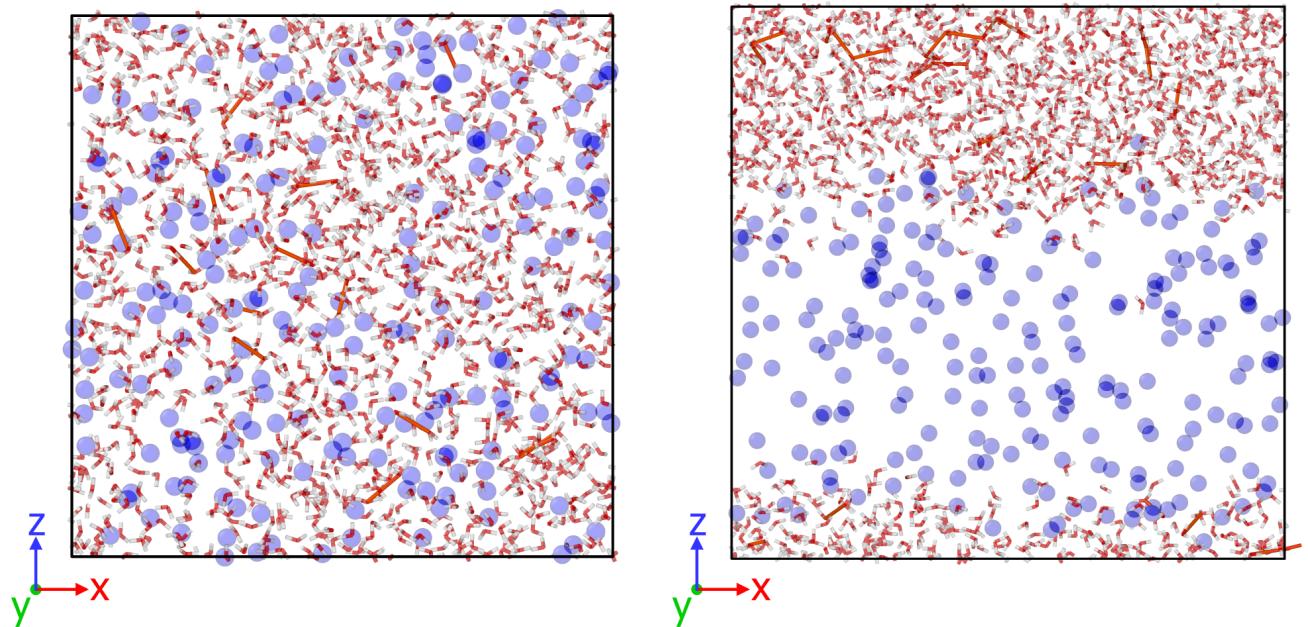


Рис. 3.12: Окончательное разрушение структуры гидрата и формирование жидкой двухфазной системы метан-вода.

Плавлению кристалла гидрата метана, предшествует достаточно длительный промежуток времени, где происходит линейный рост приведенных на рис. 3.13 термодинамических характеристик системы. Затем, спустя около 9 нс с начала симуляции, что соответствует температуре системы 425 К, происходит разрыв водородных связей в отдельных полостях решетки (рис. 3.10) и практически мгновенно происходит разрушение структуры гидрата, с последующим формированием двухфазной жидкой системы метан-вода (рис. 3.11-3.12).

Число молекул воды, образующих структуру гидрата до момента 9 нс монотонно снижается. Фазовому переходу соответствует скачкообразное падение их количества до нуля. Соответствующая зависимость была получена с использованием алгоритма CHILL+ и представлена на рис. 3.14. Отслеживаемые термодинамические характеристики системы также испытывают резкий скачок в данный момент времени. Сравнивая данные параметры для всех моделерваний, можно увидеть что процесс протекает одинаково во всех случаях.

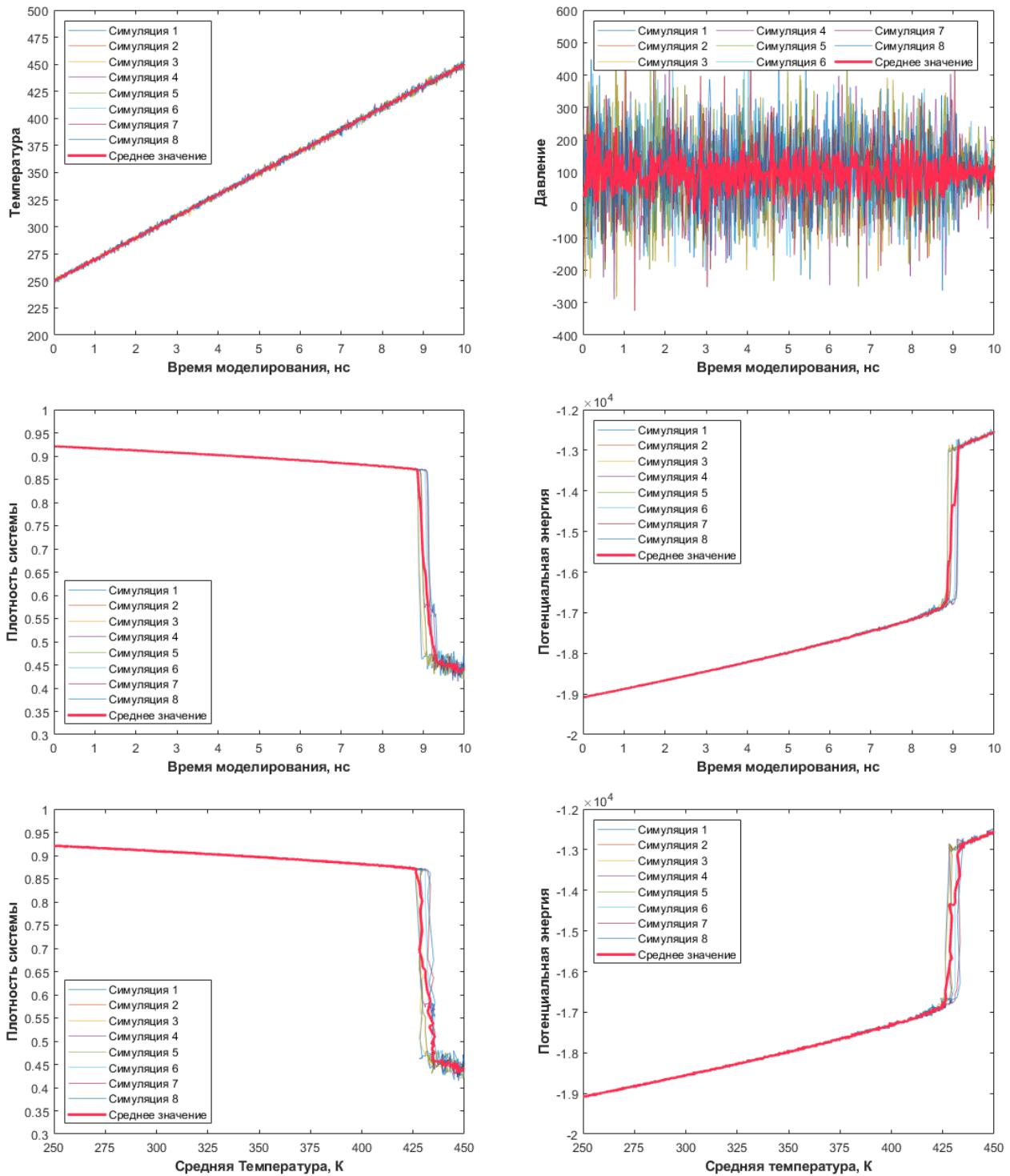


Рис. 3.13: Зависимости термодинамических параметров системы: температуры, давления, плотности, потенциальной энергии системы от времени, а также плотности и потенциальной энергии от усредненной температуры.

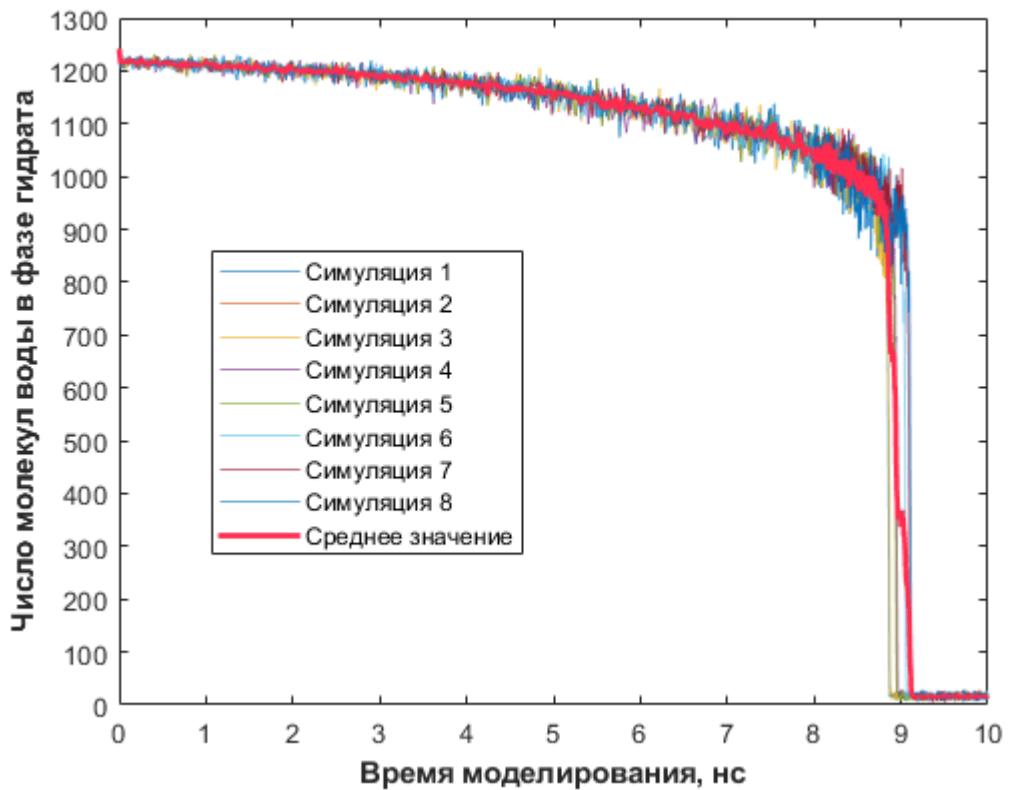


Рис. 3.14: Зависимость числа молекул воды, составляющих фазу гидрата от времени моделирования.

Число молекул воды, образующих структуру гидрата до момента 9 нс монотонно снижается. Фазовому переходу соответствует скачкообразное падение их количества до нуля. Соответствующая зависимость была получена с использованием алгоритма CHILL+ и представлена на рис. 3.14. Отслеживаемые термодинамические характеристики системы также испытывают резкий скачок в данный момент времени. Для всех 8 смоделированных систем зависимости температуры, давления, плотности, потенциальной энергии совпадают, и числа молекул воды, принадлежащих фазе гидрата, имеют одинаковый вид.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе произведено моделирование процесса образования гидрата метана из переохлажденной жидкокой системы метан-вода. Были выявлены особенности гидратообразования в зависимости от различной скорости охлаждения до исходной температуры, при которой рассматривалось затвердевание. Так, при большей скорости охлаждения, возникновению критического зародыша в среднем соответствует более ранний момент времени, рост гидрата метана происходит быстрее. Более детальный сравнительный анализ полученных структур возможно было бы осуществить с использованием алгоритмов, позволяющих идентифицировать отдельные типы полостей гидратов.

Диссоциация *sI*-гидрата метана, смоделированная для восьми независимых систем, во всех случаях имеет одинаковую динамику и не демонстрирует стохастичности, как в случае зародышеобразования. Плавление кристаллической решетки происходит при температуре 425 К для времени моделирования 10 нс, что соответствует скорости отжига $2 \cdot 10^{10}$ К/с. В связи с последним обстоятельством возникает интерес к поиску ответов на следующие вопросы: каким образом зависит температура плавления идеального кристалла гидрата метана в зависимости от скорости отжига? Как вид этой зависимости различается для решеток *sI* и *sII* типов или для различных «гостей»?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Humphry, D. The Bakerian Lecture. On some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygene, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies / D. Humphry. – Текст: непосредственный // Phil. Trans. R. Soc. – 1811. – Vol. 101. – P. 1-35.
2. Faraday, M. On fluid chlorine / M. Faraday. – Текст: непосредственный // Phil. Trans. Roy. Soc. – 1823. – Vol. 113.– P. 160-165.
3. Roozeboom, H.W.B. Sur l'hydrate de l'acide sulfureux / H.W.B Roozeboom. – Текст: непосредственный // Rec. Trav. Chem. Pays-Bas. – 1884. – Vol .3. – P. 26.
4. Villard, P. Sur quelques nouveaux hydrates de gaz / P. Villard. – Текст: непосредственный // Compt. Rend. – 1888. – Vol. 106. – P. 1602-1603.
5. de Forcrand, R. Sur la composition des hydrates de gaz / R. de Forcrand. – Текст: непосредственный // Compt. Rend – 1902. – Vol. 135. – P. 959.
6. Hammerschmidt, E.G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines / E.G. Hammerschmidt. – Текст: непосредственный // Ind. Eng. Chem. – 1934. – Vol. 26. – № 8. – P. 851-855.
7. von Stackelberg, M. Zur Struktur der Gashydrate / M. von Stackelberg, H.R. Muller. – Текст: непосредственный // Naturwiss. – 1951.– Vol. 38.– P. 456.
8. von Stackelberg, M. Feste Gashydrate II: Struktur und Raumchemie / M. von Stackelberg, H.R. Muller. – Текст: непосредственный // Zeitschrift für Elektrochemie. – 1954. – Vol. 58. – № 1. – P. 25-39.

9. Claussen, W. F. Solubilities and Structures in Aqueous Aliphatic Hydrocarbon Solutions / W. F. Claussen, M. F. Polglase.. – Текст: непосредственный // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – Vol. 74. – № 19. – P. 4817–4819.
10. A new clathrate hydrate structure / J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell. – Текст: непосредственный // Nature. – 1987. – Vol. 325. – № 6100. – P. 135-136.
11. Dyadin Y.A. Decomposition of methane hydrates up to 15 kbar / Y.A. Dyadin, E.Y. Aladko, E.G.Larionov. – Текст: непосредственный // Mendeleev Communications. – 1997. – Vol. 7. – № 1. – P. 34-35.
12. J. H. van der Waals. Clathrate Solutions / J. H. van der Waals, J. C. Platteeuw. – Текст: непосредственный // Adv. Chem. Phys. – 1958. – Vol. 2. – P. 1-57.
13. Cage Occupancy and Compressibility of Deuterated N₂-Clathrate Hydrate by Neutron Diffraction / W.F. Kuhs, B. Chazallon, P.G. Radaelli, F. Pauer .– Текст: непосредственный // Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry. – 1997. – Vol. 29. – P. 65-77.
14. Gas hydrates in sustainable chemistry / A. Hassanpouryouzband, E. Joonaki, M. V. Farahani, S. Takeya [et. al]. – Текст: непосредственный // Chem. Soc. Rev. – 2020. – Vol. 49. – P. 5225.
15. Durham, W.B. Ductile flow of methane hydrate / W.B. Durham, L.A. Stern, S. H. Kirby. – Текст: непосредственный // Canadian Journal of Physics . – 2003. – Vol. 81. – №1. – P. 373-380.
16. Davidson, D. W. Xenon-129 NMR and the thermodynamic parameters of xenon hydrate / D. W. Davidson, Y. P. Handa, J. A. Ripmeester. – Текст: непосредственный // J. Phys. Chem. – 1986. – Vol. 90. – № 24. – P. 6549-6552.
17. Waite, F. Thermal property measurements in Tetrahydrofuran (THF) hydrate and hydrate-bearing sediment between -25 and +4°C, and their application to methane hydrate William / F. Waite, L.Y. Gilbert, William J. Winters, David H. Mason. – Текст: непосредственный // Gas hydrates: materials from 5th International Conference, (June 13-16 of 2005). – Trondheim, Norway, 2005. – P. 252-259.

18. Kea, W. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models / W. Kea, T. M. Svartaasb, D. Chena. – Текст: непосредственный // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2019. – Vol. 61. – P. 169-196.
19. Guo, G. Open questions on methane hydrate nucleation / G. Guo, Z. Zhang. – Текст: непосредственный. // Communications Chemistry. – 2021. – Vol. 4, № 102.
20. Mullin, J. W. Crystallization: учебное пособие / J. W. Mullin. – Oxford: Изд-во Butterworth-Heinemann, 2001. – Текст: непосредственный.
21. Jacobson, L. C. Amorphous Precursors in the Nucleation of Clathrate Hydrates / L. C. Jacobson, W. Hujo, V. Molinero. – Текст: непосредственный // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. – № 33. – P. 11806–11811.
22. Verlet, L. Computer "Experiments"on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules / L. Verlet. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. – Vol. 159. – № 1. – P. 98-103.
23. Molinero, V. Water Modeled As an Intermediate Element between Carbon and Silicon / V. Molinero, E. B. Moore. – Текст: непосредственный // J. Phys. Chem. B. – 2009. – Vol. 113. – № 13. – P. 4008 - 4016.
24. Berendsen, H. J. C. Interaction models of water in relation to protein hydration / H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, J. Hermans. – Текст:непосредственный // Intermolecular forces: Proceedings of the Fourteenth Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry, (April 13-16 of 1981). – Jerusalem, Israel, 1981. – P. 331-342.
25. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water / W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey [et al.]. – Текст: непосредственный // J. Chem. Phys. – 1983. – Vol. 49. – № 2. – P. 926.
26. Mahoney, M. W. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions / M. W. Mahoney, W. L. Jorgensen. – Текст:непосредственный // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 112. – P. 8910-8922.

27. Simple water models. – Изображение // Wikipedia. The free encyclopedia: [сайт]. – URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Water_model#/media/File:Water_models.svg (Дата обращения 25.05.2022).
28. Abascal, J. L. F. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice / J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández, C. Vega. – Текст: непосредственный // J. Chem. Phys. – Vol. 122. – № 23. – P. 234511.
29. Four site water model. – Изображение // SklogWiki: [сайт]. – URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Water_model#/media/File:Water_models.svg (Дата обращения 25.05.2022).
30. Jorgensen, W. L. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons / W. L. Jorgensen, J. D. Madura, C. J. Swenson. – Текст: непосредственный // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – Vol. 106. – № 22. – P. 6638–6646.
31. Lorentz, H. A. Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase / H. A. Lorentz .– Текст: непосредственный // Annalen der Physik. – 1881. – Vol. 248. – № 1. – P. 127-136.
32. Berthelot, D. Sur le mélange des gaz / D. Berthelot. – Текст: непосредственный // Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences. – 1898. Vol. – 126. P. 1703-1855.
33. Sveinsson, H. A. Molecular modeling of fracture in methane hydrates: Thesis for the degree of Master of Science / Henrik Andersen Sveinsson. – Oslo, 2015. – P. 64. – Изображение.
34. Jacobson, L. C. A Methane–Water Model for Coarse-Grained Simulations of Solutions and Clathrate Hydrates / L. C. Jacobson, V. Molinero. – Текст: непосредственный // J. Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 114. – № 21. – P. 7302–7311.
35. Stillinger, S.H. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon / F. H. Stillinger, T. A. Weber // Phys. Rev. B. – 1985. – Vol. 31. – № 8. – P. 5262.

36. Jacobson, L. C. Thermodynamic Stability and Growth of Guest-Free Clathrate Hydrates: A Low Density Crystal Phase of Water / L. C. Jacobson, W. Hujo, V. Molinero. – Текст: непосредственный // J. Phys. Chem. B. – 2009. – Vol. 113. – № 30. – P. 10298-10307. 10298-10307.
37. Baez, L. A. Computer Simulation of the Crystal Growth and Dissolution of Natural Gas Hydrates / L. A. Baez, P. Clancy. – Текст: непосредственный // Ann. N. Y. Acad. Sci. – 1994. – Vol. 715. – № 1. – P. 177-186.
38. Nguyen, A. H. Identification of Clathrate Hydrates, Hexagonal Ice, Cubic Ice, and Liquid Water in Simulations: the CHILL+ Algorithm / A. H. Nguyen, V. Molinero. – Текст: непосредственный // J. Phys. Chem. B. – 2015. – Vol. 119. – № 29. – P. 9369-9376.
39. Steinhardt, P. J. Bond-orientational order in liquids and glasses / P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, M. Ronchetti. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 28. – № 2. – P. 784.
40. ten Wolde, P. R. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling / P.R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero, D. Frenkel. – Текст: непосредственный // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 104. – № 24. – P. 9932.
41. Water proton configurations in structures I, II, and H clathrate hydrate unit cells / F. Takeuchi, M. Hiratsuka, R. Ohmura, S. Alavi [et al.]. – Текст: непосредственный // J. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 138. – № 12. – P. 124504.
42. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales / A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu. – Текст: непосредственный // Comp. Phys. Comm. – 2022. – Vol. 271. – № 4. – P. 10817.
43. Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool / A. Stukowski. – Текст: непосредственный // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. – 2010. – Vol. 18. – № 1. – P. 015012

ПРИЛОЖЕНИЕ А.

Скрипт LAMMPS для плавления гидрата метана с использованием крупнозернистой модели

```
units real
boundary p p p
atom_style atomic

read_data "si_cell_mw.data"

replicate 4 4 4

mass 1 18.0154
mass 2 16.043

group mW type 1
group Msw type 2

pair_style sw
pair_coeff * * mhmw.sw mW Msw

neigh_modify delay 0 every 1 check yes
timestep 10

variable T_init equal 425.0
variable T_fin equal 425.0

velocity all create ${T_init} 128412
```

```

fix NPT all npt temp ${T_init} ${T_fin} $(100*dt) &
    iso 100.0 100.0 $(1000*dt)

thermo_style custom step cpuremain temp press density pe
thermo 1000
dump trj all custom 500 trj/lmptrj.melt id type x y z

run 2000000
write_restart restarts/melt.restart

```

**Скрипт LAMMPS для охлаждения жидкой системы
метан-вода с использованием крупнозернистой модели**

```

read_restart restarts/melt.restart
reset_timestep 0

neigh_modify delay 0 every 1 check yes

pair_style sw
pair_coeff * * mhmw.sw mW Msw

timestep 10

variable P_in equal 100.0
variable P_fin equal 500.0
variable T_in equal 425.0
variable T_fin equal 210.0

```

```

thermo_style custom step cpuremain temp press density pe
thermo 1000

fix NPT all npt temp ${T_in} ${T_in} $(100*dt) &
    iso ${P_in} ${P_fin} $(1000*dt)

```

```
dump trj all custom 100 trj/lmptrj.press id type x y z  
run 100000
```

```
unfix NPT  
undump trj  
reset_timestep 0
```

```
fix NPT all npt temp ${T_in} ${T_fin} $(100*dt) &  
    iso ${P_fin} ${P_fin} $(1000*dt)  
dump trj all custom 500 trj/lmptrj.cool id type x y z  
run 2150000
```

Скрипт LAMMPS для моделирования процесса роста гидрата метана из жидкой переохлажденной системы

```
read_restart restarts/nuclei_init.restart  
reset_timestep 0
```

```
neigh_modify delay 0 every 1 check yes
```

```
pair_style sw  
pair_coeff * * mhmw.sw mW Msw
```

```
timestep 10
```

```
variable P equal 500.0  
variable T equal 210.0
```

```
fix NPT all npt temp $T $T $(100*dt) iso $P $P $(1000*dt)
```

```
thermo_style custom step elapsed cpuremain pe density  
thermo 5000
```

```
variable rho equal density
```

```

fix 11 all ave/time 10000 9 100000 v_rho &
    file thermo/out.density
fix 12 all ave/time 10000 9 100000 c_thermo_pe &
    file thermo/out.p_energy
fix 13 all ave/time 10000 9 100000 c_thermo_temp &
    file thermo/out.temp
fix 14 all ave/time 10000 9 100000 c_thermo_press &
    file thermo/out.press

dump trj all custom 10000 trj/lmptrj.nuclei id type x y z

run 5000000

write_restart restarts/nuclei_50ns.restart

```

Скрипт LAMMPS для плавления гидрата метана с использованием моделей TIP4P/Ice и OPLS-UA

```

units real
dimension 3
boundary p p p

atom_style full
pair_style lj/cut/tip4p/long 1 2 1 1 0.1577 10
kspace_style pppm/tip4p 1.0e-4
bond_style harmonic
angle_style harmonic
pair_modify mix arithmetic

read_data "si_cell.data"

replicate 3 3 3

```

```

pair_coeff 1 1 0.21084 3.1668
pair_coeff 1 2 0 0
pair_coeff 2 2 0 0
pair_coeff 3 3 0.294 3.73

bond_coeff 1 0.0 0.9572
angle_coeff 1 0.0 104.52

mass 1 15.9994
mass 2 1.008
mass 3 16.043

group water type 1 2
group methane type 3
group oxygen type 1

fix H2O water shake 1e-4 100 0 a 1 b 1

variable T_in equal 250.0
variable T_fin equal 450.0

timestep 2

velocity all create ${T_in} 241273
run 0
velocity all scale ${T_in}

fix NPT all npt temp ${T_in} ${T_fin} $(100*dt) &
    iso 100.0 100.0 $(1000*dt)

neigh_modify delay 0 every 1 check yes

thermo_style custom step cpuremain temp press density pe

```

```
thermo 1000

dump trj all atom 1000 trj/lmptrj.melt

variable rho equal density

fix 1 all ave/time 1000 9 10000 v_rho &
      file thermo/out.density
fix 2 all ave/time 1000 9 10000 c_thermo_pe &
      file thermo/out.p_energy
fix 3 all ave/time 1000 9 10000 c_thermo_temp &
      file thermo/out.temp
fix 4 all ave/time 1000 9 10000 c_thermo_press &
      file thermo/out.press

restart 1000000 restart/melt.*.restart

run 5000000

write_restart restart/melt_10ns.restart
```