

УДК 548.562:541.124/.128+536.7+541.12

Динамические, термодинамические и механические свойства газовых гидратов структуры I и II

Т. М. Инербаев, О. С. Субботин, В. Р. Белослудов, Р. В. Белослудов, Е. Кавазое, Д.-И. Кудо

ТАЛГАТ МУРАТОВИЧ ИНЕРБАЕВ — научный сотрудник Института неорганической химии СО РАН (ИНХ СО РАН). Область научных интересов: фазовые диаграммы льдов и клатратных гидратов.

ОЛЕГ СЕРГЕЕВИЧ СУББОТИН — младший научный сотрудник ИНХ СО РАН. Область научных интересов: фазовые диаграммы льдов и клатратных гидратов.

ВЛАДИМИР РОМАНОВИЧ БЕЛОСЛУДОВ — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией ИНХ СО РАН. Область научных интересов: статистическая физика, исследование материалов, фазовые переходы, механические и термодинамические свойства кристаллических и аморфных веществ.

РОДИОН ВЛАДИМИРОВИЧ БЕЛОСЛУДОВ — кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник ИНХ СО РАН. Область научных интересов: квантовая механика и статистическая физика, исследование клатратных соединений, дизайн новых материалов.

ЕОШИЮКИ КАВАЗОЕ (YOSHUYUKI KAWAZOE) — профессор, заведующий лабораторией Института исследования материалов университета Тохоку. Область научных интересов: квантовая механика и статистическая физика, исследование материалов, дизайн новых материалов.

ДЖУН-ИЧИ КУДО (JUN-ICHI KUDOH) — профессор, заведующий лабораторией Института исследований северо-восточной Азии университета Тохоку. Область научных интересов: методы вычислений.

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН, тел. (8-3832)34-30-57, факс (8-3832)34-44-89, E-mail bel@casper.che.nsk.su

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-77, Japan, тел. 09023621516, факс +81-22-215-2052, E-mail kawazoe@imr.edu

В последнее время значительно возрос интерес к исследованиям свойств газовых гидратов, что обусловлено рядом причин. Природные газовые гидраты, состоящие в основном из гидрата метана, рассматриваются как перспективные источники углеводородного сырья. Согласно имеющимся оценкам, запасы природного газа, сосредоточенного в газогидратной фазе, весьма значительны [1]. Вместе с тем газовые гидраты, существующие при температурах и давлениях, близких к условиям их разложения, представляют потенциальную экологическую опасность — в случае смещения теплового равновесия освободившийся метан может внести весомый вклад в «парниковый эффект» [2]. В связи с этим знание динамических, термодинамических и механических свойств газовых гидратов весьма важно для оценки их поведения при освоении газогидратных месторождений.

К сказанному следует добавить, что планета Уран, ее спутник Ганимед, спутник Сатурна Титан и другие небесные тела в значительной мере состоят из льда и гидрата метана [3], что, естественно, определяет интерес к исследованиям газовых гидратов при гораздо

более высоких давлениях в рамках проблемы происхождения небесных тел.

Существующие подходы к описанию газогидратных систем

С химической точки зрения газовые гидраты представляют собой соединения включения (клатраты), построенные на основе каркаса из молекул воды, в полости которого внедрены в качестве молекул-гостей молекулы газов или легкокипящих жидкостей. Для кристаллов газовых гидратов характерны две кубические структуры, обозначаемые как структуры КС-I и КС-II.

Для описания термодинамических свойств газовых гидратов в настоящее время используется теория Ван-дер-Ваальса и Платтеу [4, 5], которая основывается на следующих предположениях:

1) решетка хозяина не деформируется вне зависимости от степени заполнения полостей и сорта молекул-гостей;

2) в каждой молекулярной полости может находиться не более одной молекулы-гостя;

3) взаимодействие гость—гость считается пренебрежимо малым;

4) к термодинамическому описанию газогидратных систем применима классическая статистическая физика.

Несмотря на успешное описание в рамках теории Ван-дер-Ваальса—Плагтеу термодинамических свойств соединений клатратного типа, известные на сегодня экспериментальные факты говорят о том, что предположения, на которых основана эта теория, в ряде случаев не являются корректными.

Экспериментальные исследования структурных фазовых переходов в различных газовых гидратах показали, что молекулы-гости определяют не только симметрию кристаллической решетки гидратов, но и последовательность структурных фазовых переходов в этих системах, осуществляемых под давлением [6—13]. Помимо этих результатов, есть еще целый ряд данных, указывающих на существенное влияние молекул-гостей на решетку хозяина. Так, постоянная решетки гидратов одной и той же структуры при одинаковых внешних условиях существенно зависит от сорта заключенных в полости молекул-гостей. В работах [14—16] приведены данные для различных гидратов по зависимости постоянной решетки гидрата структуры КС-II от температуры при атмосферном давлении. Для гидратов структуры КС-I постоянная решетки также зависит от сорта молекул-гостей [17—21].

При исследовании структуры гидратов ксенона и криптона [22] было обнаружено существенное различие плотностей колебательных состояний решеток гидратов и льда I_h в частотном интервале 0—132 см⁻¹. Это позволило сделать заключение о том, что взаимодействие молекул-гостей с решеткой хозяина приводит к сдвигу плотности колебательных состояний решетки гидрата в высокочастотную область, в то время как структура льда отличается устойчивостью. Икеда и др. [18], анализируя данные дифракционного метода по рассеянию нейтронов для дейтерированных гидратов CO₂ и Xe, обнаружили, что искажение решетки хозяина зависит от размера молекул гостей, взаимодействующих с окружающими их молекулами воды, образующими полости.

Экспериментальные исследования выявляют сложный характер фазовых переходов во льдах [23] и гидратах [24, 25]. Эти кристаллы в области достаточно высоких температур при изменении давления претерпевают структурные фазовые переходы между различными кристаллическими модификациями. При низких температурах и высоких давлениях наблюдались переходы кристалл—аморфное тело, которые не могут быть описаны как процесс обычного термодинамического плавления, поскольку в этом случае не происходит смены фаз при переходе линии равенства термодинамических потенциалов кристаллической и аморфной фаз, и кристалл может существовать как метастабильный вплоть до границы абсолютной устойчивости, что необходимо учитывать при построении фазовых диаграмм. Установлено, что давление, при котором осуществляется переход кристалла в аморфную фазу, сильно зависит от сорта молекул-гостей [24, 25].

Как известно, фазовые переходы первого рода реализуются по механизму, инициирующему образование зародышей новой фазы. Результаты молекулярно-динамического моделирования плавления кристаллов

кремния [26—28] и меди [29] показали, что для бездефектного кристалла возможно состояние достаточно сильного перегрева выше температуры плавления вплоть до потери им механической устойчивости. Другими словами, решетка подвергается механическому плавлению и кристалл переходит в аморфное состояние. Кристалл с введенными в него дефектами, напротив, перегреть не удается, так как дефекты решетки являются центрами нуклеации новой фазы и структура испытывает фазовый переход первого рода — термодинамическое плавление. Отметим, что основным отличием термодинамического плавления от механического является то, что первый процесс представляет собой гетерогенное плавление и для его описания надо знать свойства по крайней мере двух фаз, тогда как второй процесс — это гомогенное плавление, для описания которого достаточно иметь необходимые данные только об одной фазе. Поскольку абсолютно бездефектных кристаллов не существует, механическое плавление может наблюдаться только при низких температурах и высоких давлениях, когда подвижность молекул в кристалле низкая и процесс образования зародышей новой фазы подавлен.

В настоящее время одной из широко обсуждаемых в мировой литературе проблем является возможность более чем однократного заполнения больших гидратных полостей малыми молекулами-гостями, такими как кислород, азот, аргон и криптон. Этот интерес связан в первую очередь с тем, что до сих пор не понятна причина, по которой данные молекулы-гости образуют гидраты структуры КС-II [15], хотя во всех остальных случаях малые молекулы-гости образуют гидраты структуры КС-I. Недавние исследования показали, что для гидратов азота, кислорода и воздуха степень заполнения больших полостей может меняться от 0,9 до 1,2 при изменении давления от 15 до 250 МПа [30, 31]. С другой стороны, согласно данным [9], для гидрата аргона структуры КС-II при давлениях 340 и 430 МПа степень заполнения больших полостей составляет 1,8 и 2,3, соответственно.

При взаимодействии молекул гостей с решеткой хозяина происходит не только изменение структуры решетки хозяина, но и изменение структуры молекул-гостей. Решетка хозяина может влиять на расстояния между атомами молекулы-гостя, что приводит к изменению спектра внутримолекулярных колебаний молекул-гостей. Как правило, в молекулярных кристаллах частотные диапазоны, в которых проявляются колебания молекул как целого (межмолекулярные колебания) и колебания атомов внутри молекул (внутримолекулярные колебания), сильно различаются. Например, для льда I_h межмолекулярные колебания проявляются в интервале от 0 до 1000 см⁻¹, в то время как самый низкочастотный пик внутримолекулярных колебаний находится при 1600 см⁻¹ [32].

Для описания динамических свойств молекулярных систем обычно используется приближение независимости колебаний решетки и колебаний атомов в молекуле. Методом решеточной динамики в приближении жестких молекул находится спектр колебаний каркаса кристалла и отдельно проводится независимый расчет молекулярных колебаний. В то же время из-за возникающего в кристаллах взаимодействия между молекулами спектры колебаний конденсиро-

ванной фазы вещества обычно сильно отличаются от спектров того же вещества в газовой фазе. Так, в ИК-спектрах структурных модификаций льда пики внутримолекулярных колебаний сдвигаются по отношению к аналогичным спектральным полосам водяного пара: на десятки см^{-1} вследствие изменений валентного угла и на сотни см^{-1} вследствие изменений длины связи О—Н [32, 33]. В газогидратных системах с относительно слабо взаимодействующими с водным каркасом молекулами углеводородов сдвиги частот внутримолекулярных колебаний могут достигать нескольких десятков см^{-1} , причем как в область более низких, так и в область более высоких частот [10, 34–36].

Таким образом, на сегодняшний день уже накоплено достаточно много экспериментальных фактов, которые не находят объяснения в рамках теории Ван-дер-Ваальса—Платтеу. Для дальнейшего изучения клатратных кристаллов необходимо моделирование их свойств на микроскопическом уровне с минимальным числом ограничивающих предположений.

Представленные в настоящей статье исследования являются развитием метода решеточной динамики для модельного описания на атомном уровне свойств газовых гидратов в широком интервале температур и давлений. Этот метод мы использовали для изучения влияния молекул-гостей на структурные, механические, динамические и термодинамические свойства газовых гидратов.

Моделирование свойств молекулярных кристаллов газовых гидратов

Свойства кристаллов газовых гидратов рассчитывались в рамках метода решеточной динамики. Рассмотрим сначала возможности этого метода для определения термодинамических и механических свойств молекулярных кристаллов.

Свободная энергия. При моделировании термодинамических свойств кристаллов методом решеточной динамики в квазигармоническом приближении свободная энергия F_{qh} записывается в виде:

$$F_{qh} = U + F_{vib} \quad (1)$$

где U — потенциальная энергия взаимодействия молекул кристалла, находящихся в положениях равновесия; F_{vib} — зависящий от температуры вклад молекулярных колебаний:

$$F_{vib} = \frac{1}{2} \sum \hbar \omega_j(\mathbf{q}) + k_B T \sum \ln(1 - e^{-\hbar \omega_j(\mathbf{q}) k_B T}) \quad (2)$$

где \hbar — постоянная Планка; $\omega_j(\mathbf{q})$ — собственные частоты колебаний молекул в зависимости от волнового вектора \mathbf{q} , k_B — постоянная Больцмана.

В отличие от ионных кристаллов, где вклад молекулярных колебаний в свободную энергию, как правило, не превышает процента от величины потенциальной энергии, в молекулярных кристаллах этот вклад достигает нескольких десятков процентов и его необходимо учитывать.

В квазигармоническом приближении уравнение свободной энергии кристалла имеет тот же вид, что и в гармоническом, но характеристики системы при заданном объеме зависят от температуры. Эта зависимость определяется путем вычисления свободной

энергии кристалла с последующим расчетом равновесного объема элементарной ячейки при заданных температуре и давлении при помощи известного выражения:

$$p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T,$$

что позволяет частично учесть ангармонический характер молекулярных колебаний.

Модули упругости и критерий Борна. Механическая стабильность кристаллической решетки при заданных внешних условиях означает ее устойчивость по отношению к бесконечно малым искажениям и определяется из обобщенного критерия стабильности Борна [37]. Согласно этому критерию, все детерминанты главных миноров матрицы C_{ij} изотермических (адиабатических) модулей упругости кристалла в обозначениях Фогта должны быть положительны.

Расчет упругих констант твердого тела при различных термодинамических условиях может быть проведен несколькими способами. Адиабатические модули упругости, развиваемые под действием давления, можно найти методом молекулярной динамики [38]. Этот метод был успешно использован для расчета модулей упругости твердого аргона [39] и льда I_h [40]. Серьезными недостатками этого подхода являются большая статистическая ошибка и длительность расчета для получения результатов с высокой точностью. Другим методом расчета модулей упругости молекулярных кристаллов является метод решеточной динамики в квазигармоническом приближении, который позволяет находить упругие константы с большей точностью и при гораздо меньших вычислительных затратах [41].

Выражения для модулей упругости находятся как вторые производные свободной энергии (1) по компонентам тензора деформации кристалла [42]. Для молекулярных кристаллов в приближении жестких молекул выражения модулей упругости получены в [43, 44]. Для вычисления упругих констант необходимо найти производные частот колебаний кристалла по деформациям. Эти производные можно вычислить с помощью алгоритмов [45], которые дают значения частот с гарантированной точностью для любой конфигурации элементарной ячейки кристалла.

Остановимся на деталях расчетов свойств газогидратных систем по методу решеточной динамики.

Потенциалы межмолекулярного взаимодействия. При моделировании взаимодействия в газогидратных системах между молекулами воды в приближении жестких молекул для гидратов структуры КС-I использовался SPC потенциал, а для гидратов структуры КС-II — модифицированный TIP4P потенциал [50]. В качестве начальной конфигурации при расчетах структуры КС-I принималась элементарная ячейка, состоящая из 46 молекул воды и 8 атомов ксенона или молекул метана в больших и малых полостях. Для расчетов структуры КС-II была взята элементарная ячейка, содержащая 136 молекул воды и 24 атома аргона или криптона в больших и малых полостях или 8 молекул пропана только в больших полостях. Координаты атомов кислорода и молекул-гостей определялись из результатов структурных исследований [21,

Параметры потенциала Леннард-Джонса для различных молекул-гостей в газогидратных системах

Молекула-гость	Структура гидрата	4ε, кДж/моль	σ, Å	Ссылка
CH ₄	КС-I	4,922	3,73	[46]
Xe	КС-I	7,68	4,047	[47]
Ar	КС-II	3,984	3,405	[48]
Kr	КС-II	5,546	3,679	[4]
C ₃ H ₈	КС-II	8,058	5,637	[49]

51]. Расположение протонов на водородных связях было принято в соответствии с правилом Бернала—Фаулера [52] так, чтобы полный дипольный момент элементарной ячейки равнялся нулю. Учет дальнего действующего электростатического взаимодействия проводился методом Эвальда.

Молекулы-гости рассматривались как сферически симметричные леннард-джонсовские частицы. Параметры потенциалов взаимодействия молекул-гостей между собой представлены в таблице.

Взаимодействие гость—хозяин также моделировалось потенциалом Леннард-Джонса с параметрами, определенными с помощью стандартного комбинационного правила.

В случае включения в гидратные полости структуры КС-II атомов криптона они смещаются от центров полостей и не локализируются вблизи потенциального минимума [53]. При моделировании методом решеточной динамики свойств гидратов, образованных малыми молекулами-гостями (аргон, криптон), это приводит к тому, что в рассчитанных фоновых спектрах появляются мнимые частоты, соответствующие движению молекул-гостей. В данном случае эти мнимые частоты не означают, что решетка является динамически неустойчивой. Поэтому при расчете свободной энергии они отбрасывались, что равносильно пренебрежению кинетической энергией молекул-гостей при учете потенциальной энергии взаимодействия их между собой и с молекулами воды.

Моделирование свойств кристаллов в приближении жестких молекул было проведено на примере кристаллов льда I_h и гидрата метана структуры КС-I. В качестве начальной конфигурации молекулы воды была выбрана молекула с координатами атомов и зарядами на них, соответствующими потенциалу SPC. Для молекулы метана были использованы следующие параметры: потенциал Леннард-Джонса, взятый из работы [54], характеризуется $\sigma = 3,64 \text{ \AA}$, $\epsilon = 1,365 \text{ кДж/моль}$, длина C—H-связи $1,09 \text{ \AA}$, заряды $-0,56|e|$ и $0,14|e|$ на атомах углерода и водорода, соответственно. Внутримолекулярные колебания описывались с помощью силовых констант, обычно используемых при расчетах молекулярных спектров [55]. Потенциалы межмолекулярных взаимодействий были рассчитаны для льда I_h с параметрами элементарной ячейки $a = 4,5062 \text{ \AA}$, $b = 2,2531 \text{ \AA}$, $c = 7,336 \text{ \AA}$, для гидрата метана с параметрами ячейки $a = b = c = 12 \text{ \AA}$.

Более подробно развитие метода решеточной динамики в применении к системам с нежесткими молекулами описано в работе [56].

Оптимизация геометрии молекулярного кристалла. Для уточнения координат частиц внутри элементарной ячейки кристалла в приближении жестких молекул использовались метод Ньютона—Рафсона для газовых гидратов с однократно заполненными полостями и метод сопряженных градиентов для случая двукратного заполнения гидратных полостей [57]. Помимо этого, проводилась также оптимизация формы самой элементарной ячейки с тем, чтобы получающийся в расчетах тензор напряжений имел диагональный вид. Такая процедура оптимизации соответствует моделированию свойств кристалла при его однородном всестороннем сжатии [58, 59]. Детали оптимизационных процедур при расчетах систем в приближении жестких молекул представлены в работе [50].

Для систем нежестких молекул оптимизация координат осуществлялась методом сопряженных градиентов в два этапа. На первом этапе проводилась оптимизация в приближении жестких молекул, на втором — оптимизировались координаты атомов внутри молекул. Процедура повторялась до тех пор, пока изменения потенциальной энергии в результате оптимизации не становились достаточно малыми. Разделение на два этапа связано с тем, что рассчитываемая величина изменения координат молекулы в элементарной ячейке на порядок превышает величину изменения координат атомов внутри молекулы.

Тепловое расширение и искажения решетки гидратов КС-I и КС-II

На рис. 1 представлены рассчитанные параметры элементарной ячейки газовых гидратов и пустых решеток КС-I и КС-II в зависимости от температуры при атмосферном давлении.

Для гидрата ксенона параметры решетки при температурах ниже 100 К (рис. 1a) хорошо согласуются с экспериментальными данными [18]. Для гидрата метана совпадение результатов расчетов и экспериментальных данных [20] наблюдается в интервале температур ниже 200 К, т.е. во всей области, где гидрат термодинамически стабилен при атмосферном давлении. Данные для пустой решетки КС-I находятся в хорошем согласии с результатами расчетов методом молекулярной динамики [17].

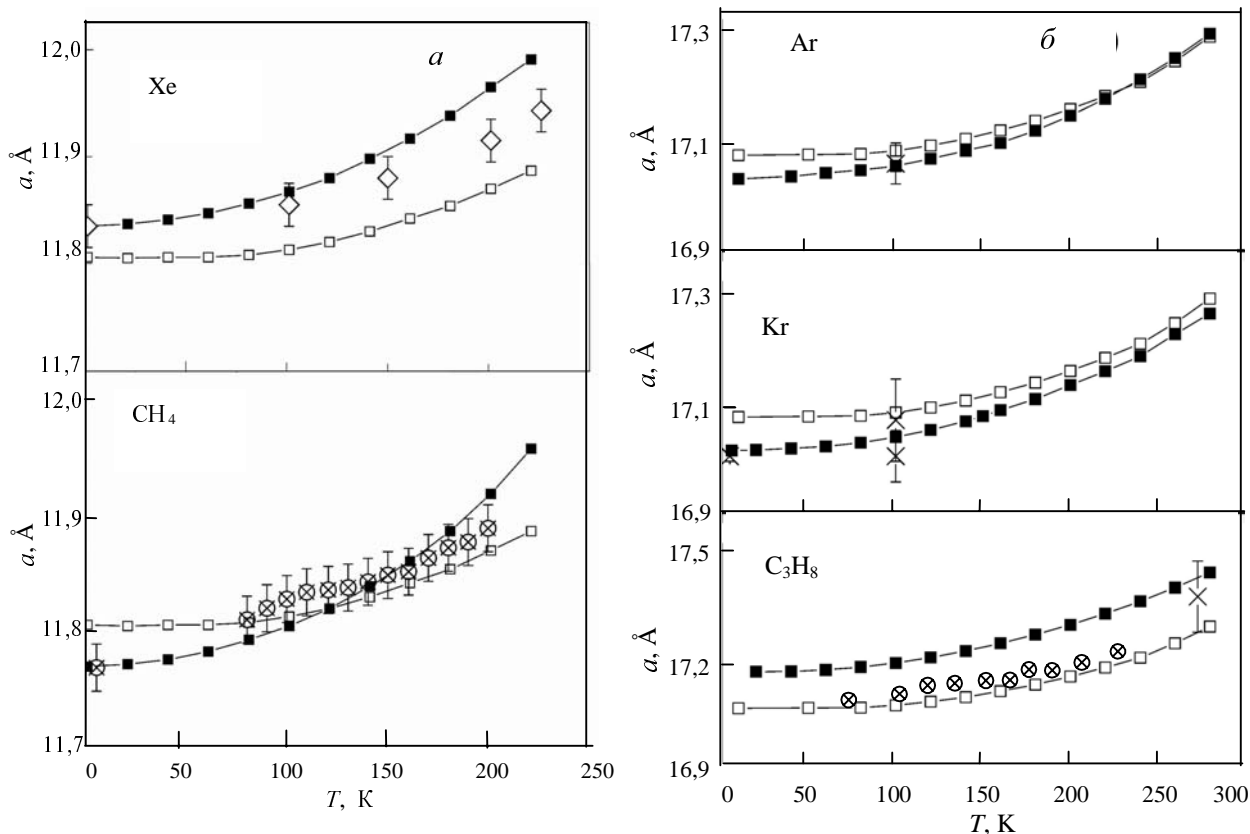


Рис. 1. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки пустой решетки структур КС-I и КС-II и решетки газовых гидратов при атмосферном давлении, рассчитанные по методу решеточной динамики:

■ — решетка с заполненными полостями; □ — пустая решетка. Экспериментальные данные: а — \diamond [18] и \otimes [20]; б — \times [60] и \otimes [61]

Параметры решетки гидратов аргона и криптона (рис. 1б) находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами [60] в области низких температур. Для гидрата пропана рассчитанные значения постоянной решетки при 273 К лежат в пределах экспериментальной погрешности данных, полученных в работе [60], но обнаруживают отклонение около 0,5% от результатов более поздних экспериментов [61].

Сравнение температурной зависимости параметров элементарной ячейки пустой решетки КС-I и гидратов с заполненными полостями (рис. 1а) показывает, что влияние заключенных в полости молекул-гостей на водный каркас значительно. Молекулы метана, имеющие относительно малый ван-дер-ваальсов радиус, при низких температурах эффективно сжимают пустой гидратный каркас, что можно трактовать как положительное химическое давление молекул-гостей на решетку хозяина. При температурах свыше 120 К молекулы метана начинают эффективно растягивать решетку хозяина, что, аналогичным образом, может быть рассмотрено как отрицательное химическое давление. Атомы ксенона, имеющие больший размер, растягивают пустую решетку во всем интервале температур. Используя уравнение состояния $p(V)$ для пустой решетки при некоторой фиксированной температуре, можно рассчитать эффективное давление молекул-гостей на решетку хозяина. Для этого необходимо

вычислить величину равновесного давления пустой решетки с параметрами ячейки, соответствующими гидрату с заполненными полостями. Для гидратов ксенона и метана значения эффективного давления при 20 К равны $-0,067$ и $-0,106$ ГПа, при 200 К они составляют $-0,125$ и $-0,106$ ГПа, соответственно.

Характер влияния молекул, заключенных в полости решетки КС-II, и зависимость эффективного давления от размера молекул-гостей качественно такие же, как и для гидратов структуры КС-I. Малые молекулы аргона и криптона сжимают решетку хозяина, и знак эффективного давления не меняется с ростом температуры. Из рис. 1б видно, что с повышением температуры параметры решетки аргонового и криптонового гидратов становятся близкими и при температуре свыше 225 К практически совпадают с параметрами пустой решетки. Включение в гидратные полости больших молекул пропана приводит к эффективному растяжению решетки хозяина во всем интервале температур. Значения эффективного давления, рассчитанные по зависимости $p(V)$ для пустой решетки КС-II, равны 0,096 и 0,028 ГПа для гидрата аргона, 0,13 и 0,049 ГПа для гидрата криптона и $-0,158$ и $-0,169$ ГПа для гидрата пропана при 20 и 200 К, соответственно.

Упомянутое выше различие между рассчитанными параметрами элементарной ячейки гидрата пропана и экспериментальными данными [61] указывает на не-

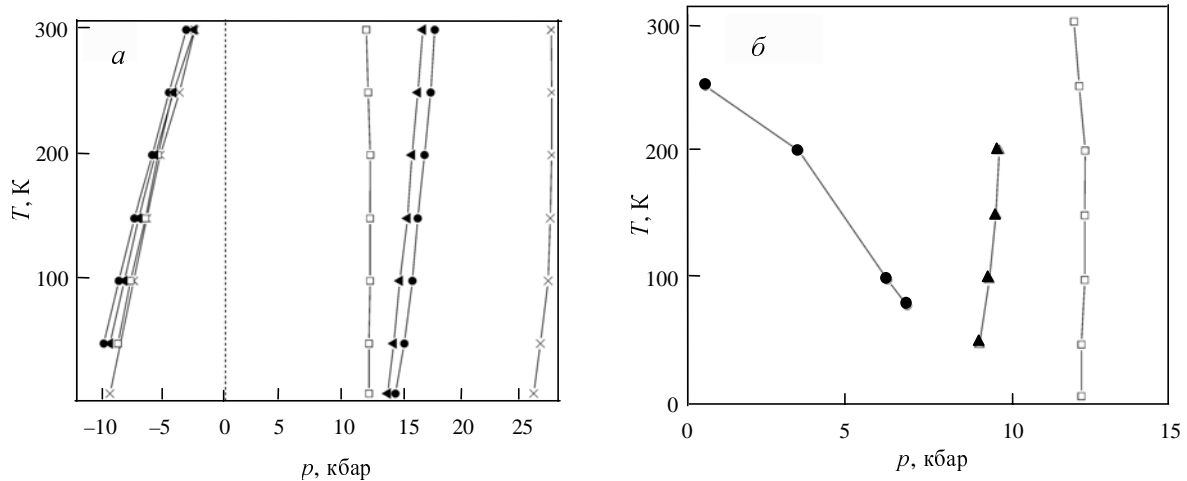


Рис. 2. Границы механической устойчивости пустой решетки структуры КС-II и решетки газовых гидратов при однократном заполнении полостей (а) и двукратном заполнении больших полостей (б):

— пустая решетка; решетка гидрата: \triangle — аргона, \bullet — криптона, \times — пропана

обходимость уточнения параметров взаимодействия, поскольку погрешность 0,5% в расчетах постоянной решетки приводит к большой, около 0,1 ГПа, погрешности вычисления эффективного давления молекул-гостей на решетку хозяина.

Модули упругости и механическая устойчивость решетки гидратов КС-II

Модули упругости и границы механической устойчивости решетки гидратов зависят от типа заключенных в полости молекул-гостей. Эти зависимости для гидратов структуры КС-I исследовались авторами ранее [62, 63]. Ниже изложены результаты изучения зависимости модулей упругости и границ механической устойчивости гидратов структуры КС-II от типа молекул-гостей и степени заполнения полостей решетки хозяина.

Модули упругости и свободная энергия пустой решетки КС-II рассчитаны для широкого интервала

температур и области положительных и отрицательных давлений вплоть до границ механической устойчивости (рис. 2). Как видно из рис. 2а, границы механической устойчивости пустой решетки КС-II близки к границам устойчивости пустой решетки КС-I и льда I_h и очень слабо зависят от температуры. Это означает, что пустые гидратные решетки КС-I и КС-II являются механически устойчивыми, но метастабильными по отношению к реализующейся при данных внешних условиях, структуре льда I_h . Поскольку плотность пустой решетки КС-II больше, область ее механической стабильности несколько шире, чем пустой решетки КС-I. По этой же причине из рассмотренных структур наиболее широкой областью механической стабильности обладает лед I_h .

Результаты расчетов адиабатических модулей упругости пустой решетки КС-II и газовых гидратов аргона, криптона и пропана при температуре 80 К и давлении вплоть до 380 МПа представлены на рис. 3.

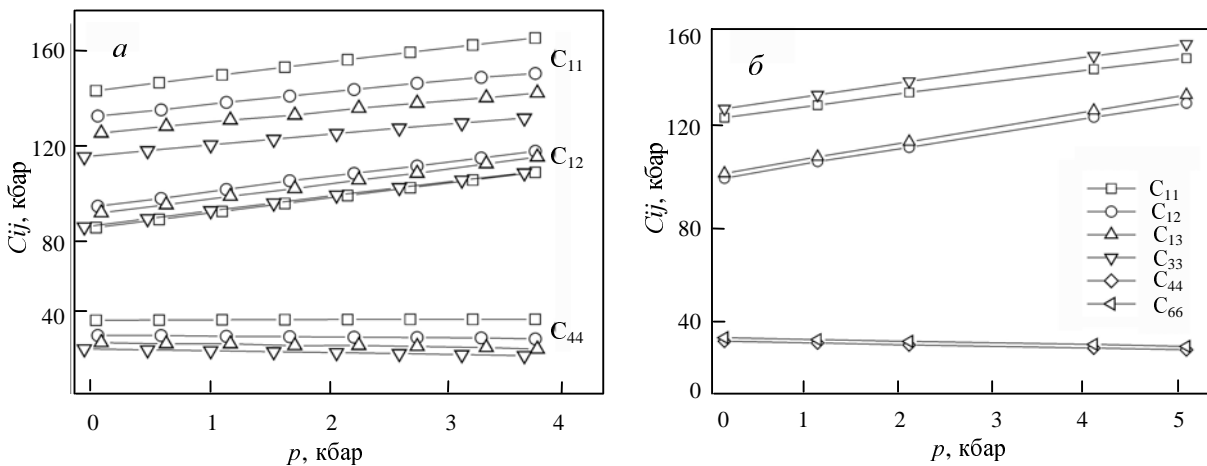


Рис. 3. Зависимость адиабатических модулей упругости от давления пустой решетки КС-II и решетки газовых гидратов аргона, криптона и пропана при однократном заполнении полостей (а) и для гидрата аргона при двукратном заполнении больших полостей (б).

На рис. а: ∇ — пустая решетка; решетка гидрата: Δ — аргона, O — криптона, \times — пропана

Видно, что их величина зависит от сорта молекул-гостей. Наименьшую константу упругости имеет пустая решетка КС-II, с внедрением молекул-гостей по мере увеличения их размера наблюдается рост модулей упругости C_{ij} , исключение составляет лишь величина C_{12} для гидрата пропана (см. рис. 3а). С ростом давления модули C_{11} и C_{12} увеличиваются: тангенсы углов наклона кривых dC_{ij}/dp для гидратов пропана, криптона, аргона и пустой решетки КС-II равны соответственно 6,997; 5,855; 5,328 и 5,12. Значения dC_{ij}/dp составляют $\approx 7,3$ для всех этих структур. Модуль C_{44} решетки гидрата пропана медленно возрастает с увеличением давления ($dC_{44}/dp \approx 0,123$), в то время как для других структур эта величина уменьшается и составляет $-0,47$, $-0,87$, $-0,89$ для гидратов криптона, аргона и пустой решетки КС-II, соответственно. Сравнение констант упругости для гидратов КС-II с аналогичными величинами для гидратов КС-I, полученными ранее [62, 63], показывает следующее. Модули упругости решеток исследованных гидратов КС-I и КС-II близки по абсолютной величине. Для модулей C_{11} и C_{12} отмечен их рост с увеличением давления. Знак величины dC_{44}/dp для решеток КС-I и КС-II зависит от размера молекул-гостей: он положителен, если в гидратные полости заключены большие молекулы, такие как ксенон или пропан, и отрицателен в случае малых молекул-гостей — метана, аргона и криптона.

Для всех рассмотренных гидратов КС-II были рассчитаны границы механической стабильности и спинодали (рис. 3а). Самой узкой областью механической устойчивости обладает пустая решетка КС-II. В области отрицательных давлений молекулы-гости очень слабо влияют на изменение границ механической устойчивости, а при положительных давлениях стабильность гидратов сильно зависит от типа молекул-гостей: с ростом их размера область механической стабильности гидратов становится шире. В области низких температур предел механической устойчивости достигается при давлении около 1,4 ГПа для гидрата аргона, 1,5 ГПа для гидрата криптона и 2,6 ГПа для гидрата пропана. Во всех случаях границы механической устойчивости и спинодали совпадают. Аналогичная зависимость границ механической устойчивости от сорта молекул-гостей была отмечена ранее и для решеток гидратов структуры КС-I [62, 63].

Моделирование свойств газовых гидратов КС-II, образованных малыми молекулами-гостями аргона и криптона, показало, что в случае полного, двукратного заполнения больших полостей кубическая решетка неустойчива по отношению к тетрагональным искажениям. Эти расчеты согласуются с данными, полученными методом молекулярной динамики [64]. Для условий 300 МПа и 80 К были вычислены параметры элементарной ячейки для гидрата аргона $a = b = 17,07 \text{ \AA}$, $c = 17,11 \text{ \AA}$ и для гидрата криптона $a = b = 17,08 \text{ \AA}$ и $c = 17,2 \text{ \AA}$. Рассчитанные модули упругости для решетки гидрата аргона с двойным заполнением больших полостей при 80 К представлены на рис. 3б.

Область механической устойчивости гидратов структуры КС-II с двукратно заполненными большими полостями намного уже, чем у гидратов с однократным заполнением, что видно из сравнения данных, приведенных на рис. 2а и 2б. Область давлений, в которой гидрат криптона с двукратным заполнением

полостей становится механически неустойчивым, сильно сужается с повышением температуры, в то время как для гидрата аргона она меняется очень слабо. Такое различие можно объяснить несколько большим значением ван-дер-ваальсова радиуса атома криптона в сравнении с атомом аргона, что также может служить причиной большего тетрагонального искажения элементарной ячейки гидрата криптона.

Динамические свойства решетки гидратов с учетом нежесткости молекул

На рис. 4 представлены результаты расчетов зависимости плотности фононных состояний решетки льда I_h без учета и с учетом взаимодействия между межмолекулярными и внутримолекулярными колебаниями в кристалле. В области частот, соответствующей трансляционным колебаниям ($0-300 \text{ см}^{-1}$), при учете нежесткости молекул воды, обнаруживается существенное изменение фононных состояний кристаллической решетки льда, что, по-видимому, связано с уменьшением общей жесткости системы молекул за счет возможности внутримолекулярных колебаний.

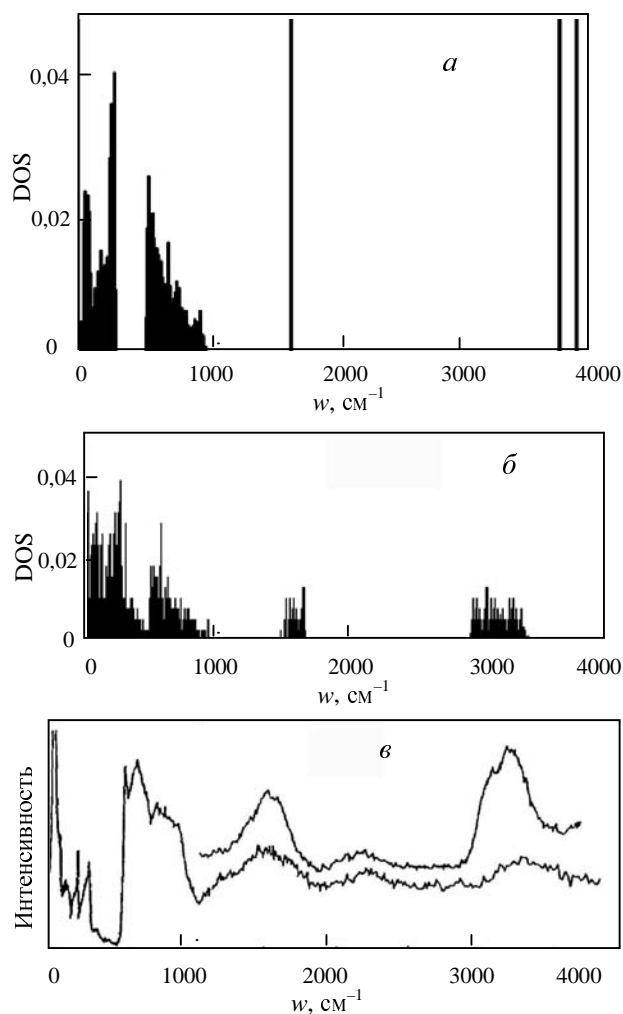


Рис. 4. Рассчитанные плотности фононных состояний (DOS) льда I_h в частотном диапазоне $0-4000 \text{ см}^{-1}$ без учета нежесткости молекул (а) и с учетом нежесткости молекул (б).

в — экспериментальные данные [32]

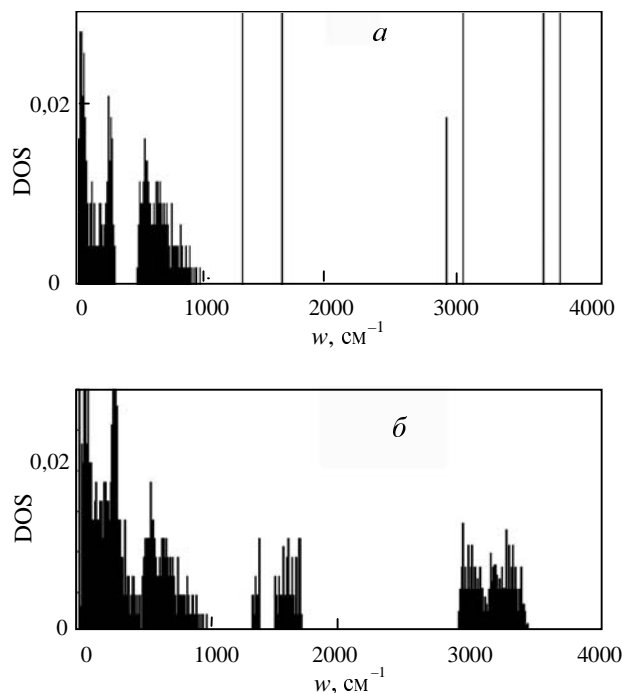


Рис. 5. Рассчитанные плотности фонных состояний (DOS) гидрата метана КС-I в частотном диапазоне 0–4000 см⁻¹ без учета нежесткости молекул (а) и с учетом нежесткости молекул (б)

В области либрационных колебаний (490–980 см⁻¹) изменения динамики решетки льда I_h не столь велики, т.е. характер вращательных колебаний молекулы воды изменяется несильно. В области щели между частотами трансляционных и либрационных колебаний обнаруживается ряд колебаний (см. рис. 4б), характер которых еще не до конца понятен. Этот факт согласуется качественно с экспериментальными данными (рис. 4в).

В области внутримолекулярных колебаний происходит расщепление единичной частоты. В результате вместо одного узкого пика (1614 см⁻¹) (см. рис. 4а) в спектре появляется широкий горб при 1490–1710 см⁻¹ (см. рис. 4б). Это расщепление хорошо согласуется с экспериментальными данными [65].

Аналогичные результаты были получены при расчете полного спектра колебаний кристаллической решетки гидрата метана (рис. 5). Для гидрата метана картина распределения колебаний по частотам качественно изменяется незначительно в сравнении с динамикой решетки льда I_h. Так же, как и для льда I_h, выделяются области трансляционных, либрационных и внутримолекулярных колебаний молекулы метана и воды. В низкочастотной части спектра, где проявляются трансляционные колебания молекул метана, плотность фонных состояний гидрата метана возрастает. При этом нижняя граница либрационных и верхняя граница трансляционных колебаний сдвинута в область более низких частот примерно на 20–30 см⁻¹.

Заключение

Исследования методом решеточной динамики в квазигармоническом приближении структурных, механических, динамических и термодинамических свойств газовых гидратов структуры КС-I и КС-II показали, что одно из основных предположений тео-

рии твердых клатратных растворов Ван-дер-Ваальса—Платтеу, а именно предположение о том, что решетка хозяина является недеформируемой вне зависимости от степени заполнения полостей и сорта молекул-гостей, не выполняется. Путем сравнения рассчитанных параметров элементарной ячейки пустых решеток и гидратов с заполненными полостями получены значения эффективного химического давления молекул-гостей на решетку хозяина при различных температурах, знак и величина которого также зависит от размера заключенных в полости молекул-гостей. Молекулы-гости, несмотря на слабое их взаимодействие с решеткой хозяина и между собой, оказывают существенное влияние на упругие модули и границы механической устойчивости клатратных гидратов. В случае однократного заполнения полостей хозяйской решетки модули упругости кристаллов и границы их механической стабильности находятся в прямой зависимости от ван-дер-ваальсова радиуса молекул-гостей: с увеличением размера заключенных в полости молекул происходит рост модулей упругости решетки и расширение области абсолютной устойчивости.

Рассмотрена возможность двукратного заполнения больших гидратных полостей структуры КС-II (что недоступно в рамках теории Ван-дер-Ваальса—Платтеу. При полном двукратном заполнении больших полостей гидрата структуры КС-II малыми молекулами-гостями аргона и криптона кубическая элементарная ячейка оказывается неустойчивой по отношению к тетрагональным искажениям и область механической устойчивости гидратов в этом случае сильно сужается.

Расчеты, проведенные для льда I_h и гидрата метана КС-I в приближении нежестких молекул показали, что межмолекулярные и внутримолекулярные колебания в таких структурах взаимосвязаны. Учет в теоретической модели нежесткости молекул приводит к более полному описанию экспериментальных спектров, в частности позволяет находить частоты колебаний, обнаруживающихся в экспериментальных работах, но ранее не описанных теоретически.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Сибирского отделения Российской академии наук (грант № 147 «Природные и синтетические газовые гидраты»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kvenvolden K. Ann. New York Acad. Sci., 2000, v. 912, p. 17–22.
2. Revelle R.R. In Changing Climate: Report of the Carbon Dioxide Committee. National Academy Press, 1983, p. 252–261.
3. Lunine J.I., Stevenson D.J. Icarus, 1987, v. 70, p. 61–77.
4. Platteeuw J.C., van der Waals J.H. Mol. Phys., 1958, v. 1, p. 91–96.
5. Van der Waals J.H., Platteeuw J.C. Adv. Chem. Phys., 1959, v. 2, p. 1–57.
6. Манаков А.Ю., Воронин В.И., Курносков А.В., Теплых А.Е., Ларионов Э.Г., Дядин Ю.А. Докл. АН, 2001, т. 378, с. 503–506.
7. Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Mirinski D.S., Mikina T.V., Starostina L.I. Mendeleev Commun., 1997, p. 32–34.

8. Lotz H.T., Schouten J.A. J. Chem. Phys., 1999, v. 111, p. 10242–10247.
9. Manakov A.Yu., Voronin V.I., Teplykh A.E., Kurnosov A.V., Goryanov S.V., Ancharov A.I., Likhacheva A.Yu. Proc. of the Fourth Int. Conf. on Gas Hydrates. Yokohama, 2002, p. 630–635.
10. Hirai H., Uchihara Y., Fujihisa H. e. a. J. Chem. Phys., 2001, v. 115, p. 7066–7070.
11. Dyadin Yu.A., Aladko E.Y., Larionov E.G. Mendeleev Commun., 1997, c. 34–35.
12. Chou I-Ming, Sharma A., Burruss R.C. e. a. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2000, v. 97, p. 13484–13487.
13. Loveday J.S., Nelmes R.J., Guthrie M. Chem. Phys. Lett., 2001, v. 350, p. 459–465.
14. Stakelberg M., Müller H.R. Z. Elektrochem., 1954, Bd. 58, S. 25–39.
15. Davidson D.W., Handa Y.P., Ratcliffe C.I., Tse J.S., Powell B.M. Nature, v. 311, p. 142–143.
16. Davidson D.W., Handa Y.P., Ratcliffe C.I. e. a. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1986, v. 141, p. 141–149.
17. Tse J.S., McKinnon R., Marchi M. J. Phys. Chem., 1987, v. 91, p. 4188–4193.
18. Ikeda T., Mae S., Yamamuro O. e. a. J. Phys. Chem. A, 2000, v. 104, p. 10623–10630.
19. Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Ripmeester J. A. J. Phys. Chem., 2001, v. 105, p. 4200–4204.
20. Shpakov V.P., Tse J.S., Tulk C.A., Kvamme B., Belosludov V.R. Chem. Phys. Lett., 1998, v. 282, p. 107–114.
21. McMullan R.K., Jeffrey G.A. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2725–2732.
22. Tse J.S., Powell B.M., Sears V.F., Handa Y.P. Chem. Phys. Lett., 1993, v. 215, p. 383–387.
23. Mishima O. Nature, 1996, v. 384, p. 546–549.
24. Handa Y.P., Tse J.S., Klug D.D., Walley E. J. Chem. Phys., 1991, v. 94, p. 623–627.
25. Tse J.S. Ann. New York Acad. Sci., 1994, v. 715, p. 187–206.
26. Phillpot S.R., Lutsko J.F., Wolf D., Yip S. Phys. Rev. B, 1989, v. 40, p. 2831–2840.
27. Phillpot S.R., Yip S., Wolf D. Computers in Physics, 1989, Nov/Dec, p. 20–31.
28. Wolf D., Okamoto P.R., Yip S., Lutsko J.F., Kluge M. J. Mat. Res., 1989, v. 5, p. 286–301.
29. Lutsko J.F., Wolf D., Phillpot S.R., Yip S. Phys. Rev. B, 1989, v. 40, p. 2841–2855.
30. Kuhs W.F., Chazzalon B., Padaelli P.G., Pauer F. J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., 1997, v. 29, p. 65–77.
31. Chazzalon B., Kuhs W.F. J. Chem. Phys., 2002, v. 117, p. 308–320.
32. Scherer J.R., Snyder R.G. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 4794–4811.
33. Nibler J.V., Pimentel G.C. J. Molec. Spectr., 1968, v. 26, p. 294–314.
34. Sum A.K., Burruss R.C., Sloan E.D., Jr. J. Phys. Chem. B, 1997, v. 101, p. 7371–7377.
35. Tulk C.A., Ripmeester J.A., Klug D.D. Annals N. Y. Acad. Sci., 2000, v. 912, p. 858–872.
36. Subramanian S., Sloan E.D., Jr. J. Phys. Chem. B, 2002, v. 106, p. 4348–4355.
37. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Издательский центр «Издательство МГУ», 1958, 488 с.
38. Parinello M., Rahman A. J. Chem. Phys., 1981, v. 76, p. 2622–2666.
39. Sprik M., Impey R.W., Klein M.L. Phys. Rev. B, 1984, v. 29, p. 4368–4374.
40. Tse J.S. J. Chem. Phys., 1992, v. 96, p. 5482–5487.
41. Tse J.S., Shpakov V.P., Belosludov V.R. Ibid., 1999, v. 111, p. 11111–11116.
42. Лейбфрнд Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Издательский центр «Издательство МГУ», 1963, 232 с.
43. Shpakov V.P., Tse J.S., Belosludov V.R., Belosludov R.V. J. Phys.: Condens. Matter, 1997, v. 9, p. 5853–5865.
44. Белослудов В.Р., Шпаков В.П., Це Д.С. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 1998, т. 6, с. 75.
45. Годунов С.К. Решение систем линейных уравнений. Новосибирск: Наука, 1980, 178 с.
46. Forrissdahl O.K., Kvamme B., A. D. J. Haymet A.D.J. Mol. Phys., 1996, v. 89, p. 819–834.
47. Tanaka H. Chem. Phys. Lett., 1993, v. 202, p. 345–349.
48. Tanaka H., Kiyohara K. J. Chem. Phys., 1993, v. 98, p. 8110–8118.
49. Tanaka H. Chem. Phys. Lett., 1994, v. 220, p. 371–376.
50. Belosludov V.R., Shpakov V.P., Tse J.S., Belosludov R.V., Kawazoe Y. Annals N. Y. Acad. Sci., 2000, v. 912, p. 993–1002.
51. Mak T.C., McMullan R.K. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2732–2737.
52. Bernal J.D., Fowler R.H. J. Chem Phys., 1933, v. 1, p. 515–549.
53. Tse J.S., Klein M.L. J. Chem. Phys., 1987, v. 91, p. 5789–5791.
54. Tse J.S., Klein M.L., McDonald I.R. Ibid., 1984, v. 81, PtII, p. 6146–6153.
55. Волкеништейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972, с. 700.
56. Субботин О.С., Белослудов В.Р. Ж. структ. химии, 2002, v. 43, p. 593–599.
57. Gill P.E., Mirray W., Wright M.H. Practical optimization. Academic: London, 1981, 431 p.
58. Kantorovich L.N. Phys. Rev. B, 1995, v. 51, p. 3520–3534.
59. Taylor M.B., Barrera G.D., Allan N.L., Barron T.H.K. Ibid., 1997, v. 56, p. 14380–14390.
60. Davidson D.W., Handa Y.P., Ratcliffe C.I. e. a. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1986, v. 141, p. 141–149.
61. Huo Z., Miller K.T., Sloan E.D., Jr. Proc. of the Fourth Int. Conf. on Gas Hydrates. Yokohama, 2002, p. 697–700.
62. Belosludov V.R., Inerbaev T.M., Luzhkovskaya N.D., Kawazoe Y. Mater. Trans., 2001, v. 42, p. 2194–2200.
63. Белослудов В.Р., Инербаев Т.М., Шпаков В.П. и др. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. 45, № 3, с. 45–50.
64. Itoh H., Tse J.S., Kawamura K. J. Chem. Phys., 2001, т. 115, с. 9414–9420.
65. Li J.-C., Ross D.C. In: Physics and Chemistry of Ice. Sapporo, 1992, 27–34.