О влиянии гостевых молекул CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , Xe и H_2S на стабильность sI-гидрата

М.Б. Юнусов,^{1*} Р.М. Хуснутдинов^{1,2†} ¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики, кафедра вычислительной физики, Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18 ²Удмуртский федеральный научный центр УрО РАН, Россия, 426068, г. Ижевск, ул. Татьяны Барамзиной, д. 34 (Поступила в редакцию 17.04.2022; подписана в печать 08.06.2022)

В настоящее время гидраты вызывают заметный интерес среди исследователей, что обусловлено: во-первых, использованием газогидратов в качестве перспективных источников углеводородной энергии, а во-вторых возможностью применения таких молекулярных систем в качестве резервуаров для хранения водорода. Термодинамические свойства, кинетика образования и фазовые диаграммы газовых гидратов хорошо изучены, на что свидетельствует большое число экспериментальных и теоретических исследований. Несмотря, на это остаются открытыми вопросы, связанные с отсутствием понимания механизмов структурообразования и стабильности молекулярных комплексов по типу «гость-хозяин». В данной работе в рамках теории функционала плотности были исследованы некоторые аспекты структурной стабильности газовых гидратов. Показано, что включение молекулы газа в полости гидрата приводит к отталкиванию узлов полости, что свидетельствует о структурной стабилизации гидрата. Были рассчитаны энергии связей для таких газов как CH₄, C₂H₆, CO₂, Xe и H₂S, помещенные в малые (D-) и большие (T-) полости клатратных гидратов. Установлено, что небольшие молекулы CH4, Xe, H2S лучше стабилизуют D-полости, в то время как большие молекулы C₂H₆ и CO₂ лучше стабилизируют Т-полости гидратов. Получены плотности электронных состояний для гидрата с/без включения молекулы газа. При включении молекулы газа обнаружено смещение энергии электронной подсистемы гидрата, что свидетельствует о снижении полной энергии системы и повышению ее стабильности.

РАСS: 02.70.Ns, 31.15.-р, 36.40.-с УДК: 538.915, 538.911 Ключевые слова: газовые гидраты, энергия связи, плотность электронных состояний, теория функционала плотности.

введение

Клатратные гидраты представляют собой нестехиометрические кристаллические соединения, образованные молекулами воды. Кластеры воды в гидратах образуют различные полости, форма которых близка к сферической. При нуклеации гидратов в кластерах воды, могут быть заключены молекулы газов с диаметром 4-7 Å. Гидраты по термодинамическим характеристикам и внешнему виду похожи на лед. Возможность использования гидратов как нового источника топлива [1], а так же их огромные запасы на Земле $(10^{14} - 10^{18} \text{ м}^3)$ вызывают большой интерес к ним как со стороны научного сообщества, так и со стороны нефтегазовой промышленности. Кроме того, интерес вызван наличием проблемы гидратообразования в нефтегазовой промышленности [2]. Еще одним фактором актуальности гидратов является их способность заключать в себе большие объемы газа — до 160 м³ метана в 1 м³ гидрата [3]. Поэтому их можно использовать для хранения и транспортировки газов, в частности водорода [4]. Интерес к различным свойствам гидратов имеет не только практическое, но и важное фундаментальное значение. В частности, исследование электронных свойств

и структурных особенностей гидратов дает ключ к пониманию геометрической и энергетической устойчивости нестехиометрических клатратных систем.

Фазовые диаграммы, уравнения состояния и ряд свойств газовых гидратов включая термодинамические свойства и кинетику образования хорошо изучены как экспериментальными, так и теоретическими методами (см., например, [5-8]). В то же время, имеется существенный недостаток в достаточно корректных первопринципных исследованиях теплофизических, электронных и энергетических свойств клатратных структур, и, в частности гидратов природного газа, которые позволили бы пролить свет на понимание механизмов структурообразования и стабильности молекулярных комплексов по типу «гость-хозяин». Недавно, в работе [9] были представлены рассчитанные энергии связи для некоторых газов, включенных в гидрат со структурой sI. Энергия включения для CO2 составила -2.36 эВ, для CO -1.57 эВ, для CH₄ -0.58 эВ, для H₂ -0.36 эВ. В дополнении к этим исследованиям для гидрата метана были получены компоненты плотности электронных состояний. В работе [10] получены и проанализированы парциальные плотности электронных состояний гидрата метана с sI-конфигурацией для трех случаев: полное заполнение всех полостей; отсутствие метана в одной D-полости; отсутствие метана в одной Т-полости. Показано, что отсутствие метана в малой полости D незначительно понижает стабильность, а отсутствие метана в большой полости Т вы-

^{*} mukhammadbek@mail.ru

[†] khrm@mail.ru

зывает значительную структурную деформацию гидрата. В работе [11] авторы *ab-initio* моделированием исследовали стабильность гидратов, содержащих алканы в Т– и Н-полостях. Для метана и этана в полости Т были получены значения энергий связи –0.244 эВ и –0.375 эВ соответственно. Недавно в работе [12], с помощью квантово-механических расчетов, нами были получены плотности электронных состояний и соответствующие зонные структуры для гидрата метана с sI-конфигурацией.

В данной работе с помощью моделирования из первых принципов исследуются механизмы структурной стабилизации различных газовых гидратов. В частности, рассматривается влияние молекул включений на геометрию полости в гидрате. Рассчитываются энергии связей для газов CH₄, C₂H₆, CO₂, Xe и H₂S, помещенных в D и T полости конфигурации sI. Для сферически несимметричных молекул C_2H_6 и CO₂ производится сравнение двух различных ориентаций в сферически несимметричной T-полости.

1. ГИДРАТЫ С КОНФИГУРАЦИЕЙ SI

Наиболее распространенной структурой гидрата в природе является кубическая структура sI [6]. Элементарная ячейка sI представляет собой каркас из 46 молекул H₂O, 2 D-полостей и 6 Т-полостей. Полости представляют собой многогранники с атомами кислорода в вершинах, а ребра образованы водородными связями [13–15] между атомами водорода и кислорода соседних молекул. Некоторые типы полостей представлены на рис. 1.



Рис. 1. Основные типы полостей в гидратах ($m^n - n$ граней с m ребрами)

В качестве параметра ячейки в настоящей работе было выбрано значение 12.03 Å. Данное значение получено в работе [16] на основе рентгеноструктурных данных [5], где авторы с помощью процедуры минимизации энергии и равенства нулю полного дипольного момента определили равновесные позиции атомов в гидратных структурах sI, sII и sH. Гидраты являются нестехиометрическими соединениями, то есть имеют переменный состав. Эти соединения можно характеризовать общей формулой $M \cdot nH_2O$ (где M — молекула гидратообразователя; n — гидратное число, характеризующее среднее число молекул воды приходящееся на одну молекулу газа). Гидратные числа для исследуемых систем представлены в табл. 1.

Заметим, что экспериментально измеренные значения гидратных чисел несколько отличаются от теоретически рассчитанных. Данная особенность объясняется наличием примесей и дефектов в кристаллической структуре природных гидратов. Исходя из гидратного числа, нетрудно рассчитать, что газы с небольшим размером молекул, до 4Å, такие как CH_4 , Xe, H_2S , могут заполнить практически все полости. В то время, как крупные молекулы С2Н6 и СО2 заполняют только большие Т-полости, способные вмещать молекулы размером до 5.5Å. С учетом такого характера заполнения, в рамках исследования электронных и энергетических характеристик структуры sI, смоделированы следующие конфигурации: ячейка с пустыми молекулярными полостями; ячейки с D-полостями, заполненными СН₄, Хе и H₂S; ячейки с Т-полостями, заполненными CH₄, C₂H₆, CO₂, Xe и H₂S.

2. ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численные расчеты были произведены в программном пакете VASP [17], в котором реализован метод функционала плотности (DFT). Метод основан на формализме Кона-Шэма [18], в котором ключевой величиной является электронная плотность. Электронэлектронное взаимодействие описывалось с помощью приближения обобщенных градиентов (GGA) [17] с обменно-корреляционной поправкой РВЕ-типа [19]. Взаимодействие электронов с ионным остовом осуществлялось с помощью сглаженных псевдопотенциалов (PAW). Базисный набор состоял из плоских волн с энергией отсечки 345 эВ. Оптимизация начальной конфигурации атомов в ячейке была осуществлена в соответствии с алгоритмом, представленным в работе [12]. После включения молекул газа в полости гидрата была выполнена дополнительная процедура оптимизации с помощью алгоритма RMM-DIIS [20] и достигнута сходимость по энергии 10^{-4} эВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования структуры гидрата с sIконфигурацией были смоделированы ячейки с пустыми молекулярными полостями, ячейки с D-полостями, заполненными CH₄, Xe и H₂S и ячейки с T-полостями, заполненными CH₄, C₂H₆, CO₂, Xe и H₂S. При сравнении геометрии незаполненных полостей и полостей с содержанием газа, обнаружено, что в присутствии молекул газа, узлы молекулярной полости испытывают отталкивание от гостевой молекулы. Было рассчитано, насколько в среднем изменяются расстояния от центра полости, до вершин многогранников для двух типов полостей при включении молекулы газа. Результаты численных расчетов представлены в табл. 2.

Величина отталкивания для всех типов газогидратов в среднем составила ~0.13 %. Таким образом, молеку-

		-		
Структура	Гидратообразователь	n_{exp} [6]	n_{theor}	
sI	CH_4	≈ 6.0	5 + 3/4	
$6T \cdot 2D \cdot 46 \cdot H_2O$	H_2S	≈ 6.0	(заполнение всех	
	Xe	≈ 6.3	полостей)	

 ≈ 7.7

 ≈ 7.7

7 + 2/3

(заполнение Т полостей)

 C_2H_6

 CO_2

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические значения гидратных чисел для газогидратов со структурой sI



Рис. 2. Гидратная структура sI без заполнения (*a*) и с заполнением метаном (*б*). Проекции D-полости (*в*) и T-полости (*г*) с содержанием метана

лы воды, взаимодействуя посредством сил Ван-дер-Ваальса [13–15] с газом, испытывают от него небольшое отталкивание, которое, вероятно, приводит к стабилизации геометрической структуры гидрата. Для количественной оценки того, насколько молекулы газа повышают устойчивость гидрата, были вычислены энергии связи E_b между одной молекулой-гостем и окружающими ее молекулами полости. Для этого, первую очередь была рассчитана полная энергия пустой ячейки sI, затем энергия ячейки sI с содержанием одной молекулы газа в полости при различных ориентациях молекулы, и, наконец, энергия отдельной молекулы газа. Данные, используемые в расчетах представлены в табл. 3. Энергии связи E_b для различных газогидратов были рассчитаны по формуле

$$E_b = E_{c+m} - E_c - E_m.$$
 (1)

Здесь E_{c+m} — энергия ячейки с содержанием газа в полости, E_c есть энергия незаполненной ячейки и E_m — энергия свободной молекулы газа. Полученные значения E_b для исследуемых систем представлены в табл. 4.

Рассчитанные значения энергий связи для молекул СН₄ и C_2H_6 в Т-полостях (-0.216 эВ и -0.402 эВ) находятся в хорошем согласии со значениями -0.244 эВ и -0.375 эВ, полученными в работе [11]. Согласно данным в работе [9] энергии связи таких газов как CO₂ и CH₄ составили -2.36 эВ и -0.58 эВ соответственно, что заметно отличаются от наших расчетов (-0.220 эВ для CO₂ и -0.323 эВ для CH₄). Причина различия может заключаться в том, что в работе [9] использован параметр решетки 11.62 Å и фиксированное окружение для оптимизации расчётов, в то время как настоящей работе учитывается динамика всех атомов и использован параметр ячейки 12.03 Å, полученный в процессе оптимизации [16]. Отрицательное значение энергии связи говорит о том, что система, представляющая собой заполненный газом гидрат, является энергетически более выгодной, чем система, в которой газ и клатратная структура сосуществуют в отдельных формах. Как видно из табл. 4, для небольших молекул CH₄, Xe, H₂S энергия связи в малых (D-) полостях выше, т.е. они лучше стабилизуют малые полости, в то время как большие молекулы С2Н6 и СО2 лучше стабилизируют большие (Т-) полости.

С другой стороны, оценка влияния гостевых молекул на устойчивость гидратов с конфигурацией sI мо-

Таблица 2. Абсолютные и относительные изменения радиусов D и T полостей при включении в них молекул газа

	Cl	CH ₄ C ₂ H ₆		CO_2		H_2S		Xe		
	ΔR , E	ΔR , %	$\Delta R, E$	ΔR , %	$\Delta R, E$	ΔR , %	$\Delta R, E$	ΔR , %	$\Delta R, E$	ΔR , %
D	0.009	0.23	_	-	-	_	0.007	0.17	0.002	0.05
Т	0.007	0.15	0.006	0.13	0.007	0.16	0.007	0.17	0.006	0.13

Таблица 3. Рассчитанные зачения энергии ячеек с/без содержания молекул газа и энергии свободных молекул газа

Структура	Гидратообразователь	Полость	Полная энергия, эВ
	-	D	-728.5396
		Т	-728.5334
		D	-753.6484
	CH_4	Т	-753.5354
		free	-24.7857
		$T(\rightarrow)$	-771.0408
	C_2H_6	T(↑)	-771.0697
sI		free	-42.1341
$6T \cdot 2D \cdot 46 \cdot H_2O$	CO ₂	$T(\rightarrow)$	-753.3448
		T(↑)	-753.3510
		free	-24.5973
		D	-728.9259
	Xe	Т	-728.7977
		free	-0.0118
	H ₂ S	D	-740.4909
		Т	-740.3555
		free	-11.4702



Рис. 3. Плотности электронных состояний для гидрата с slконфигурацией, в которой содержится (красная линия) и отсутствует (черная линия) молекула-гость H₂S в D-полости

жет быть также выполнена на основе расчета плотности электронных состояний N(E). Плотность электронных состояний была рассчитана для кристалличе-



Рис. 4. Плотность электронных состояний одиночной молекулы H_2S и молекулы H_2S в полости D гидрата

ской структуры sI в отсутствии/присутствии молекул различных газов в D- и T- полостях, а также для отдельных молекул в свободном состоянии и в окружении кристаллической решетки. На рис. 3 и 4 представ-

Структура	Гидратообразователь	Полость	Энергия связи, эВ
	CH_4	D	-0.323
		Т	-0.216
	C_2H_6	$T(\rightarrow)$	-0.373
		T(↑)	-0.402
sI	CO_2	$T(\rightarrow)$	-0.214
$6T \cdot 2D \cdot 46 \cdot H_2O$		T(↑)	-0.220
	Xe	D	-0.374
		Т	-0.252
	H_2S	D	-0.481
		Т	-0.352

Таблица 4. Рассчитанные зачения энергий связи E_b для некоторых газов в полостях D и T гидрата с конфигурацией sI



Рис. 5. Ориентации C₂H₆ и CO₂ в Т-полости и соответствующие энергии связи

лены плотности электронных состояний для гидрата с молекулой-гостем H₂S, расположенной в D-полости.

Как видно из рис. 3, распределение электронной плотности для атомов, образующих D-полость, смещается в сторону меньших энергий в присутствии гостевой молекулы. Это говорит о том, что электроны кристаллической структуры занимают состояния с меньшей энергией. Величина смещения при заполнении D-полости составляет ~1.30 эВ. Следовательно, присутствие молекулы в центре полости повышает стабильность гидрата за счет уменьшения потенциальной энергии структуры. Ширина запрещенной зоны в кристалле sI составляет 5.2 эВ и незначительно изменяется при заполнении газом. На рис. 4 показано, что плотность электронных состояний молекулы, помещенной в полость гидрата, также претерпевает изменения. Одиночные пики теряют интенсивность и незначительно размазываются по энергии. Двойные пики в зоне проводимости практически пропадают, на их месте появляется распределение низкой интенсивности в диапазоне 4-10 эВ. Данная особенность указывает на уменьшение количества электронов на высоких энергетических уровнях, что также свидетельствует о переходе молекулы в состояние с более низкой энергией.

Энергия взаимодействие ячейки с газом зависит от ориентации молекулы газа. Например, Т-полость, не является сферической и сплющена с тех сторон, где находятся шестиугольники (рис. 2,г). По этой причине расположение протяженных молекул СО₂ и С₂H₆ должно влиять на энергию взаимодействия с окружающим каркасом, что и было подтверждено расчетами. Различные ориентации молекул СО2 и С2Н6 приведены на рис. 5, значения энергии связи для различных ориентаций молекул представлены в табл. 4. Продольное расположение С2Н6 в Т-полости оказалось выгоднее, чем поперечное, на ~0.03 эВ, что составляет ~8% от энергии связи. Продольное расположение СО₂ в Т-полости оказалось выгоднее, чем поперечное на ~0.01 эВ, что составляет ~3% от энергии связи. В свою очередь, форма D-полости является близкой к сферической. Ориентация молекул с формой, близкой к сферической, например CH₄, Xe, H₂S в D-полости должно незначительно отражаться на энергии связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной статье *ab-initio* моделированием в рамках теории функционала плотности (DFT) были исследованы некоторые аспекты структурной стабильности газовых гидратов. Во-первых, было показано, что включение молекулы газа в D и T полости гидрата с sI-конфигурацией приводит к отталкиванию узлов полости от центра на величину 0.05-0.23 %, что свидетельствует о структурной стабилизации гидрата метана. Во-вторых, были рассчитаны энергии связи для газогидратов с различными молекулами-гостями (СН₄,

 C_2H_6 , CO_2 , Xe и H_2S), помещенными в D и T полости. Выяснено, что небольшие молекулы CH_4 , Xe, H_2S лучше стабилизуют D-полости, в то время как большие молекулы C_2H_6 и CO_2 лучше стабилизируют T-полости. В-третьих, получены плотности электронных состояний для гидрата с sI-конфигурацией в случае содержания и отсутствия молекулы сероводорода в D-полости. При включении молекулы газа обнаружено смещение энергии электронной подсистемы гидрата, что свидетельствует о снижении полной энергии системы и повышению ее стабильности. Показано, что продольное расположение сферически несимметричных молекул C_2H_6 и CO_2 в Т полости является наиболее энергетически выгодным расположением.

Благодарности

Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект № 22-22-00508).

- [1] Makogon Y.F. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2010. 2. P. 45.
- [2] Макогон Ю.Ф., Саркисьянц Г.А. // Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газа. М.: Недра, 1966.
- [3] Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. // Российский химический журнал. 2003. 47. № 3. Р. 5.
- [4] Su F., Bray C.L. et al. // Adv. Mater. 2009. 21. № 23. P. 2382.
- [5] *Sloan E.D., Koh C.A.* Clathrate Hydrates of Natural Gases. CRC Press, Taylor & Francis USA, 2007.
- [6] Istomin V.I., Yakushev V.S. Natural gas hydrates. M.: Nedra, 1992.
- [7] Gabitto J.F., Tsouris C. // J. Thermodyn. 2010. 2010, Article ID 271291.
- [8] Waite W.F., Stern L.A., Kirby S.H., Winters W.J., Mason D.H. // Geophys. J. Int. 2007. 169. P. 767.
- [9] Guo P., Qiu Y.-L., Li L.-L. et al. // Chin. Phys. B. 2018.
 27. P. 043103.

- [10] Wang Zh., Yang L., Deng R., Yang Z. // arXiv:1902.10914 [cond-mat.mtrl-sci]. 2019.
- [11] Cao X.X., Su Y., Zhao J.J., Liu C.L., Zhou P.W. // Acta Phys. Sin. 2014. 63. P. 1437.
- [12] Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М., Мокшин А.В. // ФТТ. 2021. **63**. Р. 308.
- [13] Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. // J. Non-Cryst. Solids. 2011. 357. P. 1677
- [14] Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. // Phys. A. 2012.
 391. P. 2842
- [15] Khusnutdinoff R.M. // Colloid J. 2013. 75. P. 792.
- [16] Takeuchi F, Hiratsuka M, Ohmura R, Alavi S, Sum A.K., Yasuoka K. // J. Chem. Phys. 2013. 138. P. 124504.
- [17] Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. 54.
 P. 11169.
- [18] Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. 140. P. A1133.
- [19] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. 77. P. 3865.
- [20] Pulay P. // Chem. Phys. Lett. 1980. 73. P. 393.

On the effect of CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , Xe, and H_2S guest molecules on the stability of sI-hydrate

M.B. Yunusov^{1,a}, R.M. Khusnutdinoff^{1,2,b}

¹Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russia

²Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Izhevsk, 426067 Russia

E-mail: ^{*a}</sup><i>mukhammadbek*@*mail,* ^{*b*}*khrm*@*mail.ru*</sup>

Currently, hydrates are of considerable interest among researchers, which is due, firstly, to the use of gas hydrates as promising sources of hydrocarbon energy, and secondly, the possibility of using such molecular systems as reservoirs for hydrogen storage. The thermodynamic properties, formation kinetics, and phase diagrams of gas hydrates are well studied, as evidenced by a large number of experimental and theoretical studies. Despite this, questions remain open related to the lack of understanding of the mechanisms of structure formation and stability of molecular complexes of the «guest-host» type. In this work, within the framework of the density functional theory, some aspects of the structural stability of gas hydrates were studied. It is shown that the inclusion of a gas molecule in the hydrate cavity leads to repulsion of the cavity nodes, which indicates the structural stabilization of the hydrate. The binding energies were calculated for gases such as CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , Xe and H_2S placed in small (D–) and large (T–) cavities of clathrate hydrates. It was found that small CH_4 , Xe, H_2S molecules stabilize D–cavities better, while large C_2H_6 and CO_2 molecules stabilize T–cavities of hydrates better. The densities of electronic states for the hydrate with/without the inclusion of a gas molecule are obtained. When a gas molecule is switched on, a shift in the energy of the electronic subsystem of the hydrate was found, which indicates a decrease in the total energy of the system and an increase in its stability.

PACS: 02.70.Ns, 31.15.-p, 36.40.-c

Keywords: gas hydrates, binding energy, density of electronic states, density functional theory.

Received 17 April 2022.

Сведения об авторах

1. Юнусов Мухаммадбек Бехзодович — студент магистратуры; e-mail: mukhammadbek@mail.ru.

2. Хуснутдинов Рамиль Миннегаязович — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: khrm@mail.ru.