

Особенности влияния гостевых молекул на теплофизические и электронные свойства гидратов

Юнусов М.Б.¹, Хуснутдинов Р.М.^{1,2}

*1- Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Институт физики, Казань*

*2- Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
Ижевск*

E-mail: mukhammadbek@mail.ru

DOI: 10.24412/cl-35673-2022-1-44-45

Нестехиометрические молекулярные комплексы по типу «гость-хозяин» являются сложными и малоизученными соединениями. Ярким их представителем являются природные газовые гидраты [1], состоящие из кристаллической водной решётки с полостями в форме сложных многогранников (5^{12} , $5^{12}6^2$, ...) (см. рис. 1). При термодинамических условиях ($T < 273$ К и $p > 0.5$ МПа) в присутствии молекул легких газов (CH_4 , H_2S , H_2 , N_2 , Ar, Kr, Xe, CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8) происходят процессы нуклеации и роста газовых гидратов. Наиболее интересными как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения являются гидраты, содержащие легкие углеводороды (метан и этан). Такие системы вследствие их огромных запасов на дне океанов и в зонах вечной мерзлоты могут выступать перспективным источником топлива в будущем [2].

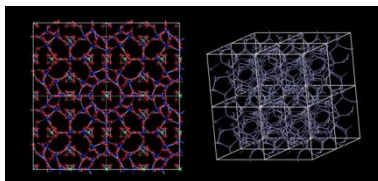


Рис. 1. Слева — 2D-проекция кристаллической решетки гидрата с содержанием метана. Справа — 3D-проекция пустой кристаллической решетки гидрата sI .

Как известно, клатратные каркасы являются термодинамически нестабильными. В то же время, присутствие молекул газа в гидратах значительно повышает их стабильность. В настоящей работе исследуются механизмы стабилизации водного каркаса гидрата молекулами газов. Полученные результаты могут способствовать

усовершенствованию технологий добычи газов из гидратов, а также развитию теоретических моделей описания клатратных соединений. Установлено, что молекулы газов (CH_4 , H_2S , H_2 , N_2 , Ar , Kr , Xe , CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8) в решётке гидрата с полостями 5^{12} , $5^{12}6^2$ приводят к их деформации и изменению радиуса до 0.23%. Таким образом, силы ван-дер-Ваальса [3] приводят к отталкиванию узлов полостей от центральной молекулы газа и предотвращают коллапс полости. Кроме того, результаты расчётов показывают, что система, представляющая собой газогидрат, является энергетически более стабильной системой, чем незаполненный гидратный каркас. Впервые были рассчитаны энергии связи для самых распространенных газов в гидратах (CH_4 , H_2S , H_2 , N_2 , Ar , Kr , Xe , CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8) с двумя типами водных молекулярных полостей (5^{12} , $5^{12}6^2$). Для детального анализа влияния молекул газа на процессы стабилизации газового гидрата были рассчитаны плотности электронных состояний $N(E)$. Показано, что в присутствии молекулы газа в полости распределение электронной плотности смещается в сторону низких энергий, что свидетельствует о переходе кристалла в более низкоэнергетическое состояние (см. рис. 2).

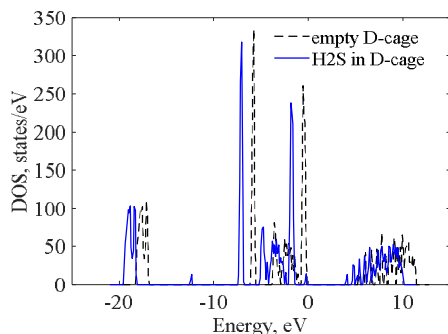


Рис. 2. Плотности электронных состояний $N(E)$ для водной полости 5^{12} (D-cage) в присутствии и отсутствии молекулы газа H_2S .

Крупномасштабные квантово-механические расчеты выполнены на вычислительном кластере

Казанского федерального университета. Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 22-22-00508).

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases, CRC Press, Taylor & Francis, 2007.
2. Makogon Y.F. J. Nat. Gas Sci. Eng., 2010, **2**(1), 49–59.
3. Van-der Waals J.H. Trans. Faraday Soc. 1956, **52**, 184–193.