

УДК: 544.01: 54.112

Н.И. Гиричева¹, А.А. Ищенко², В.И. Юсупов^{3,4,5}, В.Н. Баграташвили³, Г.В. Гиричев⁶

СТРУКТУРА И ЭНЕРГЕТИКА МЕТАНОВЫХ ГИДРАТОВ

(¹ Ивановский государственный университет,

² Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,

³ Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,

⁴ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

⁵ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,

⁶ Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: girichev@isuct.ru

Сведения о стабильности и физико-химических свойствах структуры кристаллических метановых гидратов важны для моделирования возможных последствий «метановой катастрофы», связанной с ускоряющимся выбросом метана в атмосферу из разлагающихся газогидратов на шельфе Арктики, оценки перспективы создания зеленых технологий, таких как добыча природного газа из морских метановых гидратов и, одновременно, захоронение углекислого газа в виде гидратов. В работе выполнены исследования изменения энергии образования гидратных оболочек H_2O [5^{12}] и H_2O [6^25^{12}], метановых клатратов $CH_4 \cdot H_2O$ [5^{12}] и $CH_4 \cdot H_2O$ [6^25^{12}], а также геометрических параметров молекул H_2O в оболочках и инкапсулированных молекул CH_4 при изменении размеров каркаса оболочек с помощью квантово-химических расчетов методом DFT. Определены оптимальные размеры гидратных оболочек, энергии инкапсулирования метана, энергия водородных связей.

Ключевые слова: метановые гидраты, структура клатратов, гидратные оболочки, квантово-химические расчеты

ВВЕДЕНИЕ

Метановые гидраты широко распространены на дне мирового океана и на других планетах и их спутниках. Поэтому данные соединения представляют большой интерес в плане изучения и сохранения окружающей среды, глобального изменения климата, энергетических ресурсов и космохимии. Сведения о стабильности и физико-химических свойствах структуры кристаллических метановых гидратов важны для моделирования возможных последствий «метановой катастрофы» [1], связанной с ускоряющимся выбросом метана в атмосферу из разлагающихся газогидратов на шельфе Арктики [2], оценки перспективы создания зеленых технологий, таких как добыча природного газа из морских метановых гидратов и, одновременно, захоронение углекислого газа в виде гидратов [3]. Однако некоторые аспекты, связанные с их стабильностью, спектроскопиче-

скими и другими физико-химическими свойствами остаются во многом непонятными.

Экспериментальное изучение гидратов метана встречается с целым рядом трудностей, поэтому теоретические исследования методами компьютерной и квантовой химии могут быть очень полезными для понимания и интерпретации экспериментальных данных. В большинстве теоретических работ для описания свойств гидратных кластеров, механизмов их образования, и разложения, а также колебательных спектров инкапсулированных молекул использовались классические методы молекулярной динамики (МД) с различными силовыми полями [4–14].

За последнее десятилетие появилось много работ, авторы которых использовали квантово-химические методы для определения энергии взаимодействия между молекулами воды, а также между молекулами воды и метана с целью даль-

нейшего их использования в расчетах методами МД при моделировании свойств кластеров. Эффективность таких потенциалов парных взаимодействий изучалась несколькими группами [15-19].

Альтернативный путь состоит в прямом использовании *ab initio* и DFT методов для описания свойств кластеров определенной структуры, состоящих из молекул воды и метана [20-24].

Данная работа посвящена анализу изменения энергии образования гидратных оболочек H_2O [5¹²] и H_2O [6²⁵12] и энергии водородных связей при изменении размеров оболочек, а также аналогичных характеристик клатратов с молекулой метана, помещенной в эти оболочки. Квантово-химически рассчитаны зависимости электронной энергии комплексов H_2O [5¹²], $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [5¹²], и, впервые, комплексов H_2O [6²⁵12] и $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6²⁵12] от их размеров; определены оптимальные геометрические параметры кластеров.

Ни в одной из работ, посвященных теоретическому исследованию перечисленных кластеров, систематического анализа изменения свойств кластеров с изменением их размеров не проводилось. В отдельных работах выполнялись сравнения свойств малого H_2O [5¹²] и большого H_2O [6²⁵12] каркасов и клатратов, строение которых было заимствовано из работы [25], в которой была определена кристаллическая структура метангидратов. Однако, полученные при таком подходе свойства, не относящиеся к равновесной структуре, плохо подходят для сравнительного анализа.

Следует отметить, что при полной оптимизации геометрических параметров комплексов происходит искажение их правильной структуры, возникновение неравноценных водородных связей (ВС) между отдельными фрагментами комплексов, а объем, который получается при оптимизации геометрии свободных каркасов H_2O [5¹²] и H_2O [6²⁵12] в результате квантово-химических расчетов, формально не соответствует объему каркаса в кристалле. Более того, при определении равновесной конфигурации кластеров возникают большие трудности со сходимостью процедуры полной геометрической оптимизации.

Детали квантово-химических расчетов

Для определения потенциальных функций каркасов и клатратов, а также изменения энергии их образования из молекул при растяжении-сжатии оболочки H_2O [5¹²] и H_2O [6²⁵12] выполнен ряд расчетов с функционалами DFT-градиент-корреляционным функционалом Педью, Буке и Эрзенхофа с поправками на большие расстояния LC-wPBE [26-29] и базисным набором 6-311+G(d,p) [30], а также гибридным обменно-корреляционным функционалом Гримма с дисперсионной поправкой B97-D

[31] и базисным набором 6-311++G(2d,2p) [30], предсказывающими существенно разную интенсивность межмолекулярного взаимодействия в рассматриваемых оболочках и клатратах.

Из всех возможных изомеров кластеров нами смоделированы структуры гидратов, показанные на рис. 1, в которых концевые связи $\text{O}-\text{H}_{\text{конц}}$ наиболее равномерно распределены по поверхности додекаэдра H_2O [5¹²] и тетракайдекаэдра H_2O [6²⁵12].

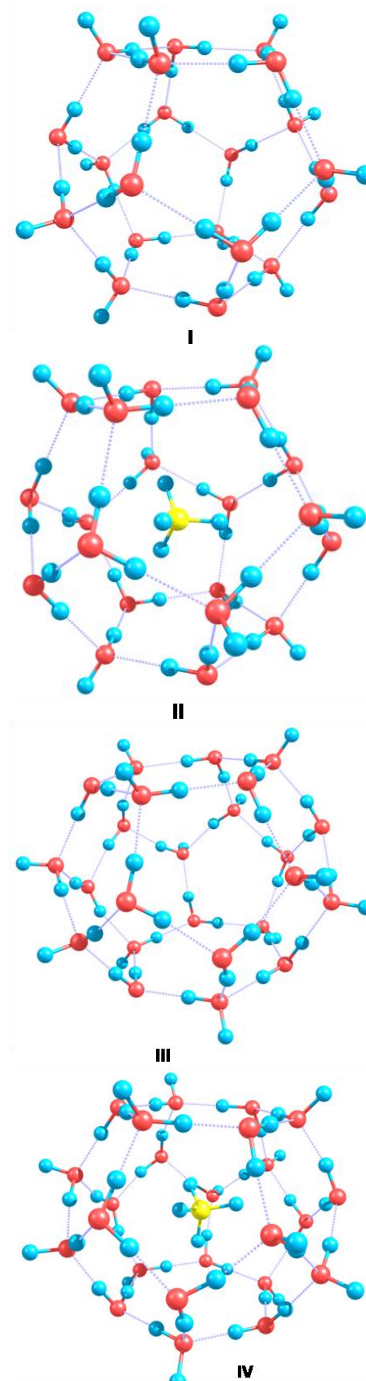


Рис. 1. Структуры гидратных оболочек H_2O [5¹²] (I) и H_2O [6²⁵12] (III) и клатратов $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [5¹²] (II) и $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6²⁵12] (IV).
Fig.1. The structures of hydrate shells of H_2O [5¹²] (I) and H_2O [6²⁵12] (III) and clusters of $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [5¹²] (II) and $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6²⁵12] (IV)

При моделировании изменений размеров гидратной оболочки H_2O [5¹²] предполагалось, что она сохраняет строение правильного додекаэдра (атомы О в вершинах), а оболочка H_2O [6²⁵¹²] сохраняет одинаковые расстояния $\text{O}\dots\text{O}$, как в двух правильных шестиугольниках, так и в 12 одинаковых пятиугольниках. Сканируемым параметром являлось расстояние между атомами кислорода (и зависящая от него величина h от центра каркаса до центра пятиугольной/шестиугольной грани), при этом варьируемыми параметрами являлись длины связей $\text{O}-\text{H}_{\text{мост}}$, $\text{O}-\text{H}_{\text{конц}}$, валентные углы $\text{H}_{\text{мост}}-\text{O}-\text{H}_{\text{мост}}$, $\text{H}_{\text{мост}}-\text{O}-\text{H}_{\text{конц}}$ молекул H_2O , а в клатратах также расстояние $\text{C}-\text{H}$ молекулы CH_4 . Одна из связей $\text{C}-\text{H}$ молекулы метана ориентирована в центр верхней грани каркаса.

Отметим, что наложение данных ограничений на геометрию каркаса приближает его строение к структуре, реализующейся в природном метановом гидрате [25]. Кроме того, введенные ограничения позволили провести геометрическую оптимизацию структур, дополненную расчетом частот колебаний методами DFT/LC-wPBE и DFT/B97-D. Для таких нежестких систем, как рассматриваемые гидраты и клатраты, поверхность потенциальной энергии (ППЭ) имеет многочисленные локальные минимумы, связанные с разным относительным расположением отдельных молекул воды и метана в кластере, вследствие чего вероятен переход из окрестности одного локального минимума в окрестность другого при оптимизации геометрических параметров. В результате чего при минимальном изменении энергии системы геометрические параметры изменяются существенно, а сходимость процедуры ССП не достигается. Трудности, связанные с полной оптимизацией всех геометрических параметров кластера, отмечались во многих теоретических работах.

Процедура оптимизации, использованная нами с отмеченными ограничениями, практически всегда была успешной.

Изменение энергетических характеристик гидратов H_2O [5¹²], H_2O [6²⁵¹²] и клатратов $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [5¹²], $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6²⁵¹²] при изменении их размеров

На рис. 2 приведены зависимости относительной полной электронной энергии гидратных каркасов и соответствующих клатратов от расстояния $\text{O}\dots\text{O}$, полученные методом B97D/6-311++G(2d,2p). Пунктирными линиями показана энергия соответствующих совокупностей невзаимодействующих молекул.

Минимум энергии соответствует значениям $r(\text{O}\dots\text{O})=2.8$ Å во всех четырех комплексах. Наличие/отсутствие молекулы CH_4 в центре гид-

ратной оболочки не приводит к каким-либо заметным изменениям вида потенциальной функции. Наличие CH_4 заметно повышает относительную энергию клатратов, лишь когда $r(\text{O}\dots\text{O})$ становится меньше 2.6 Å и больше 3.0 Å.

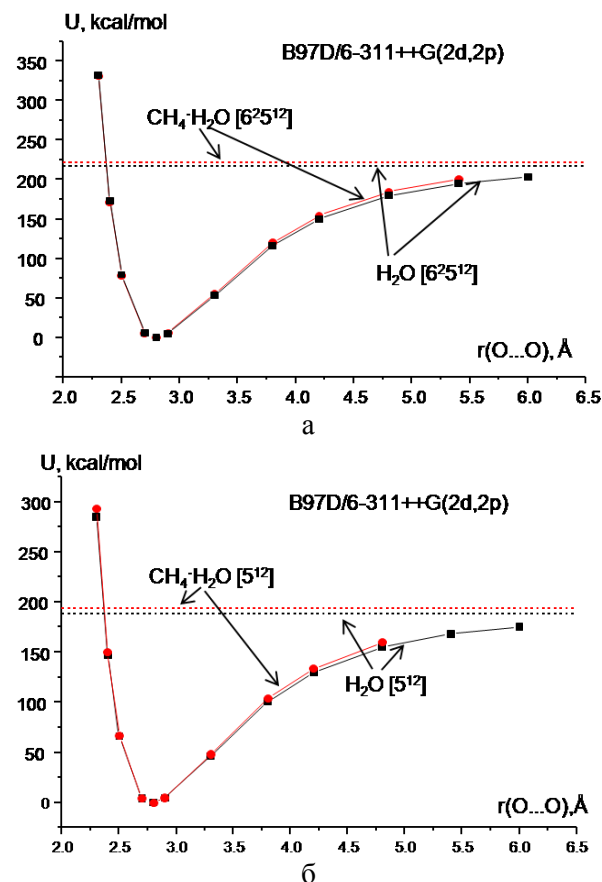


Рис. 2. Зависимости относительной электронной энергии гидратных каркасов и соответствующих клатратов от расстояния $\text{O}\dots\text{O}$

Fig. 2. Relative electron energy of hydrate shells and corresponding clathrates vs. internuclear distance $\text{O}\dots\text{O}$

Данные зависимости свидетельствуют о том, что определяющими взаимодействиями в каждой из четырех структур являются взаимодействия между молекулами воды и их стремление находиться на определенном расстоянии друг от друга независимо от геометрии и объема каркаса H_2O [5¹²] или H_2O [6²⁵¹²] и наличия или отсутствия такого симметричного гостя, как молекула CH_4 . При этом, для их оптимальной геометрии, заметное отличие в расстоянии $\text{C}\dots\text{O}$, которое составляет 3.92 Å в малом клатрате и 4.24 и 4.41 Å в большом, не является существенным фактором.

Аналогичные зависимости $U(r_{\text{O}\dots\text{O}})$ получены при расчетах методом LC-wPBE/6-311+G(d,p). В табл. 1 и 2 сравниваются энергетические и геометрические характеристики четырех рассматриваемых кластеров, рассчитанные разными методами.