

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF CLUSTER NANOPLASMAS

I.V. Morozov

Joint Institute for High Temperatures, RAS

morozov@ihed.ras.ru

Received 30.08.11

The present review is concerned with theory and methods of computer simulations of nanoscale systems of particles with Coulomb interaction. As an example of such system the nanoplasma created by ionization of atomic clusters with a short laser pulse is considered. The particular interest to this field is due to the intersection of multiple disciplines such as the non-ideal plasma physics, the physics of nanodimensional systems and the computational physics. The plasma nonideality and the essential role of size effects cause the need for computer simulations. Among various simulation techniques the method of molecular dynamics is considered in details. Special attention is paid to the development of realistic interaction models for electrons and ions in nonideal plasmas with respect to quantum-mechanical effects. The ways to speed up simulations under consideration include both the parallel computations on conventional super-computer clusters and the adaptation of simulation codes for hybrid computing systems with graphical processing units. It is shown that the molecular dynamics is one of the most effective methods for implementation of graphical processors. Recent simulation results for electron and ion dynamics in the nanoplasma created by ionization of sodium clusters are overviewed to illustrate the features of the described methods.

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ГИДРАТА МЕТАНА: ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ

Г.С. Смирнов, В.В. Стегайлов

*Объединенный институт высоких температур РАН
Московский физико-технический институт*

grsmirnov@gmail.com, stegailov@gmail.com

Поступила 20.08.2011

Газовые гидраты – это кристаллические соединения, состоящие из молекул воды (образующих кристаллическую решётку) и газа, заключённых в полостях решётки без образования химической связи. Решётка стабилизируется за счёт взаимодействия Ван-дер-Ваальса между водой и молекулами газа. Газовые гидраты считаются перспективным источником топлива, рассматриваются как средство хранения и транспортировки газа. В работе описана атомистическая модель гидрата метана. Проведено сравнение различных потенциалов для описания воды. Исследованы метастабильные состояния перегретой *sl* структуры, рассчитана кинетическая граница устойчивости и кривая плавления.

УДК 548.562

1. Структурные свойства газовых гидратов

Гидраты природных газов, или газовые гидраты, это нестехиометрические соединения включения, в которых молекулы газа (молекулы-гости) заключены в полостях трёхмерной решётки из молекул воды (каркас хозяина). Стабилизация водных клатратных каркасов, термодинамически менее стабильных, чем лёд или жидкая вода при тех же условиях, обеспечивается за счёт ван-дел-ваальсовых взаимодействий гость–хозяин [1-3].

Из-за тетраэдрической координации кислорода молекулы воды могут образовывать различные каркасы, близкие по энергетическим характеристикам, в том числе с полостями молекулярных размеров. Этим объясняется наличие большого числа твёрдых фаз воды.

Хотя кристаллы газовых гидратов по большей части состоят из молекул воды, их структура и свойства существенно отличаются от любых известных льдов. В отличие от льдов, которые формируются из чистого вещества, газовые гидраты не могут образовываться без молекул газа определённого размера. В природе наиболее распространены три структуры газовых гидратов: простая кубическая КС-I [4], гранецентрированная кубическая КС-II [5] и гексагональная ГС-III [6].

Рассмотрим подробнее указанные структуры. Для их описания применяется обозначение $n_i^{m_i}$, предложенное Джеффри в 1984 году. Здесь n_i – число рёбер в грани i , а m_i – число граней с n_i рёбрами. В элементарной ячейке структуры КС -I содержится 46 молекул воды, которые образуют 2 двенадцатигранника (5^{12} , пентагональный додекаэдр) и 6 четырнадцатигранников ($5^{12}6^2$). Пентагональный додекаэдр – наиболее энергетическая выгодная структура, так как угол между водородными связями в нём близок к тетраэдрическому.

Структура КС-II имеет 136 молекул воды в элементарной ячейке, которые образуют 16 додекаэдров 5^{12} и 8 гексакаидэкаэдров $5^{12}6^4$. В элементарной ячейке структура ГС-III находится 34 молекулы воды, образующие три малых полости 5^{12} , две средних полости $4^35^66^3$ и одну большую $5^{12}6^8$. Полиэдры, образующие большие полости, деформированы: незначительно различаются длины рёбер, углы, грани не совсем плоские. Также на свойства полости влияет тип молекулы-гостя.

Полости в газовых гидратах могут быть заполнены как полностью, так и частично. До недавнего времени считалось, что возможно лишь одночастичное заполнение полостей, однако исследование гидратов в области высоких давлений показало, что возможно включение в полости двух и более молекул. Поэтому, строго говоря, газовые гидраты являются нестехиометрическими соединениями, хотя в большинстве случаев данный факт можно не учитывать в силу малости нестехиометричности.

Зная размеры полостей и гостевых молекул, можно на качественном уровне предсказывать возможность образования тех или иных клатратных структур. Так структура КС-I образуется молекулами с размерами от 4,2 до 6 Å, например CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , H_2S . Маленькие (с размерами меньше 4,2 Å) и большие ($6 \text{ Å} < d < 7 \text{ Å}$) молекулы формируют структуру II. Ещё большие молекулы ($7 \text{ Å} < d < 9 \text{ Å}$), например, изопентан или неогексан, могут формировать структуру III, заполняя большие полости. Для образования термодинамически устойчивых соединений при этом необходимо заполнение малых полостей. Они заполняются другими молекулами, например, метаном, сульфидом водорода или азотом. Подробнее параметры полостей представлены в таблице 1.

Однако исследования газовых гидратов в области высоких давлений показывают, что данная картина не вполне точна. В частности, возможна реализация нескольких газогидратных структур в одной системе. Например, в системах аргон-вода и водород-вода обнаружено не менее четырёх типов гидратов.

2. Направления исследований газовых гидратов

Впервые газовые гидраты наблюдал Х. Дэви в 1810 году, пропуская хлор через воду при температуре около 0°C . На первых этапах учёные изучали какие молекулы формируют газовые гидраты, их состав и термодинамические параметры, при которых происходит формирование газовых гидратов. Фарадей в 1823 г. исследовал гидрат хлора и приписал ему стехиометрическую формулу $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Левиг в 1829 открыл гидрат брома, а Вёлер в 1840 – гидрат сероводорода. Вроблевски синтезировал гидраты углекислого газа (1882), а Виллард в 1888 обнаружил существование гидратов метана, этана и пропана. В это же время были начаты работы по изучению фазовых диаграмм газовых гидратов. Форкранд в 1902 измерил температуры образования 15 различных

Таблица 1. Примеры структур

Структура	I		II		H		
	Малая	Большая	Малая	Большая	Малая	Средняя	Большая
Тип	5^{12}	$5^{12} 6^2$	5^{12}	$5^{12} 6^4$	5^{12}	$4^3 5^6 6^3$	$5^{12} 6^8$
Число полостей на эл. ячейку	2	6	16	8	3	2	1
Средний радиус полости, Å	3,95	4,33	3,91	4,73	3,94	4,04	5,79
Число молекул воды	20	24	20	28	20	20	36

гидратов при атмосферном давлении. В 1934 Хаммершмидт обнаружил, что газовые гидраты образуются в газопроводах, что приводит к уменьшению их пропускной способности и даже полному блокированию. Это открытие положило начало современному изучению газовых гидратов в Америке и, чуть позднее, в СССР.

Месторождения природных газовых гидратов были впервые обнаружены в СССР в 60-х годах. По некоторым оценкам, запасов углеводородов в них хватит человечеству на несколько тысяч лет. Вместе с тем газовые гидраты, существующие при температурах и давлениях, близких к условиям их разложения, представляют экологическую опасность – в случае смещения теплового равновесия освободившийся метан может внести значительный вклад в парниковый эффект [7]. Поэтому знание динамических, термодинамических и механических свойств газовых гидратов важно для оценки их поведения при разработке газогидратных месторождений. Следует добавить, что газовые гидраты существуют на астероидах и других планетах (Уран и его спутник Ганимед, спутник Сатурна Титан и др.). Предлагаются способы утилизации CO_2 в газогидратной форме, что позволит снизить содержание углекислого газа в атмосфере [8-12]. Структура II газовых гидратов рассматривается как средство хранения и транспортировки водорода [13-19].

Важное промышленное значение газовых гидратов требует знания механизмов их образования и разрушения, механических и термодинамических свойств. За последние годы было проведено множество теоретических, экспериментальных и компьютерных исследований газовых гидратов. Молекулярная динамика позволяет исследовать свойства вещества на микроскопическом уровне, поэтому её развитие привело к пониманию ряда фундаментальных свойств газовых гидратов. Были исследованы как механические, так и термодинамические свойства газовых гидратов в широком диапазоне температур и давлений для различных газовых гидратов [20-33]. Достигнуто определённое понимание процессов гидратообразования и теплопроводности. Однако много проблем на сегодняшний день ещё не решено, в частности, остаётся открытым вопрос описания фазовой диаграммы газовых гидратов. В работе Тунга и соавт. [33] была определена граница фазового равновесия для модели воды TIP4P/Ew [34] и модели метана OPLS-AA [33]. Аналогичные результаты были получены в работе Конде и Веги [35]. Они установили, что модель воды TIP4P/ICE даёт наилучшее согласие с экспериментом.

3. Молекулярно-динамическая модель

Численное моделирование выполнено с использованием метода молекулярной динамики, в основе которого лежит численное интегрирование классических уравнений движения Ньютона для системы N частиц. Свойства системы закладываются в потенциал межатомного взаимодействия.

Таблица 2. Параметры потенциала для взаимодействия вода-вода, метан-метан и водород-водород. ε и σ параметры потенциалы Леннарда-Джонса. k — постоянная Больцмана. d_{OH} — расстояние между центрами O и H . d_{OM} — расстояние между центром O и безмассовым (M) центром, $\angle HOH$ — угол между атомами в молекуле воды. Отрицательный заряд располагается на кислороде в модели SPC/E, и на безмассовым центром в моделях TIP4P.

Модель	$\varepsilon/k, K$	$\sigma, \text{Å}$	q_H, e	$d_{OH}, \text{Å}$	$\angle HOH$	$d_{OM}, \text{Å}$
SPC/E	78,00	3,1606	0,4238	1,0000	109,47°	—
TIP4P/2005	93,20	3,1589	0,5564	0,9572	104,52°	0,1564
TIP4P/ICE	106,10	3,1668	0,5897	0,9572	104,52°	0,1577
CH_4	147,50	3,7300	—	—	—	—

Таблица 3. Параметры перекрёстного взаимодействия

Модель	$\varepsilon/k, K$	$\sigma, \text{Å}$	q_H, e	$d_{OH}, \text{Å}$	$\angle HOH$	$d_{OM}, \text{Å}$
SPC/E	78,00	3,1606	0,4238	1,0000	109,47°	—
TIP4P/2005	93,20	3,1589	0,5564	0,9572	104,52°	0,1564
TIP4P/ICE	106,10	3,1668	0,5897	0,9572	104,52°	0,1577
CH_4	147,50	3,7300	—	—	—	—

Для описания межатомного взаимодействия использовался парный потенциал вида

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (1)$$

Первые два слагаемых представляют собой потенциал Леннарда-Джонса, последнее учитывает распределение заряда в молекулах. Коэффициенты в потенциале выбираются для согласования с экспериментальными данными. В данной работе используются следующие параметризации: для воды SPC/E [36], TIP4P/2005 [37] и TIP4P/ICE [38], для метана из работ [39, 40]. Перекрёстное взаимодействие задавалось правилами Лоренца-Бертло:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}; \quad \varepsilon_{ij} = \chi \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2)$$

Вышеуказанные потенциалы были разработаны для чистых веществ, в то же время, эмпирические правила Лоренца-Бертло позволяют применять потенциалы и для газовых гидратов. Варьирование параметра χ позволяет добиться лучшего согласия с экспериментом. В работе [41] был разработан потенциал с $\chi = 1,07$ для модели воды TIP4P/2005, что позволило неявным образом учесть поляризацию метана.

Параметры потенциалов взаимодействия для воды и метана приведены в таблице 2, параметры перекрёстного взаимодействия в таблице 3.

Модельная система состоит из N частиц (до 10^5). Для каждой из них вычисляются силы, действующие на неё со стороны окружающих частиц и производится пересчёт новых скоростей и координат. Через заданное число шагов по этим значениям вычисляются усреднённые по всей системе величины кинетической, потенциальной и полной энергий, средние значения компонент импульса и величина вириала $W = \sum_{i=1}^N (\bar{F}_i, \bar{r}_i)$. Здесь \bar{F}_i — сила, действующая на i -ю частицу, а \bar{r}_i — её координата. Мгновенные

значения температуры T находится как средняя кинетическая энергия, приходящаяся на частицу, а давления p – на основе теоремы вириала:

$$T = \frac{2}{3N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2}, \quad pV = NT + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N (\bar{F}_i, \bar{r}_i). \quad (3)$$

На стационарном участке МД траектории так определённые мгновенные величины температуры $T(t)$, давления $p(t)$, потенциальной $U(t)$ и полной энергий $E(t) = U(t) + K(t)$ системы в среднем остаются постоянными. Отклонения полной энергии от её среднего значения существенно меньше средних отклонений как потенциальной, так и кинетической энергии системы в отдельности. Компоненты суммарного импульса $\bar{P}(t)$ флуктуируют вблизи нулевых значений. Тем самым, полные энергия и импульс системы остаются постоянными в смысле своих средних значений. Усреднение мгновенных величин по времени даёт значение соответствующих равновесных термодинамических величин. С точки зрения статистической механики в данном случае имеет место усреднение по специальному микроканоническому ансамблю молекулярной динамики с постоянными суммарной энергией E , импульсом \bar{P} , объёмом V и числом частиц N .

Для получения начальной конфигурации использовались кристаллографические данные [42]. Молекулы метана располагались в центре полостей структуры I, рассматривались только структуры со 100% заполнением полостей.

4. Моделирование границы трёхфазного равновесия

В данной работе исследовалась граница трёхфазного равновесия (кристалл – жидкость – газ) в гидратах метана. В работе Конде и Веги [35] проводились аналогичные вычисления. Они проводили длительные (до 1 мкс) вычисления молекулярно-динамических траекторий в NPT ансамбле. В начале расчёта в одной половине прямоугольной расчётной ячейке находится кристалл гидрата метана, в другой – его расплав. Рассмотрим процессы, которые могут происходить в такой системе в ходе молекулярно-динамического расчёта. Поскольку точка фазового равновесия заранее неизвестна, в системе наблюдается рост кристалла, либо его плавление. Такой процесс зависит от кинетической энергии всех молекул. Поскольку полная энергия не является постоянной величиной, потенциальная энергия изменяется при фазовом переходе. Уменьшение потенциальной энергии соответствует росту кристалла, а её рост – плавлению. Проводя серию расчётов с различной температурой, но постоянным давлением, можно определить равновесную температуру как среднее между наибольшей T , при которой наблюдается рост кристалла, и наименьшей T , при которой наблюдается плавление. Главным недостатком этого метода является необходимость проведения большого количества расчётов, что затрудняет проверку зависимости результата от числа частиц. По этой причине в этой работе использовалась другая методика [43, 44].

В качестве начального состояния рассматривалась система, состоящая из $n \times n \times 2n$ элементарных ячеек, где n менялось от 2 до 6 (подробное обсуждение размерного эффекта приведено ниже). Одна половина расчётной ячейке плавилась, в то время как другая половина оставалась "замороженной". После этого в ходе короткого NPT-расчёта система выводилась в желаемый диапазон температур и давлений. Далее проводился молекулярно-динамический расчёт в NVE-ансамбле, в ходе которого система выходила на равновесие. В зависимости от начальной кинетической энергии возможны два процесса: либо рост кристалла, либо его плавление. Если начальная

Таблица 4. Равновесные значения

n	T_m, K	$P_m, \text{бар}$
3	316(3)	797(215)
4	318(2)	712(130)
5	322(1)	864(99)
6	323(1)	745(75)

температура системы слишком высокая (или, наоборот, низкая) кристалл полностью расплавится (или, наоборот, вся жидкость кристаллизуется). Такой процесс не позволит определить точку фазового равновесия, поскольку в процессе расчёта должна образоваться равновесная трёхфазная система кристалл – жидкость – газ. Именно поэтому степени перегрева или переохлаждения не должны быть слишком большими. Пример трёхфазной системы, полученной в ходе моделирования, показан на рисунке 1. Анализ показывает, что молекулы метана собираются в пузырь цилиндрической формы. Именно по этой причине изучение роста газовых гидратов сильно затруднено – слишком мало молекул метана находится вблизи границы раздела кристалл – жидкость. По оценке Конде и Веги, скорость роста кристалла составляет $0,8 \text{ \AA/нс}$. Мы исследовали только перегретые состояния, что позволяет добиться уменьшения времени расчёта.

Типичная расчётная ячейка в предыдущих работах других авторов содержит $2 \times 2 \times 4$ элементарных ячеек. Установлено, что размерные эффекты малы для простых кристаллов, таких как алюминий или лёд. Для газовых гидратов такие исследования раньше не проводились. В работе были исследованы точки фазового равновесия для TIP4P/ICE модели для системы $n \times n \times 2n$, где n менялось от 3 до 6 (для $n = 2$ велики флуктуации давления). Результаты приведены в таблице 4.

Видно, что с увеличением размера системы увеличивается значение температуры плавления. По видимому, это связано с большим размером элементарной ячейки. Для систем с $n = 5$ и $n = 6$ разница температур плавления незначительна, поэтому в дальнейших расчётах использовалась система с $n = 5$. Результаты расчётов для других моделей воды приведены на рисунке 2. Для TIP4P/ICE модели сходство с экспериментом хуже, чем в работе Конде и Веги. По видимому, это связано с большим значением площади поперечного сечения.

5. Расчёт кинетической границы устойчивости

Известно, что при фазовых переходах первого рода могут образовываться метастабильные состояния. Для их описания вводится понятие спинодали, которая соответствует пределу устойчивости гомогенной фазы. Термодинамическим определением спинодали является формула $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = 0$. Однако термодинамическая спинодаль обычно не может быть достигнута, так как нуклеация вызывает кинетическую нестабильность.

Молекулярно-динамическое плавление кристаллов (кремний, медь и др.) показывает, что для бездефектного кристалла возможно состояние сильного перегрева вплоть до потери им механической устойчивости. Иначе, решётка подвергается механическому плавлению и переходит в аморфное состояние. Кристалл с дефектами перегреть не удаётся, дефекты решётки являются центрами нуклеации новой фазы и структура испытывает фазовый переход первого рода – термодинамическое плавление. Теоретический предел устойчивости кристалла определяется гомогенной нуклеацией жидкой фазы [45–47].

Используя классическую теорию нуклеации, можно оценить энергетический барьер гомогенной нуклеации как работу по образованию критического зародыша

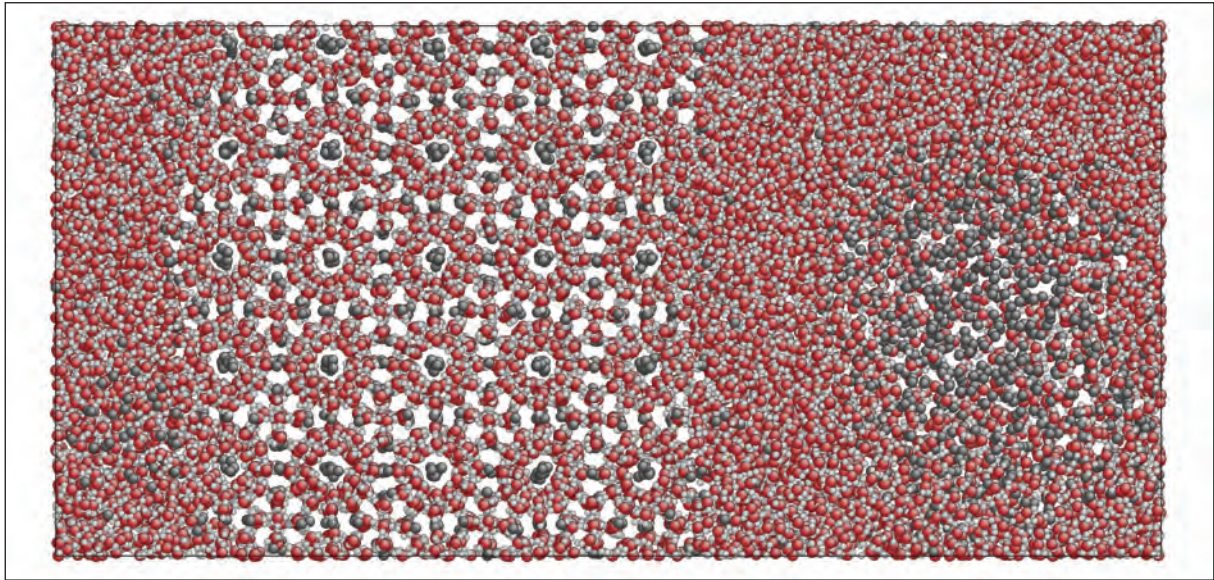


Рис. 1. Пример равновесной трёхфазной системы. Красным изображены атомы кислорода, белым – водорода, серым – метана

$\Delta G^*(T) = 16\pi\gamma^3 / [3(\Delta H_m(T_m - T)/T_m)^2]$ [45], где γ поверхностная энергия, T_m равновесная температура плавления and ΔH_m энтальпия плавления на единицу объёма.

Скорость гомогенной нуклеации как функция температуры растёт экспоненциально как $J \sim \exp(-\frac{\Delta G^*(T)}{kT})$. Значение $\frac{\Delta G^*(T)}{kT} \lesssim 100$ соответствует кинетической границе устойчивости [48]. Поверхностная энергия на границе раздела гидрат метана – вода приблизительно [49] $3.9 \cdot 10^{-2}$ Дж · м⁻², энтальпия плавления 3.06 кДж/г [1]. При давлении $P=1$ бар температура плавления $T_m = 244$ К. При $T = T_m + 10$ К отношение барьера нуклеации к средней тепловой энергии $\Delta G^*(T)/(kT) \sim 20$. Выделенные формулы у меня отображаются некорректно, но в итоговом pdf файле все нормально, может быть, неполная совместимость версий, поэтому классическая теория нуклеации предсказывает перегрев структуры sI не более 10 К.

Справедливость классической теории нуклеации зависит от реалистичности предположений. А именно, формы критического зародыша, квазиравновесия между зародышем и однородной фазой, возможности использования макроскопических свойств для описания ΔG^* . В прямом молекулярно-динамическом моделировании не делается таких предположений, что позволяет сделать правдоподобную оценку кинетической границы устойчивости.

В данной работе было произведено МД моделирование газового гидрата, состоящего из $5 \times 5 \times 10$ элементарных ячеек при различных плотностях. Система нагревалась изохорически путём масштабирования скоростей. Скорость нагрева $\dot{T} = 1,5 \cdot 10^{13}$ К/с велика, но тем не менее даёт квазиравновесный МД процесс. Соответствующие изохоры изображены на рисунке 3.

Когда газовый гидрат имеет кристаллическую структуру, изохоры имеют линейную форму. Излом изохоры соответствует распаду кристаллического гидрата на смесь метана и воды.

В работе [46] показано, что температура распада перегретого кристалла зависит от отношения \dot{T}/V , где V объём расчётной ячейки. Это означает, что можно достичь меньшего перегрева уменьшением скорости нагрева или увеличением объёма системы,

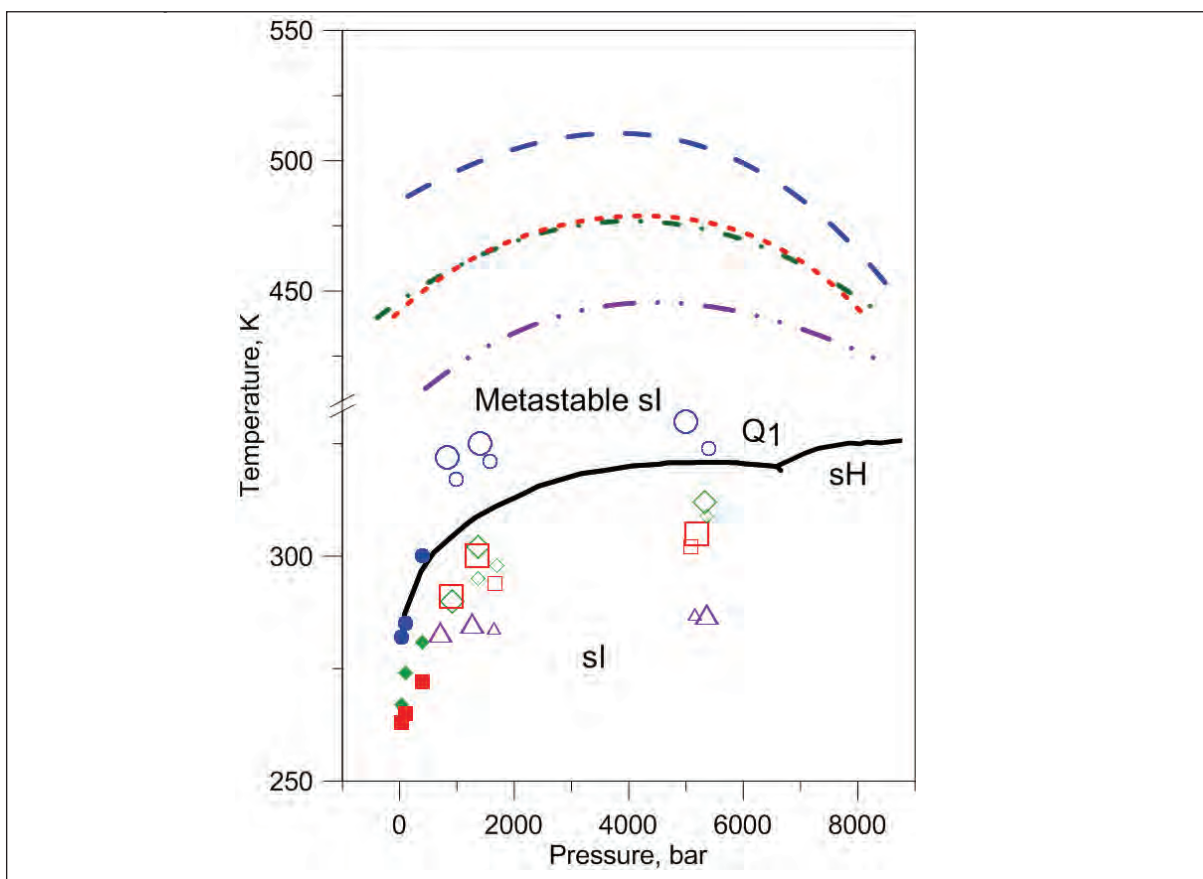


Рис. 2. Фазовая диаграмма гидратов метана. Заполненные символы – результаты из работы Конде и Вега [35], пустые символы – результаты данной работы. Фиолетовые треугольники – SPC/E модель, синие круги – TIP4P/Ice модель, зелёные ромбы и красные квадраты – TIP4P/2005 – модель с χ и 1,00 соответственно. Пунктирные линии показывают кинетическую границу устойчивости для тех же моделей воды.

так как вероятность образования новой фазы становится выше. Однако сильная зависимость скорости гомогенной нуклеации J от температуры сокращает диапазон изменения температуры. Действительно, уменьшение отношения \dot{T}/V на 3 порядка соответствует уменьшению температуры распада на величину порядка 10% [46]. Поэтому можно рассматривать огибающую излома изохор на рисунке 3 как разумную оценку кинетической границы устойчивости sI структуры гидрата метана.

Границы устойчивости, полученные этим методом, показаны на рисунке 2. Среднее значение между моделью TIP4P/Ice и TIP4P/2005, по видимому, даёт наилучшее предсказание экспериментального значения кинетической границы устойчивости. Соответствующая степень перегрева как минимум в 2 раза выше предсказываемого в работе [35].

Заключение

В работе дан обзор свойств и приложений газовых гидратов и исследования их свойств. Вычислена граница трёхфазного равновесия структуры I гидрата метана для различных моделей воды. Установлено, что модель воды TIP4P/Ice даёт завышенное значение границы трёхфазного равновесия, остальные модели – заниженное. Сделан вывод о наличии размерного эффекта при расчёте точки фазового равновесия. Данный эффект становится незначительным при использовании системы с пятью периодами решётки.

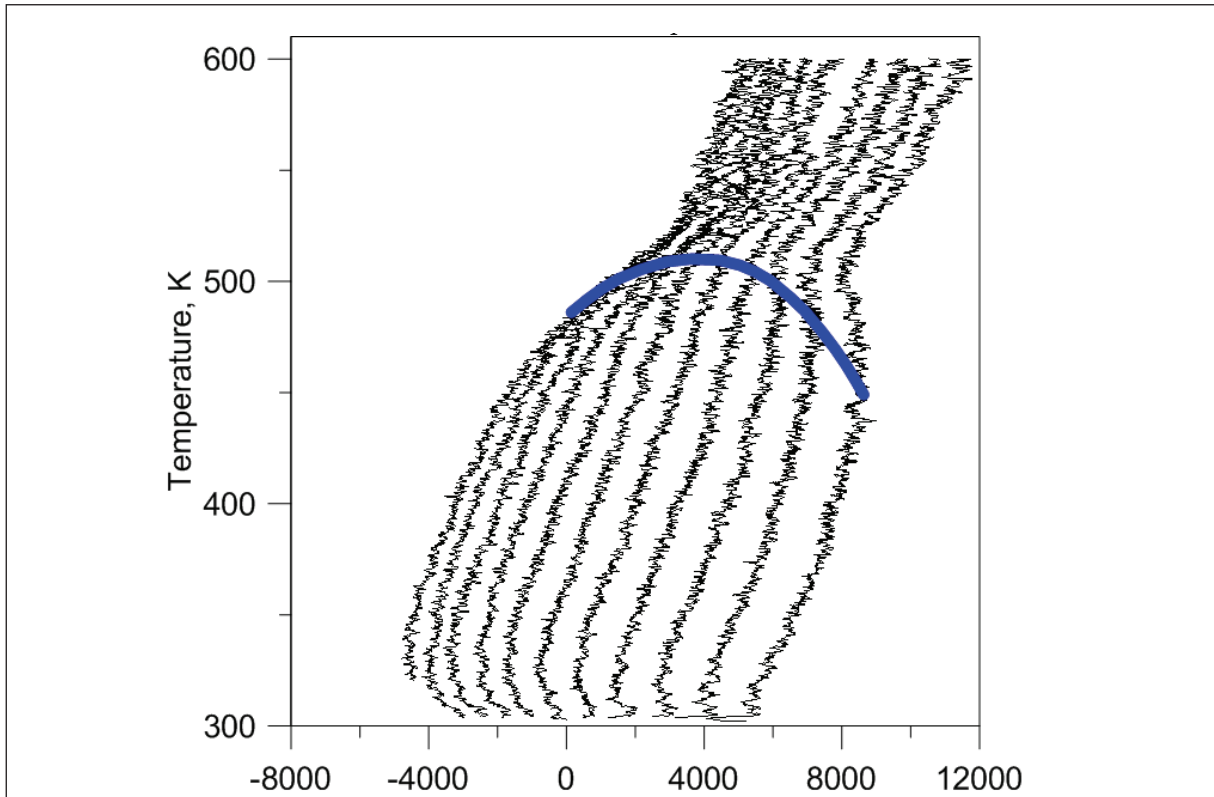


Рис. 3. Изохоры

Рассчитана кинетическая граница устойчивости структуры I гидрата метана. Вопреки предсказаниям классической теории нуклеации, возможен значительный перегрев такой структуры.

Литература

1. Sloan E. D., Koh C. A. Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition. CRC Press, 2008, 752 pp.
2. Инербаев Т. М., Субботин О. С., Белослудов В. Р., Белослудов Р. В., Кавазое Е., Кудо Д. И. Динамические, термодинамические и механические свойства газовых гидратов структуры I и II // Рос. Хим. Журнал, 2003, **47**(3), 19-27.
3. Кузнецов Ф. А., Истомин В. А., Родионова Т. В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Рос. Хим. Журнал, 2003, **47**(3), 5-19.
4. McMullan R. K., Jeffrey G. A. Polyhedral clathrate hydrates. IX. Structure of ethylene oxide hydrate // J. Chem. Phys., 1965, **42**(8), 2725-2732.
5. Mak T. C. W., McMullan R. K. Polyhedral clathrate hydrates. X. Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide // J. Chem. Phys., 1965, **42**(8), 2732-2737.
6. Ripmeester J., Tse J., Ratcliffe C., Powell B. A new clathrate hydrate structure // Nature, 1987, **325**(6100), 135-136.
7. Kennett J. P. et al. Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: The Clathrate Gun Hypothesis. Washington, DC, American Geophysical Union, 2003, 216 pp.
8. Long J. P., Sloan E. D. Hydrates in the ocean and evidence for the location of hydrate formation // International Journal of Thermophysics, 1996, **17**(1), 1-13.
9. Aya I., Yamane K., Nariai H. Solubility of CO₂ and density of CO₂ hydrate at 30 MPa // Energy, 1997, **22**(2-3), 263-271.
10. Warzinski R. P., Lynn R. J., Holder G. D. The impact of CO₂ clathrate hydrate on deep ocean sequestration of CO₂: Experimental observations and modeling results // Annals of the New York Academy of Sciences. 2000, 912(1), 226-234.
11. Herzog H., Caldeira K., Adams E. Carbon sequestration via direct injection // In book: J. H. Steele, Encyclopedia of Ocean Sciences, Oxford: Academic Press, 2001, 408-414.

12. *Yezdimer E. M., Cummings P. T., Chialvo A. A.* Determination of the gibbs free energy of gas replacement in sI clathrate hydrates by molecular simulation // *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**(34), 7982-7987.
13. *Florusse L.J. et al.* Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate. // *Science*, 2004, **306**(5695), 469-471.
14. *Lee H. et al.* Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage. // *Nature*, 2005, **434**(7034), 743-746.
15. *Schuth F.* Technology: Hydrogen and hydrates // *Nature*, 2005, **434**(7034), 712-713.
16. *Strobel T. A., Koh C. A., Sloan E. D.* Water cavities of sH clathrate hydrate stabilized by molecular hydro- gen // *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**(7), 1885-1887.
17. *Martin A., Peters C. J.* Hydrogen storage in sH clathrate hydrates: Thermodynamic model // *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**(21), 7558-7563.
18. *Koh C. A., Sum A. K., Sloan E. D.* Gas hydrates: Unlocking the energy from icy cages // *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(6), 061101, 14 pp.
19. *Antonov V. E., Efimchenko V. S., Tkacz M.* Phase transitions in the water-hydrogen system at pressures up to 4.7 kbar // *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**(3), 779-785.
20. *Rodger P. M., Forester T. R., Smith W.* Simulations of the methane hydrate/methane gas interface near hy- drate forming conditions // *Fluid Phase Equilibria*, 1996, **116**(1-2), 326-332.
21. *Moon C., Taylor P. C., Rodger P. M.* Molecular dynamics study of gas hydrate formation // *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(16), 4706-4707.
22. *English N. J., MacElroy J. M. D.* Theoretical studies of the kinetics of methane hydrate crystallization in external electromagnetic fields // *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**(21), 10247-10256.
23. *English N. J., Johnson J. K., Taylor C. E.* Molecular-dynamics simulations of methane hydrate dissociation // *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**(24), 244503, 12 pp.
24. *Nada H.* Growth mechanism of a gas clathrate hydrate from a dilute aqueous gas solution: A molecular dy- namics simulation of a three-phase system // *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(33), 16526-16534.
25. *Vatamanu J., Kusalik P. G.* Molecular insights into the heterogeneous crystal growth of si methane hydrate // *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(32), 15896-15904.
26. *Guo G., Zhang Y., Liu H.* Effect of methane adsorption on the lifetime of a dodecahedral water cluster im- mersed in liquid water: A molecular dynamics study on the hydrate nucleation mechanisms // *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(6), 2595-2606.
27. *Sizov V. V., Piotrovskaya E. M.* Computer simulation of methane hydrate cage occupancy // *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**(11), 2886-2890.
28. *Subbotin O., Belosludov V., Brodskaya E., Piotrovskaya E., Sizov V.* A computer simulation of the mecha- nism of self-conservation of gas hydrates // *Rus. J. Phys. Chem. A*, 2008, **82**, 1303-1308.
29. *Guo G., Zhang Y., Li M., Wu C.* Can the dodecahedral water cluster naturally form in methane aqueous solu- tions? A molecular dynamics study on the hydrate nucleation mechanisms // *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**(19), 194504, 8pp.
30. *Walsh M. R., Koh C. A., Sloan E. D., Sum A. K., Wu D. T.* Microsecond Simulations of Spontaneous Meth- ane Hydrate Nucleation and Growth // *Science*, 2009, **326**(5956), 1095-1098.
31. *English N. J., Phelan G. M.* Molecular dynamics study of thermal-driven methane hydrate dissociation // *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**(7), 074704, 8 pp.
32. *Myshakin E. M., Jiang H., Warzinski R. P., Jordan K. D.* Molecular dynamics simulations of methane hy- drate decomposition // *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(10), 1913-1921.
33. *Tung Y., Chen L., Chen Y., Lin S.* The growth of structure I methane hydrate from molecular dynamics simu- lations // *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**(33), 10804-10813.
34. *Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D., Impey R. W., Klein M. L.* Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**(2), 926-935.
35. *Conde M. M., Vega C.* Determining the three-phase coexistence line in methane hydrates using computer simulations // *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**(6), 064507, 12 pp.
36. *Berendsen H. J. C., Grigera J. R., Straatsma T. P.* The missing term in effective pair potentials // *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **91**(24), 6269-6271.
37. *Abascal J. L. F., Vega C.* A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005 // *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**(23), 234505, 12 pp.
38. *Abascal J. L. F., Sanz E., Fernández R. G., Vega C.* A potential model for the study of ices and amorphous water: Tip4p/ice // *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**(23), 234511, 9 pp.
39. *Guillot B., Guissani Y.* A computer simulation study of the temperature dependence of the hydrophobic hy- dration // *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**(10), 8075-8094.
40. *Paschek D.* Temperature dependence of the hydrophobic hydration and interaction of simple solutes: An examination of five popular water models // *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**(14), 6674-6690.

41. *Docherty H., Galindo A., Vega C., Sanz E.* A potential model for methane in water describing correctly the solubility of the gas and the properties of the methane hydrate // *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**(7), 074510, 9 pp.
42. *Gutt C., Asmussen B., Press W., Johnson M. R., Handa Y. P., Tse J. S.* The structure of deuterated methane-hydrate // *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**(11), 4713-4721.
43. *Morris J. R., Wang C. Z., Ho K. M., Chan C. T.* Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases // *Phys. Rev. B*, Feb 1994, **49**(5), 3109-3115.
44. *Starikov S. V., Stegailov V. V.* Atomistic simulation of the premelting of iron and aluminum: Implications for high-pressure melting-curve measurements // *Phys. Rev. B*, 2009, **80**(22), 220104.
45. *Lu K., Li Y.* Homogeneous nucleation catastrophe as a kinetic stability limit for superheated crystal // *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**(20), 4474-4477.
46. *Norman G. E., Stegailov V. V.* Simulation of ideal crystal superheating and decay // *Molecular Simulation*, 2004, **30**, 397-406.
47. *Kuksin A., Norman G., Stegailov V.* The phase diagram and spinodal decomposition of metastable states of lennard-jones system // *High Temperature*, 2007, **45**, 37-48.
48. *Schmelzer J.* Nucleation theory and applications, Wiley-VCH, 2005, 455 pp.
49. *Uchida T., Ebinuma T., Ishizaki T.* Dissociation condition measurements of methane hydrate in confined small pores of porous glass // *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(18), 3659-3662.

MELTING AND SUPERHEATING OF METHANE HYDRATE FROM ATOMISTIC MODELING AND SIMULATION

G.S. Smirnov, V.V. Stegailov

*Joint Institute for High Temperatures, RAS
Moscow Institute of Physics and Technology
grsmirnov@gmail.com, stegailov@gmail.com*

Received 20.08.2011

Gas hydrates are crystalline inclusion compounds in which molecules of gas are trapped inside cages of hydrogen bonded water molecules. Melting and decay of the superheated sI methane structure is studied using molecular dynamics simulation. The three-phase coexistence line is calculated for different water models in a wide range of pressures