

## فهرست عناوین

۱	فصل اول: هیدرات گازی
۱-۱	۱-۱- هیدرات گازی
۲-۱	۲-۱- تاریخچه‌ی هیدرات‌های گاز
۳-۱	۳-۱- ساختار بلوری هیدرات
۱-۳-۱	۱-۳-۱- ساختار sI
۲-۳-۱	۲-۳-۱- ساختار sII
۳-۳-۱	۳-۳-۱- ساختار sH
۴-۳-۱	۴-۳-۱- نکاتی مربوط به ساختارهای هیدرات
۵-۳-۱	۵-۳-۱- پر کردن قفس‌های هیدرات
۴-۱	۴-۱- ویژگی‌های مولکول مهمان
۱-۴-۱	۱-۴-۱- ماهیت شیمیایی مولکول‌های مهمان
۵-۱	۵-۱- شرایط تشکیل هیدرات‌های گازی
۶-۱	۶-۱- اهمیت هیدرات گازی
۱-۶-۱	۱-۶-۱- مزایای هیدرات گازی
۱-۱-۶-۱	۱-۱-۶-۱- انتقال گاز طبیعی
۲-۱-۶-۱	۲-۱-۶-۱- منبع انرژی
۳-۱-۶-۱	۳-۱-۶-۱- جداسازی دی‌اکسیدکربن
۴-۱-۶-۱	۴-۱-۶-۱- هیدرات‌های گازی در صنعت غذایی
۱-۴-۱-۶-۱	۱-۴-۱-۶-۱- تغلیظ آب میوه‌ها
۲-۴-۱-۶-۱	۲-۴-۱-۶-۱- شیرین‌سازی آب دریا

۱۶	..... ۱-۶-۱-۳-۴- جداسازی آنزیم‌ها
۱۷	..... ۱-۶-۲- ضررهای هیدرات‌گازی
۱۸	..... ۱-۷-۷- بازدارنده‌ها
۱۸	..... ۱-۷-۱- بازدارنده‌های ترمودینامیکی
۱۸	..... ۱-۷-۲- بازدارنده‌های سینتیکی
۱۹	..... ۱-۷-۲-۳- معیارهای بازدارنده
۲۰	..... ۱-۸- جذب
۲۰	..... ۱-۹- شناسایی و استخراج هیدرات‌های گازی طبیعی
۲۲	..... فصل دوم: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۲۴	..... ۱-۲- تاریخچه‌ی شبیه‌سازی
۲۵	..... ۲-۲- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۲۷	..... ۲-۳- مراحل شبیه‌سازی
۲۷	..... ۲-۳-۱- مدل‌سازی
۲۸	..... ۲-۳-۲- شروع و اجرای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۲۸	..... ۲-۳-۱- تعیین موقعیت اولیه‌ی ذرات
۲۹	..... ۲-۳-۲- تعیین سرعت اولیه‌ی ذرات
۳۰	..... ۲-۳-۳- به تعادل رساندن سامانه
۳۰	..... ۲-۴- شرایط شبیه‌سازی
۳۱	..... ۲-۴-۱- شرایط مرزی دوره‌ای
۳۱	..... ۲-۴-۲- پتانسیل‌های بین‌مولکولی کوتاه‌برد
۳۲	..... ۲-۵- انتخاب گام زمانی

۳۳	۶-۲- نقش مجموعه‌های آماری در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۳۴	۱-۶-۲- مجموعه‌ی کانونیکال کوچک (NVE)
۳۴	۲-۶-۲- مجموعه‌ی کانونیکال (NVT)
۳۵	۳-۶-۲- مجموعه‌ی هم‌دما-هم‌فشار (NPT)
۳۵	۷-۲- تحلیل نتایج و اندازه‌گیری خواص
۳۵	۱-۷-۲- محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی ساده
۳۷	۱-۱-۷-۲- انرژی پتانسیل
۳۷	۲-۱-۷-۲- انرژی جنبشی
۳۷	۳-۱-۷-۲- انرژی کل
۳۸	۸-۲- مزیت‌های شبیه‌سازی
۳۸	۹-۲- محدودیت‌های شبیه‌سازی
۴۰	فصل سوم: بررسی ضرایب تراکم‌پذیری هم‌دما و هم‌فشار
۴۲	۱-۳- سابقه تحقیق
۴۶	۲-۳- مولکول‌های مهمان
۴۶	۱-۲-۳- اتیلن‌اکسید (EO)
۴۸	۲-۲-۳- فرمالدهید
۴۹	۳-۲-۳- تری‌متیلن‌اکسید (TMO)
۵۰	۳-۳- برنامه شبیه‌سازی
۵۱	۱-۳-۳- فایل‌های ورودی نرم‌افزار
۵۲	۱-۱-۳-۳- فایل ساختار اولیه ذرات (CONFIG)
۵۵	۲-۱-۳-۳- فایل تعیین پارامترهای کنترل شبیه‌سازی (CONTROL)

۵۷	..... (FIELD) تهیه‌ی فایل ورودی
۶۲	..... فایل‌های خروجی نرم افزار
۶۲	..... (REVCON) ذرات ساختار نهایی
۶۲	..... (OUTPUT) فایل خروجی اصلی شبیه‌سازی
۶۳	..... (REVIVE) فایل اطلاعات روند شبیه‌سازی به زبان ماشین
۶۴	..... بررسی ضریب انبساط گرمایی خطی
۷۱	..... بررسی ضرایب تراکم‌پذیری هم‌دما
۷۴	..... فصل چهارم: بررسی پیوند هیدروژنی
۷۶	..... ۱-۴ سابقه تحقیق
۷۸	..... ۲-۴ پیوندهای هیدروژنی
۸۰	..... ۱-۲-۴ تاریخچه‌ی پیوند هیدروژنی
۸۱	..... ۲-۲-۴ تعریف و معیار کلاسیکی پیوند هیدروژنی
۸۴	..... ۳-۲-۴ شواهد تجربی حضور پیوند هیدروژنی
۸۵	..... ۴-۲-۴ نظریه‌های مربوط به پیوندهای هیدروژنی
۸۷	..... ۳-۴ یخ و نقص‌های بجروم
۹۱	..... ۴-۴ بررسی پیوند هیدروژنی
۹۶	..... ۲-۴-۴ بررسی نقص‌های تشکیل شده
۹۹	..... ۳-۴-۴ احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی
۱۰۱	..... ۴-۴-۴ بررسی انرژی فعالسازی
۱۰۳	..... ۵-۴-۴ بررسی طول عمر متوسط پیوندهای هیدروژنی
۱۰۶	..... ۹-۴ خواص دینامیکی

۱-۹-۴- تابع خود همبستگی سرعتی (*VACF*) ..... ۱۰۶

## فهرست جدول‌ها

جدول (۱-۱) نوع و اندازه حفره‌ها در ساختارهای متفاوت هیدرات	۷
جدول (۱-۳) ضرایب انبساط گرمایی برای هیدرات sI	۴۴
جدول (۲-۳) ضرایب تراکم‌پذیری هم‌دما برای کلتریت‌های sII در ۲۵۰ K	۴۶
جدول (۳-۳) مختصات کارتزین مربوط به مولکول اتیلن‌اکسید	۴۷
جدول (۴-۳) مختصات کارتزین مربوط به مولکول فرمالدهید	۴۹
جدول (۵-۳) مختصات کارتزین و بار مربوط به مولکول تری‌متیلن‌اکسید	۵۰
جدول (۶-۳) مشخصات و پارامترهای مدل‌های SPC/E و TIP4P	۵۴
جدول (۷-۳) پارامترهای لنارد جونز و بارهای اتمی جزئی برای مولکول فرمالدهید	۵۸
جدول (۸-۳) پارامترهای لنارد جونز و بارهای اتمی جزئی برای مولکول اتیلن‌اکسید	۵۸
جدول (۹-۳) ضرایب معادله (۳-۳) برای هیدرات sI فرمالدهید و تری‌متیلن‌اکسید	۶۸
جدول (۱۰-۳) ضریب انبساط گرمایی خطی برای هیدرات sI فرمالدهید با مولکول آب SPC/E	۶۸
جدول (۱۱-۳) ضریب انبساط گرمایی خطی برای هیدرات sI تری‌متیلن‌اکسید با مولکول آب SPC/E	۶۹
جدول (۱۲-۳) ضرایب معادله ۳-۳ برای هیدرات sI اتیلن‌اکسید با مولکول آب SPC/E و TIP4P	۷۱
جدول (۱۳-۳) ضریب انبساط گرمایی خطی برای هیدرات sI اتیلن‌اکسید با مولکول آب SPC/E و TIP4P	۷۱
جدول (۱۴-۳) ضرایب معادله (۷-۳) برای هیدرات sI اتیلن‌اکسید، فرمالدهید و تری‌متیلن‌اکسید با مولکول آب SPC/E	۷۳

جدول (۳-۱۵) ضرایب تراکم‌پذیری هم‌دما ( $\text{kbar}^{-1}$ ) برای کلتريت‌های sI در K ۲۵۰ ..... ۷۳

جدول (۴-۱) خصوصيات عمومي سه نوع پیوند هیدروژنی. (اطلاعات عددی فقط برای مقایسه

انواع پیوندها می‌باشد) ..... ۸۳

جدول (۴-۲) انرژی فعال‌سازی برای مهمانان مختلف ..... ۱۰۳

## فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) هیدرات گازی سوزانده شده، معروف به یخ شعله‌ور ..... ۴
- شکل (۲-۱) مقاله‌های مربوط به هیدرات‌های گازی در قرن بیستم ..... ۵
- شکل (۳-۱) نمای قفسه‌ها در ساختارهای sI، sII و sH ..... ۷
- شکل (۴-۱) مقایسه اندازه مولکول مهمان و حفره‌های اشغال شده به عنوان هیدرات ساده ..... ۱۰
- شکل (۵-۱) شمای فرایند انتقال هیدرات ..... ۱۳
- شکل (۶-۱) فرایند شیرین‌سازی آب دریا به صورت نمادین ..... ۱۶
- شکل (۷-۱) حالت‌های مختلف تشکیل هیدرات در خطوط لوله ..... ۱۹
- شکل (۱-۳) پارامترهای شبکه در دماهای مختلف برای هیدرات‌های متنوع sI ..... ۴۳
- شکل (۲-۳) پارامترهای شبکه در دماهای مختلف برای هیدرات‌های متنوع sII ..... ۴۳
- شکل (۳-۳) وابستگی دمایی بردار شبکه برای کلتريت‌های CP، THF، ۱-۳ دی اکسالان، THP و پارا دی اکسان در فشار یک اتمسفر ..... ۴۵
- شکل (۴-۳) وابستگی فشار به حجم سلول واحد برای کلتريت‌های CP، THF، ۱-۳ دی اکسالان، THP و پارا دی اکسان در دمای ۲۵۰ کلوین ..... ۴۵
- شکل (۵-۳) ساختار سه بعدی اتیلن‌اکسید ..... ۴۷
- شکل (۶-۳) تصویر سه بعدی فرمالدهید ..... ۴۸
- شکل (۵-۳) تصویر سه بعدی تری‌متیلن‌اکسید ..... ۴۹
- شکل (۸-۳) سمت چپ فایل‌های ورودی و سمت راست فایل‌های خروجی ..... ۵۱
- شکل (۹-۳) قسمتی از فایل CONFIG مولکول اتیلن‌اکسید ..... ۵۳
- شکل (۱۰-۳) مدل سه جایگاهی SPC/E (سمت راست) و چهارجایگاهی TIP4P (سمت چپ) مولکول آب ..... ۵۴



- شکل (۱۱-۳) پیدا کردن موقعیت سه جایگاه مدل TIP4P از مختصات اولیه اتم‌های مدل SPC/E. ۵۵
- شکل (۱۲-۳) فایل CONTROL مولکول اتیلن‌اکسید در دمای ۲۰۰ K ..... ۵۷
- شکل (۱۳-۳) قسمتی از فایل FIELD استفاده شده از AMBER ..... ۶۰
- شکل (۱۴-۳) نمایش فایل FIELD مولکول اتیلن‌اکسید ..... ۶۱
- شکل (۱۵-۳) محاسبه وابستگی دمایی بردار شبکه برای مولکول‌های اتیلن‌اکسید، کلتریت sI مدل SPC/E در فشار محیط. .... ۶۵
- شکل (۱۶-۳) محاسبه وابستگی دمایی بردار شبکه برای مولکول‌های اتیلن‌اکسید، کلتریت sI مدل TIP4P در فشار محیط. .... ۶۵
- شکل (۱۷-۳) محاسبه وابستگی دمایی بردار شبکه برای مولکول‌های تری‌متیلن‌اکسید و فرمالدهید کلتریت sI مدل SPC/E در فشار محیط ..... ۶۶
- شکل (۱۸-۳) پارامتر شبکه برای دماهای مختلف برای هیدرات sI TMO براساس معادله (۳-۴) .. ۶۷
- شکل (۱۹-۳) پارامتر شبکه برای دماهای مختلف برای هیدرات sI فرمالدهید بر اساس معادله (۳-۴) ..... ۶۸
- شکل (۲۰-۳) پارامتر شبکه برای دماهای مختلف برای هیدرات sI اتیلن‌اکسید مدل آب spc/e .... ۷۰
- شکل (۲۱-۳) پارامتر شبکه برای دماهای مختلف برای هیدرات sI اتیلن‌اکسید مدل آب TIP4P ... ۷۰
- شکل (۲۲-۳) وابستگی فشار به حجم سلول واحد برای کلتریت‌های مختلف ..... ۷۲
- شکل (۱-۴) تشکیل پیوند هیدروژنی مهمان-میزبان ..... ۷۷
- شکل (۲-۴) احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی و طول عمر متوسط آن ..... ۷۸
- شکل (۳-۴) پیوند هیدروژنی (پیوندهای هیدروژنی سایه‌زده هستند) (a) بین دو مولکول. (b) بین چهار مولکول ..... ۷۹
- شکل (۴-۴) بعضی مولکول‌هایی که پیوند هیدروژنی درون مولکولی دارند. .... ۸۲

- شکل (۴-۵) بعضی مولکول‌هایی که پیوند هیدروژنی بین مولکولی دارند. ۸۲.....
- شکل (۴-۶) ساختار بلوری عمومی برای یخ Ih ۸۸.....
- شکل (۴-۷) (a) اختلال پروتون دوبعدی شبکه یخ. (b) نقص‌های یونی ( $\text{OH}^-$  یا  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). (c) نقص‌های بجروم قانون برنول-فالور. (d) نقص I بجروم. ۸۹.....
- شکل (۴-۸) مدل برنول و فالور. ۹۰.....
- شکل (۴-۹) RDF برای اتم (O) مولکول‌های مهمان با اتم اکسیژن آب (Os) ۹۲.....
- شکل (۴-۱۰) RDF برای اتم (O) مولکول‌های مهمان با اتم هیدروژن آب (Hw) ۹۲.....
- شکل (۴-۱۱) شعاع درونی بهینه شده. ۹۴.....
- شکل (۴-۱۲) پیوند هیدروژنی تشکیل شده بین مولکول اتیلن‌اکسید و آب. ۹۵.....
- شکل (۴-۱۳) پیوند هیدروژنی تشکیل شده بین مولکول فرمالدهید و آب. ۹۵.....
- شکل (۴-۱۴) پیوند هیدروژنی تشکیل شده بین مولکول تری‌متیلن‌اکسید و آب. ۹۵.....
- شکل (۴-۱۵) تشکیل پیوند هیدروژنی مهمان-میزبان برای مولکول EO در قفس‌های بزرگ کلتریت sI در K ۱۵۰ (بالا) و K ۲۰۰ (پایین). ۹۶.....
- شکل (۴-۱۶) تشکیل پیوند هیدروژنی مهمان-میزبان برای مولکول فرمالدهید در قفس‌های بزرگ کلتریت sI در K ۱۵۰ (بالا) و K ۲۰۰ (پایین). ۹۷.....
- شکل (۴-۱۷) تشکیل پیوند هیدروژنی مهمان-میزبان برای مولکول TMO در قفس‌های بزرگ کلتریت sI در K ۱۵۰ (بالا) و K ۲۰۰ (پایین). ۹۸.....
- شکل (۴-۱۸) احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی مهمان-میزبان (نقص) برای کلتریت sI EO در دماهای مختلف. ۱۰۰.....
- شکل (۴-۱۹) احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی مهمان-میزبان (نقص) برای کلتریت sI TMO در دماهای مختلف. ۱۰۰.....

- شکل (۴-۲۰) احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی مهمان- میزبان (نقص) برای کلتریت sI فرمالدهید در دماهای مختلف. ۱۰۱ .....
- شکل (۴-۲۱) لگاریتم احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی آب- EO به عنوان تابعی از دمای معکوس در کلتریت sI. ۱۰۲ .....
- شکل (۴-۲۲) لگاریتم احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی آب- TMO به عنوان تابعی از دمای معکوس در کلتریت sI. ۱۰۲ .....
- شکل (۴-۲۳) لگاریتم احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی آب- فرمالدهید به عنوان تابعی از دمای معکوس در کلتریت sI. ۱۰۳ .....
- شکل (۴-۲۴) طول عمر پیوند هیدروژنی مهمان-میزبان برای کلتریت EO SI در دماهای مختلف. ۱۰۴ .....
- شکل (۴-۲۵) طول عمر پیوند هیدروژنی مهمان- میزبان برای کلتریت TMO sI در دماهای مختلف. ۱۰۵ .....
- شکل (۴-۲۶) طول عمر پیوند هیدروژنی مهمان- میزبان برای کلتریت sI فرمالدهید در دماهای مختلف. ۱۰۵ .....
- شکل (۴-۲۷) تابع خودهمبسته سرعت برای مهمان‌های مختلف در دمای ۲۰۰ K. ۱۰۸ .....

## فصل اول: هیدرات گازی

در این فصل ابتدا مطالبی راجع به هیدرات‌های گازی، سپس تاریخچه‌ی هیدرات‌های گازی، ویژگی‌های مولکول مهمان، اهمیت هیدرات‌های گازی و در پایان به بررسی بازدارنده‌های تشکیل هیدرات پرداخته شده است.

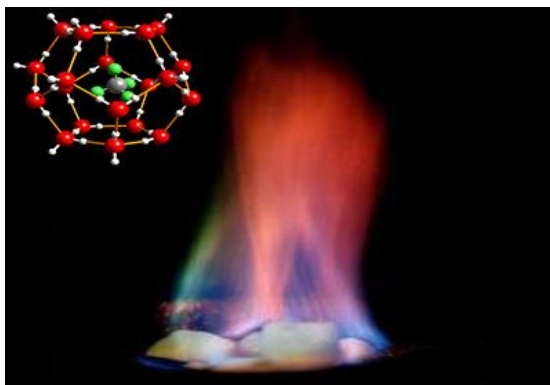
## ۱-۱- هیدرات‌های گازی<sup>۱</sup>

هیدرات‌های گازی از نظر فیزیکی ظاهری شبیه برف داشته و شبکه جامد و بلوری از مولکول‌های آب می‌باشند که با پیوند هیدروژنی به یکدیگر متصل شده‌اند و مولکول‌های گازی با وزن مولکولی کم را در خود حبس کرده‌اند. در هیدرات‌های گازی مولکول‌های آب به عنوان میزبان عمل کرده و مولکول‌های گاز را در داخل خود نگاه می‌دارند. هر مولکول گازی قادر به تشکیل هیدرات نیست و تنها مولکول‌هایی قادر به ایجاد مولکول هیدرات هستند که ناقطبی یا قطبیت کمی داشته باشد و از نظر اندازه کوچک بوده و بتوانند در این حفره‌ها جای گیرند. متان با منشأ بیولوژیک، معمول‌ترین گازی است که در هیدرات‌های گازی ذخیره شده است و حدود ۹۹ درصد گازهای تشکیل دهنده هیدرات‌های گاز را تشکیل می‌دهد. علاوه بر گاز متان، گازهای هیدروکربنی سبک مانند دی‌اکسیدکربن و سولفید هیدروژن نیز در هیدرات‌های گازی وجود دارند. همچنین گازهای دیگری نظیر نئون، آرگون، کریپتون، زنون، نیتروژن، اکسیژن و یا ترکیباتی نظیر سیکوپروپان نیز قادر به ایجاد بلور هیدرات می‌باشند. شرایط تشکیل هیدرات عبارتند از: فشار و دمای مناسب، وجود مولکول‌های آب و وجود مولکول گاز.

هیدرات‌های گازی تشکیل شده در کف دریاها، اقیانوس‌ها و مناطق قطبی بیشتر از نوع هیدرات متان هستند. از این ماده به عنوان یخ شعله‌ور نیز یاد می‌شود. به شکل (۱-۱) مراجعه شود.

---

<sup>1</sup>Clathrate Hydrates



شکل (۱-۱) هیدرات گازی سوزانده شده، معروف به یخ شعله‌ور [۱].

## ۱-۲- تاریخچه‌ی هیدرات‌های گاز

بلور هیدرات‌های گاز، اولین بار در سال ۱۷۷۸ توسط ژوزف پریستلی<sup>۱</sup> در حالی که در آزمایشگاه مشغول حباب کردن گاز  $SO_2$  در آب صفر درجه سانتی‌گراد در فشار یک اتمسفر بود، به طور اتفاقی به دست آمد، واژه هیدرات، ۳۳ سال بعد از کشف پریستلی، توسط هامفری دیوی<sup>۲</sup> برای بلورهای مشابه، حاصل از گاز کلر آبدار، انتخاب شد.

تقریباً یک قرن بعد از کشف آزمایشگاهی هیدرات‌های گازی، اولین مطالعات روی هیدرات‌های گازی آغاز شد.

دومین دوره‌ی مطالعات روی هیدرات‌ها، در سال ۱۹۳۴ هم زمان با انتشار نتایج بررسی خطوط لوله انتقال گاز آمریکا توسط هامر اشمیت<sup>۳</sup> شروع شد. این نتایج نشان داد که توده‌های جامدی که سبب انسداد خطوط انتقال گاز، خصوصاً در فصل زمستان شدند، یخ نیستند بلکه بلورهای هیدرات گاز هستند که تحت شرایط خاصی شکل می‌گیرند.

دوره‌ی سوم با کشف ذخایر هیدرات گاز طبیعی ارتباط دارد. وجود هیدرات‌های گاز در طبیعت در دهه‌ی ۱۹۶۰ توسط ماکوگون<sup>۴</sup> اثبات شد، که بعد از آن تلاش‌های زیادی جهت کشف و توسعه‌ی

<sup>۱</sup>Joseph Priestly

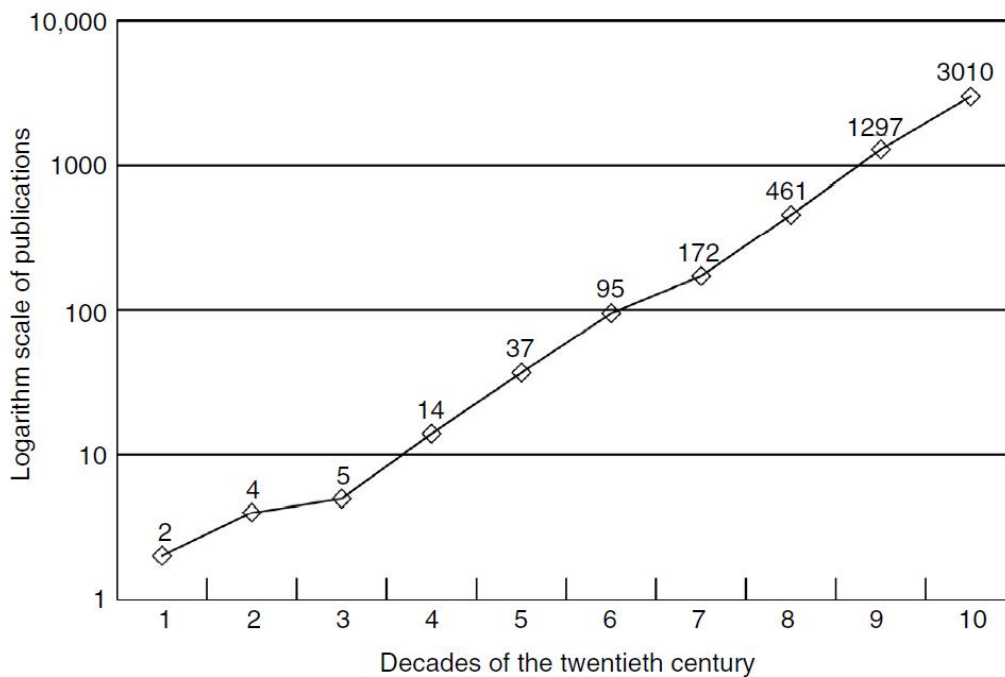
<sup>۲</sup>Humphrey Davy

<sup>۳</sup>Hammer Schmidt

<sup>۴</sup>Makogon

ذخایر هیدرات، صورت پذیرفت. هر چند که در زمینه‌ی کشف این منابع موفقیت‌های زیادی حاصل شده است اما رویای تولید انبوه گاز از ذخایر هیدرات، هنوز به واقعیت نرسیده است و تلاش‌ها در این خصوص هم چنان ادامه دارد. بدون شک مشکلات پیش‌روی تولید از ذخایر عظیم هیدرات، یکی از چالش‌های مهم صنعت انرژی در قرن بیست‌ویکم است. اولین تولید تجاری از ذخایر هیدرات گاز طبیعی، در سیبری اتفاق افتاد [۲]. کشف هیدرات‌های گاز با اوج بحران انرژی و افزایش قیمت آن در دهه ۱۹۷۰ مصادف بوده است.

شکل (۲-۱) مقاله‌های مربوط به هیدرات‌های گازی را در قرن بیستم نشان می‌دهد.



شکل (۲-۱) مقاله‌های مربوط به شبیه‌سازی هیدرات‌های گازی در قرن بیستم [۳].

برای آشنایی بیشتر با هیدرات‌های گازی در بخش بعدی به بررسی ساختار آن‌ها پرداخته شده

است.

### ۳-۱- ساختار بلوری هیدرات

هیدرات‌های گازی شامل سه ساختار sI، sII و sH هستند:

#### ۳-۱-۱- ساختار sI

سلول واحد ساختار I یک مکعب با ابعاد  $12 \text{ \AA}$  می باشد که هر واحد ساختمانی آن از ۴۶ مولکول آب و ۸ حفره برای مولکول های گاز (حفره کوچک و بزرگ) تشکیل شده است. ۲ حفره کوچک به صورت ۱۲ وجه ۵ ضلعی و ۶ حفره بزرگ به صورت ۱۴ وجهی هستند که شامل ۱۲ وجه پنج ضلعی و ۲ وجه شش ضلعی می باشند که این ۲ وجه شش ضلعی روبه روی هم قرار دارند. حفره های کوچک با شعاع  $3/95 \text{ \AA}$  تقریباً کروی و حفره های بزرگ با شعاع  $4/33 \text{ \AA}$  شبیه تخم مرغ می باشند.

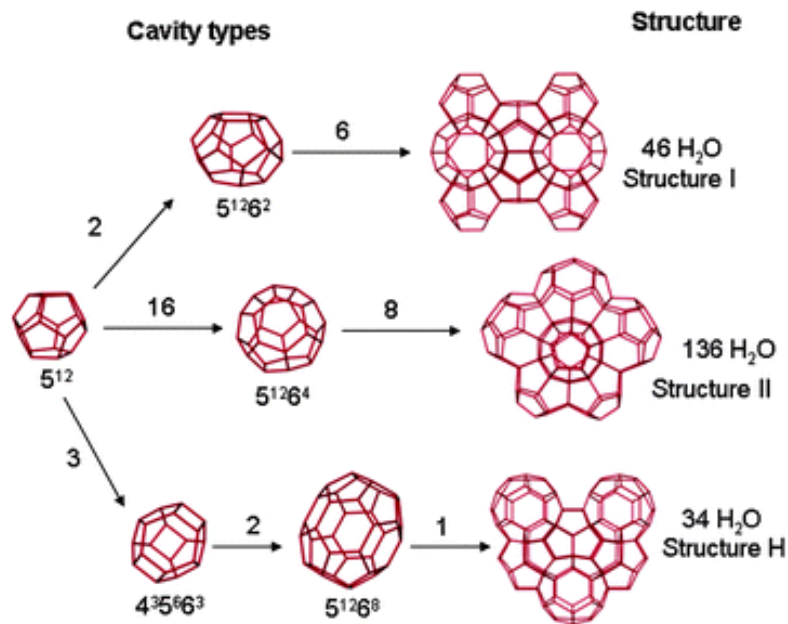
### ۱-۳-۲- ساختار sII

سلول واحد ساختار sII شامل یک مکعب با ابعاد  $17/3 \text{ \AA}$  می باشد که هر واحد ساختمانی آن از ۱۳۶ مولکول آب و ۲۴ حفره برای مولکول های گاز (کوچک و بزرگ) تشکیل شده است. ۱۶ حفره کوچک ۱۲ وجه پنج ضلعی و ۸ حفره بزرگ شانزده وجهی هستند که شامل ۴ وجه شش ضلعی و ۱۲ وجه پنج ضلعی می باشند.

### ۱-۳-۳- ساختار sH

واحد سلولی این ساختار یک شبکه ی شش وجهی است که هر واحد ساختمانی آن از ۳۴ مولکول آب و ۶ حفره برای مولکول های گاز (حفره کوچک، متوسط و بزرگ) تشکیل شده است. ۳ حفره کوچک، ۱۲ وجه پنج ضلعی است که ساختارهای قبلی نیز آن را دارا می باشند. و یک حفره بزرگ ۱۲ وجه پنج ضلعی و ۸ وجه شش ضلعی است و دو حفره با اندازه متوسط و کمی بزرگتر از حفره کوچک، که یک ۱۲ وجهی (۳ وجه چهار ضلعی، ۶ وجه پنج ضلعی و ۳ وجه شش ضلعی) می باشد. [۴].  
نمای قفسه ها در شکل (۱-۳) و همچنین اطلاعاتی در مورد اندازه حفره ها برای ساختارهای مختلف هیدرات در جدول (۱-۱) آورده شده است.





شکل (۱-۳) نمای قفسه‌ها در ساختارهای sI ، sII و sH [۴].

جدول (۱-۱) نوع و اندازه حفره‌ها در ساختارهای متفاوت هیدرات [۵].

S-H	S-II	S-I	خاصیت
5 <sup>12</sup> 5 <sup>12</sup> 6 <sup>1</sup>	5 <sup>12</sup> 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	5 <sup>12</sup> 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	نوع حفره
3/91 4 5/71	3/91 4/73	3/95 4/33	شعاع (A <sup>0</sup> )
3 2 1	16 8	2 6	تعداد حفره در سلول
34	136	46	تعداد مولکول های آب در سلول
شش وجهی	مکعبی	مکعبی	نوع کریستال

### ۱-۳-۴- نکاتی مربوط به ساختارهای هیدرات

۱- هیدرات‌های گازی طبیعی به طور معمول در ساختار مکعبی I ساختار مکعبی sII، یا در

ساختار شش ضلعی H تشکیل می‌شوند.

۲- پیوند هیدروژنی اساس برهم‌کنش‌های پیوند مولکول‌های آب در ساختار چهارضلعی شبیه به یخ است. خوشه‌های آب پنج و شش ضلعی بوسیله‌ی پیوند هیدروژنی تشکیل می‌شوند که بارها در آب یافت می‌شوند، خوشه‌های مربع در فواصل کمتر وجود دارند.

۳- یک حفره مشترک ساختارهای هیدرات، دوازده وجهی پنج ضلعی ( $5^{12}$ ) است.

۴- فضاهای بین حفره‌های  $5^{12}$  بزرگتر از حفره‌های  $5^{1262}$  در ساختار I، یا حفره‌های  $5^{1264}$  در ساختار II هستند. در ساختار H هر دو حفره‌های بزرگ ( $5^{1268}$ ) و حفره‌های متوسط ( $4^3 5^6 6^3$ ) بین لایه‌های حفره‌های  $5^{12}$  شکل گرفته‌اند.

۵- مولکول‌های کوچک علاوه بر اشغال کردن حفره‌های کوچک، حفره‌های بزرگ را نیز اشغال می‌کنند. مولکول‌های بزرگ تنها با اشغال حفره‌های بزرگ می‌توانند ساختارهای sI یا sII را پایدار کنند. در ساختار H لازم است که هر دو حفره بزرگ و کوچک اشغال شوند.

۶- اشغال حفره‌های هیدرات و ساختار هیدرات به میزان زیادی توسط اندازه مهمان در ساختارهای I و II تعیین می‌شود. در ساختار H اندازه و شکل برای مولکول مهمان ضروری هستند. برهم‌کنش‌های دافعه بین مهمان‌ها و میزبان‌ها باعث پایداری ساختار هیدرات می‌شود.

۷- نسبت اندازه مهمان به حفره یک راهنمای کلی برای تعیین ساختارهای بلوری و اشغال قفس است [۶].

### ۱-۳-۵- پر کردن قفس‌های هیدرات

در همه‌ی سه ساختار هیدرات، در فشارهای معمولی، هر حفره حاوی حداقل یک مولکول مهمان است. در فشارهای خیلی بالا، نیتروژن، هیدروژن، متان و آرگون می‌توانند حفره‌های بزرگ

ساختار II را اشغال کنند. شکل (۴-۱) نشان می‌دهد که اندازه‌ی هیدرات‌های گازی ساده به اندازه‌ی هر حفره بستگی دارند [۶].

چهار نکته که باید در مورد شکل (۴-۱) در نظر گرفته شود:

۱- در فشارهای معمولی (به عنوان مثال در حدود کمتر از ۳۰ مگا پاسکال<sup>۱</sup> در محدوده‌ی دمایی ۲۹۰-۲۶۰ کلوین)، مولکول‌های زیر ۳/۵ انگسترم برای پایداری هر حفره، خیلی کوچک می‌شوند، در حالی که مولکول‌های بالاتر از ۷/۵ انگسترم برای پر کردن حفره‌های sI یا sII خیلی بزرگ می‌شوند.

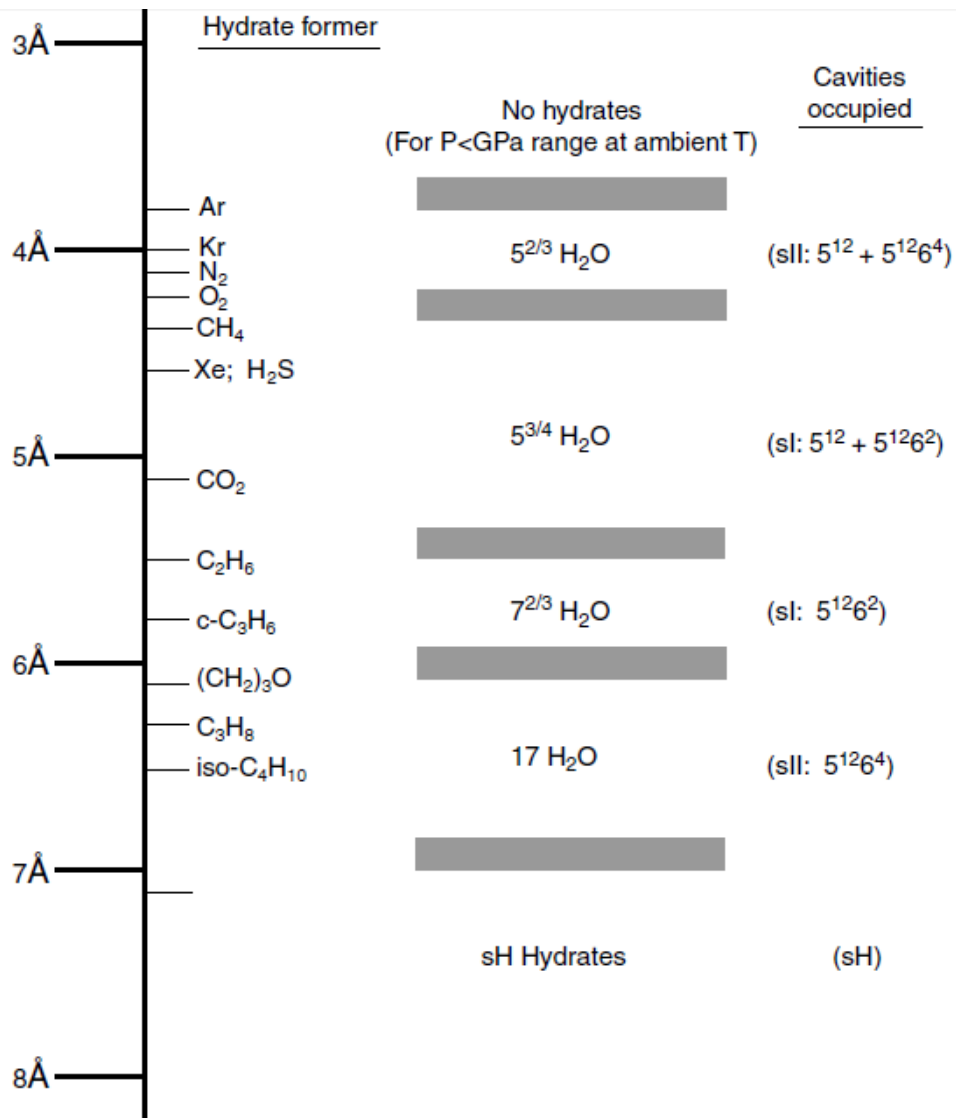
۲- بعضی مولکول‌ها می‌توانند تنها در حفره‌های بزرگ از sII تثبیت شوند (به عنوان مثال، پروپان و ایزوبوتان که تنها در  $5^{1264}$  تثبیت می‌شوند).

۳- هنگامی که یک مولکول در حفره‌های کوچک از یک ساختار تثبیت شود، آن معمولاً وارد حفره‌های بزرگ از ساختار دیگر خواهد شد.

۴- کوچک‌ترین مهمان‌ها (آرگون، کریپتون، نیتروژن، و اکسیژن) تشکیل sII را سریع‌تر از sI می‌دهند.

---

<sup>1</sup>Mega Pascal



شکل (۱-۴) مقایسه اندازه مولکول مهمان و حفره‌های اشغال شده به‌عنوان هیدرات ساده [۶].

در قفس‌های هیدرات هر مولکولی نمی‌تواند به‌عنوان مهمان قرار گیرد چون باعث از بین رفتن قفس‌های هیدرات می‌شود پس مولکول‌های مهمان دارای یک سری شرایط هستند که در بخش بعدی به آن‌ها پرداخته شده است.