

Электронные и диэлектрические характеристики гидратов sI, sH и льдов I_h, I_{II}: результаты *ab initio* исследований

М.Б. Юнусов,^{1*} Р.М. Хуснутдинов^{1,2†}

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Институт физики, кафедра вычислительной физики

Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Удмуртский федеральный научный центр УрО РАН,

Россия, 426068, г. Ижевск, ул. Татьяны Барамзиной, д. 34

(Поступила в редакцию 06.06.2023; подписана в печать 07.07.2023)

Методом *ab initio* моделирования для решеток льдов I_h, I_{II} и решеток гидратов sI, sH получены плотности электронных состояний, рассчитаны электронные ϵ^{el} и ионные ϵ^{ion} вклады в статический диэлектрический тензор. Льды I_h, I_{II} и гидрат sH демонстрируют выделенную ось диэлектрического тензора ϵ^{el} , а гидрат sI демонстрирует изотропию ϵ^{el} . Включение Хе и СН₄ в гидрат sI стабилизирует решетку и повышает значения диэлектрических тензоров ϵ^{el} и ϵ^{ion} , вследствие увеличения поляризуемости. Исследование диэлектрических функций $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ показывает наличие активного поглощения при энергиях излучения 5÷20 эВ, и оптической щели шириной $E_{OG} \approx 5$ эВ.

PACS: 71.20.-b, 77.22.-d

УДК: 538.915

Ключевые слова: лед, гидрат, плотность электронных состояний, диэлектрическая функция.

ВВЕДЕНИЕ

Вода, являясь самым распространенным веществом на поверхности Земли, в своей твердой форме — фазе льда — имеет не менее 17 кристаллических модификаций [1]. Уникальные физические свойства льда играют важную роль в биологических и климатических процессах, протекающих на планете. Полярные льды отражают до 90% входящего солнечного излучения, к тому же, 7% поверхности воды на Земле покрыто льдами, которые препятствует замерзанию внутренних слоев воды [2]. К специфическим модификациям кристаллических решеток льда можно отнести гидраты [3]. В отличие от обычных льдов, в решетке гидратов могут заключаться молекулы газов. Главными компонентами в месторождениях гидратов являются метан и этан [4], поэтому, с момента открытия газогидратных месторождений (середина XX века) по сегодняшний день, к гидратам приковано большое внимание со стороны научного сообщества и энергетического сектора экономики. По некоторым оценкам, запасы метана на Земле составляют более 10^{16} м³ [4], что на порядки превосходит запасы других видов углеводородного топлива.

К настоящему времени, достаточно изучены важнейшие физико-химические свойства гидратов [3–6], а также механизмы их образования и стабилизации [7–10], знание которых необходимо для развития методов разработки месторождений и добычи. В то же время, в силу технической сложности, недостаточно изученными остаются фундаментальные электронные и диэлектрические характеристики [11–16] этих соединений. Исследование данных свойств позволит

не только расширить объем знаний в области физики твердого тела, но и может сыграть решающую роль в электромагнитных методах разведки ледяных и газогидратных залежей. Необходимость совместного исследования льдов и гидратов обусловлена близкими физическими характеристиками и термобарическими условиями существования этих соединений, поэтому важно уметь отличать гидратные залежи с содержанием газа от массива льдов. В работе [11] описан метод электромагнитного сканирования породы с помощью контролируемого источника (MCSEM), позволяющий получить данные об электрическом сопротивлении слоя глубиной до 4 км. В работе [12] описан метод рефлектометрии во временной области (TDR), с помощью которого можно измерить концентрацию гидрата на основе объемных диэлектрических свойств. В работе [13] метод терагерцовой спектроскопии (TDS) был использован для измерения оптических и диэлектрических функций некоторых гидратов. В работах [14–16] использованы методы *ab initio* моделирования для получения диэлектрических характеристик распространенных модификаций гидратов и льдов.

1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ ГИДРАТОВ И ЛЬДОВ

Лед I_h (рис. 1, а) — одна из гексагональных модификаций льда, относится к пространственной группе $P6_3/mmc$, является самым распространенным типом льда на Земле. Лед I_h является протононеупорядоченным, атомы кислорода выстраиваются в структуру «пчелиных сот». Лед I_h стабилен в температурном диапазоне $T \approx 100 \div 280$ К и при давлении $P \approx 200$ МПа. Лед I_{II} (рис. 1, б) — тригональная модификация льда, относится к пространственной группе

* mukhammadbek@mail.ru

† khrm@mail.ru

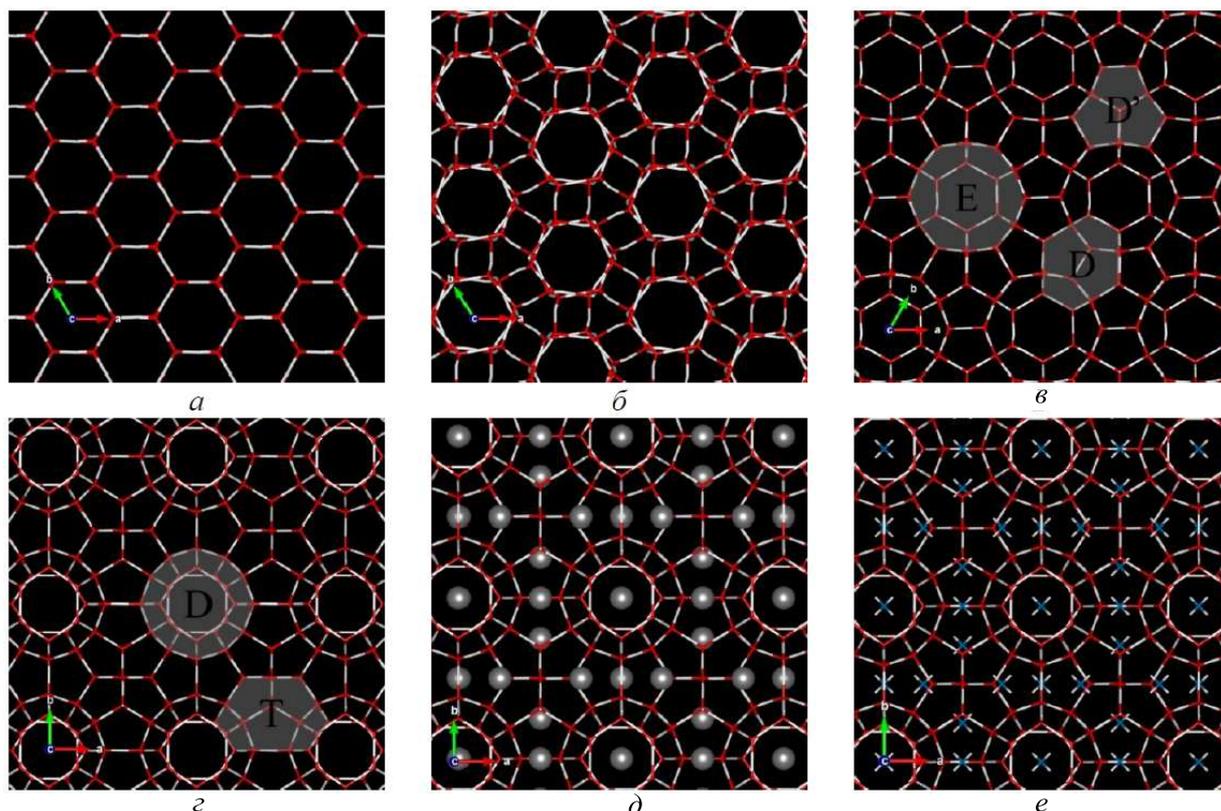


Рис. 1. Кристаллические решетки льда I_h (а), льда I_{II} (б), гидрата sH (в), гидрата sI (г), гидрата ксенона sI (д), гидрата метана sI (е) и молекулярные E-, D-, D'- и T-полости. Параметры элементарных ячеек, использованные в расчетах, представлены в таблице

$R-3$, обладает протонным упорядочением. Лед I_{II} формируется из льда I_h в условиях повышенного давления $P300 \div 500$ МПа при температуре $T = 190 \div 210$ К. Решетка льда I_{II} имеет параллельные гексагональные каналы диаметром 5.5 \AA , которые, аналогично молекулярным полостям в гидратах, могут содержать в себе молекулы газа размером до 3.5 \AA , к примеру, водород. Гидрат sH (рис. 1, в) — гексагональная модификация нестехиометрических клатратных соединений — газовых гидратов. Гидраты образуются в недрах Земли при температуре $T \leq 0$ К и давлении $P > 10$ МПа. Кристаллическая решетка гидратов состоит из молекул в воды и имеет сферические и эллипсоидные полости, в которых, при формировании гидрата, заключаются низкомолекулярные газы (Ar, Kr, Xe, H_2 , N_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8). Гидрат sH относится к пространственной группе $P6/mmm$, имеет малые D-, D'-полости радиусом $4 \div 5 \text{ \AA}$ и большие E-полости радиусом 7 \AA . Гидрат sI (рис. 1, г) — кубическая модификация гидратов — является наиболее распространенным в природе и представляет особый экономический интерес, поскольку образуется с включением метана. Гидрат sI относится к пространственной группе $Pm-3n$, имеет D- и T-полости, способные заключать газы, диаметром $5 \div 6 \text{ \AA}$. В качестве газосодержащих гидратов в данной работе рассмотрены гидрат ксенона

sI (рис. 1, д) и гидрат метана sI (рис. 1, е). Стабильность рассмотренных кристаллических модификаций воды обеспечивается водородными связями — особым типом межмолекулярной связи с характерной энергией $E_{HB} \approx 0.2$ эВ [17] и возникающей между водородом и кислородом соседних молекул. Водородные связи во льдах и гидратах отвечают за ориентационный порядок молекул воды, который описывается правилами льда Бернала-Фаулера [18].

2. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Квантово-механическое моделирование методом функционала плотности (density functional theory, DFT) было применено для расчета электронных и диэлектрических свойств гидратов и льдов. Вычисления проводились с использованием пакета VASP [19]. В основе теории функционала плотности стоят теоремы Хоэнберга-Кона [20, 21], которые утверждают, что возможно представить энергию основного состояния квантовомеханической системы как функционал электронной плотности, которая, в отличие от волновой функции, зависит лишь от трех пространственных координат. Электрон-электронное взаимодействие описывается моделью

GGA–PBE [22], то есть методом обобщенного градиентного приближения (невзаимодействующие электроны в самосогласованном поле) и функционалом Пердью–Бурке–Эрнцерахофа, который учитывает обмен и корреляцию электронов. Ион–электронное взаимодействие описывается моделью проекционных дополненных волн — PAW-потенциалом [23]. Часть волновых функций электронов, относящихся к околоядерным орбиталам и имеющим сильные осцилляции, заменяется более гладкой волновой функцией с сохранением нормы. Это позволяет оптимизировать расчеты без потери точности, поскольку свойства кристалла кристаллической решетки главным образом определяются внешними электронными оболочками. В базисный набор для представления волновых функций включены волны, с кинетической энергией менее 400 эВ. Минимизации энергии системы производилась до достижения точности 10^{-4} эВ. При оптимизации элементарных ячеек использовано разбиение обратного k -пространства с помощью сетки размером $2 \times 2 \times 2$. На ячейку моделирования наложены периодические граничные условия.

Плотности электронных состояний и распределения заряда в системе получены методом самосогласованно расчета с использованием стандартного метода функционала плотности (DFT). Расчет диэлектрических тензоров производился в рамках теории возмущений функционала плотности (density-functional perturbation theory, DFPT). Компоненты тензора диэлектрической проницаемости определяются как линейный отклик системы на возмущающее электрическое поле [24]. Расчет частотно-зависимых диэлектрических функций осуществлялся в два этапа. Предварительно был произведен самосогласованный расчет в рамках DFT и получены волновые функции системы. Затем, эти волновые функции были использованы для оптимизации системы и дальнейшего суммирования по электронным состояниям вида [24]:

$$\varepsilon''_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{v,c,\mathbf{k}} 2W_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon_{c\mathbf{k}} - \varepsilon_{v\mathbf{k}} - \omega) \times \langle u_{c\mathbf{k}+\varepsilon_{\alpha}} | u_{v\mathbf{k}} \rangle \langle u_{A\mathbf{k}+\varepsilon_{\beta}} | u_{v\mathbf{k}} \rangle^*, \quad (1)$$

где \mathbf{k} — номера k -точек в зоне Бриллюэна, $W_{\mathbf{k}}$ — вес k -точек, индексы c и v относятся к электронным состояниям зоны проводимости и валентной зоны, а $u_{c\mathbf{k}}$ — периодическая часть орбитальной волновой функции в k -точке. Действительная часть частотно-зависимого диэлектрического тензора вычисляется на основе мнимой части с использованием соотношений Крамерса–Кронига [25]:

$$\varepsilon'_{\alpha\beta}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon''_{\alpha\beta}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2)$$

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Плотность электронных состояний (density of states, DOS) отражает количество электронов, занимающих в кристаллической решетке состояния с энергией $E \div E + \Delta E$. Спектр плотности электронных состояний характеризует электронную зонную структуру кристалла и позволяет анализировать диэлектрические и проводящие свойства материала. На рис. 2 представлены плотности электронных состояний исследуемых систем.

Распределения электронных состояний представленных водных решеток гидратов и льдов имеют идентичный характер, что свидетельствует о близких диэлектрических и оптических характеристиках кристаллов. Наблюдается электронная плотность при энергиях $-19 \div -17$ эВ (s -электроны кислорода), при энергиях $-7 \div 0$ эВ (валентная зона, s -электроны водорода, p -электроны кислорода), а так же при энергиях $5.5 \div 12$ эВ (зона проводимости).

Рассчитанные значения ширины запрещенных зон E_{BG} (band gap) представлены в таблице и варьируются в диапазоне $5.2 \div 5.5$ эВ. Имеется согласие с результатами работы [14], где получено значение $E_{BG} = 5.27$ для гидрата метана sI, и с результатами работы [15], где получено значение $E_{BG} = 5.05$ для льда I_h. Наличие ксенона в гидратных полостях sI приводит к появлению пиков на уровнях -12.5 эВ и -1.1 эВ на графике электронной плотности. Наличие молекул метана в полостях гидрата sI приводит к пику электронной плотности на уровне -2.16 эВ (p -электроны углерода) и пику на уровне -9.78 эВ (s -электроны водорода). Стоит отметить, что при наличии газов (Xe и CH₄) в гидрате sI, имеется смещение распределения электронной плотности в направлении меньших энергий (рис. 2). В случае заполнения метаном, смещение составило -0.114 эВ, в случае заполнения ксеноном -0.112 эВ. Это явление связано с переходом электронной подсистемы в более низкое энергетическое состояние и повышением стабильности решетки гидрата при включении гостевых молекул. Стабилизация гидратов гостевыми молекулами ранее была исследована в работах [9, 14]. Для представленных систем рассчитаны карты электронной плотности, которые отражают распределение заряда в кристаллической решетке. На рис. 3 приведены проекции распределения заряда для гидрата sI с содержанием метана. Электронный заряд в основном локализуется в области ядер и, в незначительном количестве, вдоль линий водородных связей, соединяющих соседние молекулы воды.

4. ТЕНЗОР ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Частотно-зависимый диэлектрический тензор $\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)$, также называемый диэлектрической функцией, является связующим коэффициентом между

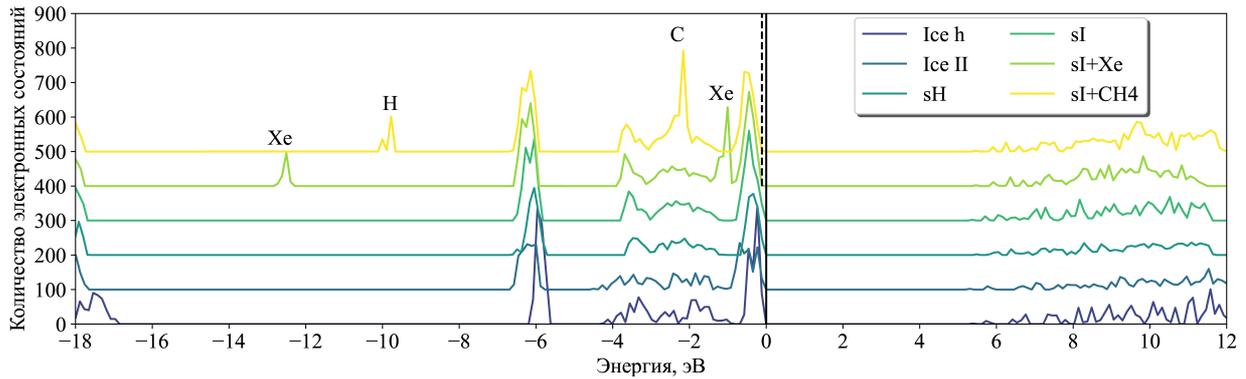


Рис. 2. Спектры электронных состояний кристаллических решеток льда I_h , льда I_{II} , гидрата sH , гидрата sI , а также гидратов sI с содержанием ксенона и метана. Пунктирной линией обозначено смещение электронной плотности для гидратов ксенона и метана

Таблица. Параметры моделируемой ячейки, расчетные значения ширины запрещенной зоны и ширины оптического зазора, а также расчетные значения компонент электронного и ионного вкладов в диэлектрический тензор для льдов I_h , I_{II} и гидратов sI , sH

	I_h	I_{II}	sH	sI	$sI+Xe$	$sI+CH_4$	
H_2O	48	36	34	46	46	46	
α, β	90°	90°	90°	90°	90°	90°	
γ	120°	120°	60°	90°	90°	90°	
$a, \text{Å}$	15.2	13.0	12.2	12.0	12.0	12.0	
$b, \text{Å}$	15.2	13.0	12.2	12.0	12.0	12.0	
$c, \text{Å}$	7.14	6.25	10.1	12.0	12.0	12.0	
$E_{EG}, \text{эВ}$	5.27	5.19	5.37	5.26	5.47	5.46	
$E_{OG}, \text{эВ}$	4.81	4.81	5.05	5.08	-	-	
ϵ^{el}	ϵ_{xx}	1.86	1.98	1.59	1.61	1.96	1.82
	ϵ_{yy}	1.86	1.98	1.59	1.61	1.96	1.82
	ϵ_{zz}	1.83	1.95	1.60	1.61	1.96	1.82
	ϵ_{xy}	0	0	0	0	0	0
	ϵ_{yz}	0	0	0	0	0	0
	ϵ_{zx}	0	0	0	0	0	0
ϵ^{ion}	ϵ_{xx}	1.79	2.85	3.74	3.35	3.78	4.26
	ϵ_{yy}	1.79	2.85	7.33	2.24	2.93	4.77
	ϵ_{zz}	1.27	1.39	3.63	4.13	4.85	5.55
	ϵ_{xy}	0	0	0.75	0.45	0.39	1.61
	ϵ_{yz}	0	0	1.85	0.45	0.39	-1.02
	ϵ_{zx}	0	0	1.36	-0.53	-0.18	-0.93

электрической индукцией в объеме диэлектрика и напряженностью переменного электрического поля, в которое помещен диэлектрик. Тензор $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega)$ имеет действительную часть, отвечающую за распределение энергии электрического поля решеткой, и мнимую часть, характеризующую поглощение решеткой энергии приложенного поля.

$$D_\alpha = \epsilon_{\alpha\beta}(\omega)E_\beta = [\epsilon'_{\alpha\beta}(\omega) + i\epsilon''_{\alpha\beta}(\omega)] E_\beta. \quad (3)$$

В предельном случае постоянного внешнего поля

$\omega \rightarrow 0$, тензор переходит в статический диэлектрический тензор, также называемый, диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\alpha\beta}$. Тензор диэлектрической проницаемости имеет только вещественную часть и обладает симметричностью по индексам α и β [26]. В общем случае, статический диэлектрический тензор должен включать три вклада: электронный, ионный и дипольный. Дипольный вклад равен нулю при температуре $T = 0$ К, то есть, для систем, находящихся в основном

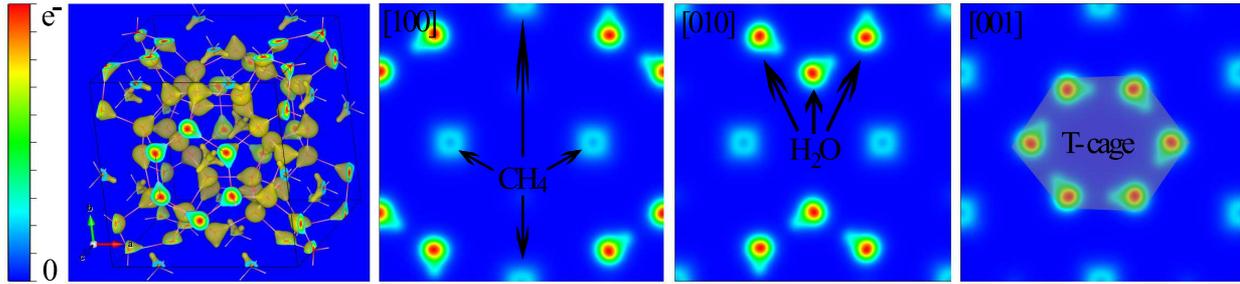


Рис. 3. Карты распределения заряда в ячейке гидрата метана sI для кристаллографических плоскостей [001], [010] и [001]

состоянии, учитываются только электронный и ионный вклады в диэлектрическую проницаемость [15].

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta}^{el} + \epsilon_{\alpha\beta}^{ion}. \quad (4)$$

В таблице представлены рассчитанные компоненты электронного и ионного вкладов в статический диэлектрический тензор для исследуемых кристаллических систем. Рассмотрим электронные вклады в общий диэлектрический тензор, так как именно электронные вклады определяют оптические свойства кристалла. Для льда I_h, льда I_{II} и решетки гидрата sH совпадают компоненты $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ и отличается компонента ϵ_{zz} . То есть данные кристаллы обладают выделенной диэлектрической и оптической осью, которая совпадает с осью **z** и с векторами решетки **c** на рис. 1, а, б, в. Действительно, кристаллы I_h, I_{II} и sH соответствует гексагональной сингонии, для которых имеется выделенное направление в кристаллической решетке. Для решетки гидрата sI совпадают диагональные компоненты статического тензора $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$. Действительно, кристалл sI является кубическим и должен демонстрировать изотропию оптических и диэлектрических свойств. Для расчета средней диэлектрической проницаемости в первом приближении можно воспользоваться усреднением по диагональным компонентам [27]:

$$\epsilon = \frac{1}{3} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}). \quad (5)$$

Рассчитанное значение электронного вклада в диэлектрическую константу льда I_h составляет $\epsilon^{el} = 1.85$, для льда I_{II} это значение составляет $\epsilon^{el} = 1.97$, для гидратов sI и sH это значение составляет $\epsilon^{el} = 1.61$ и $\epsilon^{el} = 1.59$ соответственно. Для гидратов sI с содержанием молекул газа наблюдается повышение значений компонент электронного вклада в диэлектрический тензор. Гидрат ксенона sI характеризуется значением диэлектрической проницаемости $\epsilon^{el} = 1.96$, а гидрат метана sI характеризуется значением $\epsilon^{el} = 1.82$, что превышает значение для незаполненной кристаллической решетки sI ($\epsilon^{el} = 1.61$). Увеличение поляризуемости гидрата за счет включенных в полости молекул газа приводит к повышению значений компонент диэлектрического тензора. При этом за счет сферичности гидратообразующих молекул CH₄ и Xe равенство компонент $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$, то есть изотропия

оптических свойств кристалла sI сохраняется. Ионный вклад в диэлектрический тензор ϵ^{ion} связан с поляризацией материала за счет смещения ионов кристаллической решетки от равновесного положения под действием внешнего поля. Рассчитанные значения компонент ионного вклада в диэлектрическую константу льда I_h составили $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 1.79$ и $\epsilon_{zz} = 1.27$. Для льда I_{II} эти значения составляют $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 2.85$ и $\epsilon_{zz} = 1.39$. Указанные льды в плане ионного диэлектрического тензора характеризуются равенством компонент ϵ_{xx} и ϵ_{yy} и обладают выделенной осью **z**. Ионный вклад в диэлектрический тензор для гидратов sI и sH демонстрирует более нетривиальное поведение, связанное со сложной структурой кристаллической решетки и с наличием молекулярных полостей больших размеров ($r = 4 \div 7 \text{ \AA}$). Во-первых, отличными от нуля являются недиагональные компоненты ϵ_{xy} , ϵ_{yz} и ϵ_{zx} , при этом сохраняется симметричность по индексам α и β . Во вторых, отличными друг от друга являются диагональные компоненты $\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$. Гидраты ксенона и метана демонстрируют, что включение молекул газа в кристалл sI приводит к увеличению главных компонент (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} и ϵ_{zz}) ионного вклада в диэлектрический тензор ϵ^{ion} за счет вклада ионов Xe и CH₄ в общую поляризуемость. При включении метана главные компоненты тензора ϵ^{ion} принимают значения $\epsilon_{xx} = 4.26$, $\epsilon_{yy} = 4.77$, $\epsilon_z = 5.55$, а при включении ксенона эти значения уменьшаются до $\epsilon_{xx} = 3.78$, $\epsilon_{yy} = 2.93$, $\epsilon_z = 4.85$ по причине того, что ксенон является одноатомным газом, в то время как метан имеет более сложную атомную конфигурацию.

5. ОПТИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Мнимая и действительная часть частотно-зависимого диэлектрического тензора (3) представляют собой диэлектрические функции $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$. Они описывают отклик системы на переменное электрическое поле с частотой ω . Такого рода полям соответствует электромагнитное излучение, поэтому диэлектрические функции непосредственно определяют оптические свойства материала. Выражения, позволяющие на основе диэлектрических функций рассчитать оптические спектры отражения

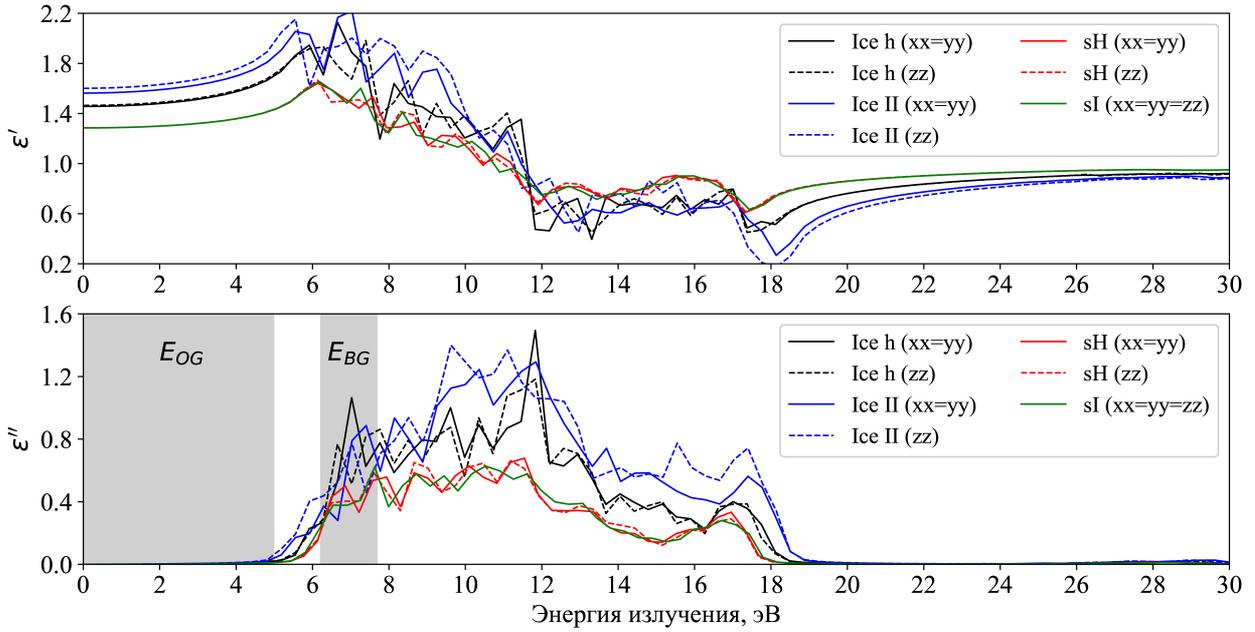


Рис. 4. Компоненты $\varepsilon_{xx}(\omega)$, $\varepsilon_{yy}(\omega)$ и $\varepsilon_{zz}(\omega)$ действительных и мнимых частей диэлектрических функций для льдов I_h, I_{II} и решеток гидратов sH и sl. Серыми областями обозначены оптический зазор E_{OG} и пики, соответствующие переходам через запрещенную зону E_{BG}

$R(\omega)$, поглощения $a(\omega)$, и комплексных показателей преломления $n(\omega) + ik(\omega)$ [28]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (6)$$

$$a(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} - \varepsilon'(\omega) \right]^{1/2}, \quad (7)$$

$$n(\omega), k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} \pm \varepsilon'(\omega) \right]^{1/2}. \quad (8)$$

В данной работе не будут непосредственно рассмотрены графики оптических функций, так как эта тема требует отдельного самостоятельного исследования. Отметим лишь то, что оптические функции демонстрируют, что исследуемые кристаллические фазы воды проявляют активность в ограниченном диапазоне энергий излучения $E \approx 5 \div 20$ эВ, то есть на длинах волн $\lambda \approx 60 \div 250$ нм, которые относятся к средней ультрафиолетовой области. На рис. 4 представлены главные компоненты диэлектрических функций $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ для кристаллических решеток льдов I_h, I_{II} и гидратов sH и sl.

Полученные в данной работе диэлектрические функции льдов, имеют качественное и количественное согласие с результатами исследований [14, 15]. Диэлектрическая функция $\varepsilon''(\omega)$ описывает поглощательные свойства среды. Активное поглощение водными решетками энергии электромагнитного излучения происходит в диапазоне $\approx 5 \div 18$ эВ. Зона от нулевой частоты до первых пиков оптической активности называется оптической запрещенной зоной или оптическим

зазором E_{OG} (optical gap) (рис. 4). Это область, в которой отсутствует поглощение решеткой оптического излучения. Рассчитанные значения оптического зазора E_{OG} представлены в таблице. Пики диэлектрических функций соответствуют определенным переходам в электронной зонной структуре кристалла. Первый пик диэлектрической функции $\varepsilon''(\omega)$ связан со скачком электронов через запрещенную зону E_{BG} , то есть переходом от максимума валентной зоны к минимуму зоны проводимости. В общем случае, ширина оптической запрещенной зоны E_{OG} равна ширине электронной запрещенной зоны E_{BG} за вычетом энергии связи экситона — элементарного возбуждения, наблюдаемого в полупроводниках и диэлектриках и представляющего собой связанное состояние электрона проводимости и дырки [29]. Действительную часть диэлектрической функции можно разделить на диапазон $5 \div 12$ эВ, где $\varepsilon'(\omega) < 1$, диапазон $12 \div 20$ эВ, где $\varepsilon'(\omega) > 1$ и диапазон > 20 эВ, где $\varepsilon'(\omega) \rightarrow 1$. В длинноволновом пределе действительная часть частотно-зависимой диэлектрической функции $\varepsilon'(\omega \rightarrow 0)$ должна принимать значение электронного вклада в статическую диэлектрическую проницаемость ε^{el} . Однако данное согласие не было достигнуто, поскольку метод, используемый для расчета частотно-зависимых диэлектрических функций, описанный в методах моделирования, недостаточно корректно описывает диапазон малых частот. Пики диэлектрической функции $\varepsilon'(\omega)$ в диапазоне $5 \div 20$ эВ соответствуют оптическому пропусканию, обусловленному межзонными переходами от p -состояний валентной зоны (p -электроны кислорода) к s -состояниям зоны проводимости (s -электроны водорода).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ab initio исследования электронной структуры и диэлектрического отклика кристаллических решеток льдов I_h и I_{II} , решеток гидратов sI и sH, а также гидратов sI с содержанием Xe и CH_4 демонстрируют следующие результаты.

Во-первых, плотности электронных состояний перечисленных систем имеют идентичный характер и характеризуются пиками при энергиях $-19 \div -17$ эВ (*s*-электроны O), при энергиях $-7 \div 0$ эВ (валентная зона, *s*-электроны H, *p*-электроны O) и при энергиях $5.5 \div 12$ эВ (зона проводимости), кроме того, включение газов в гидрат sI приводит к смещению электронной плотности на величину -0.11 эВ, что означает переход электронной подсистемы в более стабильное состояние.

Во-вторых, электронные вклады в статический диэлектрический тензор ε^{el} систем I_h , I_{II} и sH имеют выделенную компоненту ε_{zz} , в то время как гидраты sI, в том числе с включением газов, являются изотропными. Для льдов диэлектрические тензоры ε^{el} принимают более высокие значения ($1.86 \div 1.98$) по сравнению с гидратами ($1.59 \div 1.61$). Ионные вклады в диэлектри-

ческий тензор ε^{ion} льдов I_h и I_{II} имеют выделенную компоненту ε_{zz} и нулевые недиагональные компоненты, в то время как для гидратов sI и sH ионный вклад в диэлектрический тензор демонстрирует нетривиальное поведение ($\varepsilon_{xx} \neq \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$, $\varepsilon_{\alpha\beta} \neq 0$).

В-третьих, характерными особенностями диэлектрической функции $\varepsilon'(\omega)$ является проявление оптической активности в среднем ультрафиолетовом диапазоне $5 \div 20$ эВ, обусловленной различными электронными переходами, а также стремление к значению $\varepsilon'(\omega) > 1$ в высокочастотном пределе. Особенности диэлектрической функции $\varepsilon''(\omega)$ являются активное поглощение в диапазоне $E \approx 5 \div 18$ эВ и наличие оптической запрещенной зоны $E_{OG} \approx 4.8 \div 5.1$ эВ, при этом первый пик диэлектрической функции соответствует переходам через электронную запрещенную зону E_{BG} .

Благодарности

Крупномасштабные квантовомеханические расчеты выполнялись на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета. Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 22-22-00508).

-
- [1] *Cogoni M., D'Aguzzo B., Kuleshova L.N., Hofmann D.W.M.* // J. Chem. Phys. (2011). **134**. № 20.P. 204506.
- [2] *Bartels–Rausch T.* // Nature. **494**. N 7435. 27. (2013).
- [3] *Sloan E.D., Koh C.A.* Clathrate Hydrates of Natural Gases. CRC Press, 2007.
- [4] *Макогон Y.F.* // J. Nat. Gas Sci. Eng. **2**. 49. (2010).
- [5] *Van-der Waals J.H.* // Trans. Faraday Soc. **52**. 184. (1956).
- [6] *Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В.* // Рос.Хим.Журнал. **47**. № 3. 5. (2003).
- [7] *Su F., Bray C.L.* et al. // Adv. Mater. **21**. N 23. 2382. (2009).
- [8] *Takeuchi F, Hiratsuka M.* et al. // J. Chem. Phys. **138**. 124504. (2013).
- [9] *Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М.* // ЖСХ. **64**. № 4. 108770. (2023).
- [10] *Хуснутдинов Р.М., Хайруллина Р.Р., Юнусов М.Б.* // ФТТ. **65**. № 2. 339. (2023).
- [11] *Jing J.E., Chen K.* et al. // Journal of Asian Earth Sciences. **171**. 201. (2019).
- [12] *Wright J.F., Nixon F.M., Dallimore S.R.* // 4th International Conference on gas hydrate, Yokohama. P. 745. (2002).
- [13] *Takeya K., Zhang C.* et al. // Appl. Phys. Express. **2**. N 12. 122303. (2009).
- [14] *Wang Z., Yang L.* et al. // arXiv preprint arXiv:1902.10914. (2019).
- [15] *Ghasemi S., Alihosseini M.* et al. // Phys. Rev. B. **101**. 184202. (2020).
- [16] *Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М.* // ФТТ. **65**. № 2. 328. (2023).
- [17] *Nissan A.H.* // Nature. **178**. 1411. (1956).
- [18] *Bernal J.D., Fowler R.H.* // J. Chem. Physics. **1**. 515. (1933).
- [19] <https://www.vasp.at/>
- [20] *Sham L.J., Kohn W.* // Phys. Rev. **145**. N 2. 561. (1966).
- [21] *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. **140**. A1133. (1965).
- [22] *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. **77**. N 18. 3865. (1996).
- [23] *Kresse G., Furthmuller J.* // Phys. Rev. B. **54**. 11169. (1996).
- [24] *Gajdos M., Hummer K.* et al. // Phys. Rev. B. **73**. 045112. (2006).
- [25] *Horsley S.A.R., Artoni M., La Rocca G.C.* // Nature Photonics. **9**. N 7. 436. (2015).
- [26] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005.
- [27] *Aragones J.L., MacDowell L.G., Vega C.* // J. Phys. Chem. A. **115**. N 23. 5745. (2011).
- [28] *Sun L., Zhao X.* et al. // J. Appl. Phys. **108**. 093519. (2010).
- [29] *Френкель Я.И.* // ЖЭТФ. **6**. 647. (1936).

Electronic and dielectric characteristics of sI, sH hydrates and I_h, I_{II} ices: *ab initio* research results

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

¹*Kazan Federal University. 420008 Kazan, Russia*

²*Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Izhevsk, 426067 Russia*
E-mail: ^a*mukhammadbek@mail*, ^b*khrm@mail.ru*

By *ab initio* modeling method for the lattices of ices I_h, I_{II}, and lattices of hydrates sI, sH the densities of electronic states were obtained, electronic ϵ^{el} and ionic ϵ^{ion} contributions to the static dielectric tensor were calculated. Ices I_h, I_{II} and hydrate sH show a dedicated axis of the dielectric tensor ϵ^{el} , and hydrate sI demonstrates isotropy of ϵ^{el} . The inclusion of Xe and CH₄ in the sI hydrate stabilizes the lattice and increases the values of the dielectric tensors ϵ^{el} and ϵ^{ion} , due to increased polarizability. The study of the dielectric functions $\epsilon'(\omega)$ and $\epsilon''(\omega)$ shows the presence of active absorption at energies of 5 ÷ 20 eV, and an optical gap $E_{OG} \approx 5$ eV.

PACS: 71.20.-b, 77.22.-d.

Keywords: ice, hydrate, density of electronic states, dielectric function.

Received 06 June 2023.

Сведения об авторах

1. Юнусов Мухаммадбек Бехзодович — аспирант; e-mail: mukhammadbek@mail.ru.
2. Хуснутдинов Рамиль Миннегаязович — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: khrm@mail.ru.