

19,10,11

Электронные и теплофизические свойства газовых гидратов: результаты моделирования из первых принципов

© М.Б. Юнусов¹, Р.М. Хуснутдинов^{1,2}, А.В. Мокшин^{1,2}¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия² Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

E-mail: mukhammadbek@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 2 октября 2020 г.

Принята к публикации 2 октября 2020 г.

Представлены результаты *ab initio* молекулярно-динамического исследования электронных и теплофизических свойств гидрата метана с кубической структурой КС-I. Найдено хорошее согласие результатов моделирования для теплоемкости при постоянном объеме и плотности с экспериментальными данными. На основе анализа плотности электронных состояний определены температурные зависимости электронных свойств гидрата метана, включая уровень энергии Ферми, ширину и границы запрещенной зоны. Для пустого каркаса гидрата (водный клатратный каркас) рассчитаны спектры энергии электронов $E(\mathbf{k})$ вдоль направлений М-Х, Х-Г, Г-М и Г-Р. Установлено, что наличие молекул CH_4 в водном клатрате приводит к увеличению энергии Ферми гидрата с 2.4 до 3.0 eV.

Ключевые слова: *ab initio* вычисления, плотность электронных состояний.

DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50485.203

1. Введение

Природные гидраты являются одной из форм существования газа в недрах Земли и перспективным источником углеводородного газа [1]. Гидраты природных газов или газовые гидраты — это нестехиометрические соединения, включения в которых молекулы газа (*молекулы-гостя*) заключены в полостях трехмерной решетки из молекул воды (*каркас хозяина*). Устойчивость водных клатратных каркасов, которые являются термодинамически менее стабильными, чем лед или жидкая вода при тех же условиях, обеспечивается за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий гость–хозяин [1–8]. Так, стабилизация структуры газового гидрата обеспечивается за счет отталкивания водного каркаса от внутренних молекул газа. В работе [9] с помощью квантово-механического моделирования в рамках обобщенно градиентного приближения детально исследовались структурная устойчивость и электронные свойства различных газовых гидратов (CO_2 , CO , CH_4 и H_2). Авторами было показано, что заполнение водного клатратного каркаса газом (CO_2 , CO , CH_4 и H_2) повышает стабильность структуры гидрата. Было установлено, что гидрат диоксида углерода является наиболее стабильным по сравнению с другими газовыми гидратами, энергия связи которого составила -2.36 eV. Наименее стабильным оказался гидрат водорода с энергией связи -0.36 eV. Энергия связи гидрата метана составила -0.58 eV.

Структурные типы наиболее часто встречающихся газовых гидратов — это кубические структуры I и II,

а также гексагональная структура III, обозначаемые как КС-I, КС-II и ГС-III, соответственно [2]. Гидрат метана преимущественно кристаллизуется в кубическую структуру, известную как тип КС-I, в которой как большие кластеры воды (с диаметром 5.86 \AA), так и малые кластеры воды (с диаметром $\sim 5.10 \text{ \AA}$) могут улавливать молекулу метана, диаметр которой $\sim 4.36 \text{ \AA}$ [10,11]. Такая система обычно образуется, когда метан и вода вступают в контакт при температуре окружающей среды, т.е. $T \sim 300 \text{ K}$ и умеренном давлении, $p \geq 0.6 \text{ MPa}$ [12]. В настоящее время структурные особенности и теплофизические свойства газовых гидратов вызывают широкий интерес у исследователей. Это обусловлено, во-первых, возможностью использования гидратов природного газа в качестве нового источника углеводородного топлива. Согласно полученным оценкам, запасы газа в гидратах составляют $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ m}^3$, что на порядки превосходит запасы обычного природного газа [1,2]. Во-вторых, в газовой отрасли остро стоит проблема гидратообразования в стволах скважин и газопроводах.

Цель настоящей работы заключается в *ab initio* исследовании электронных и теплофизических свойств газовых гидратов с характерной кубической структурой КС-I.

2. Детали вычислений

Крупномасштабные молекулярно-динамические исследования из первых принципов гидрата метана с кубической структурой КС-I были выполнены в программном комплексе VASP [13,14]. На основе результатов рентгеноструктурного анализа Штакельберга и

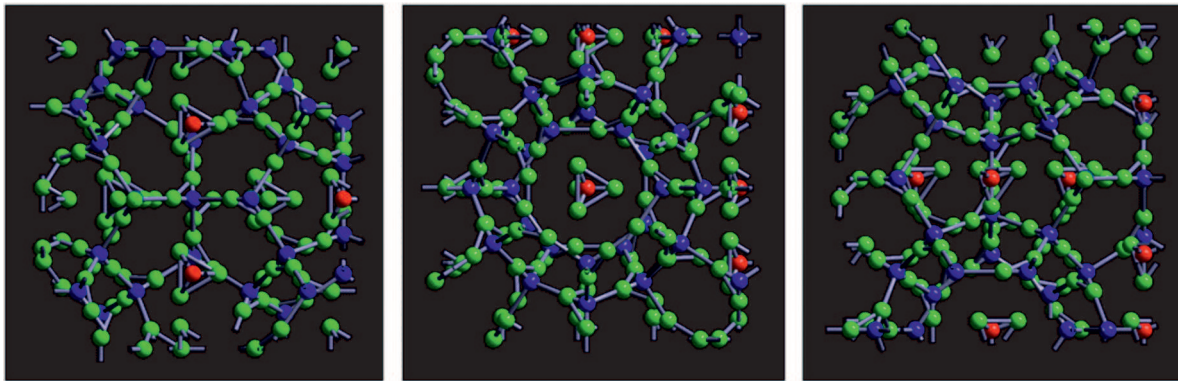


Рис. 1. (Цветной онлайн) Ячейка гидрата метана структуры КС-I в трех проекциях: красным, синим и зеленым цветами отмечены атомы углерода, кислорода и водорода соответственно.

Мюллера [15], Полинга и Марша [16], а также алгоритма оптимизации положений атомов водорода с помощью правил Бернала–Фаулера, и с учетом равенства нулю полного дипольного момента была сгенерирована кристаллическая структура клатратного гидрата КС-I. Гидрат метана образован через внедрение молекул CH_4 в свободные полости каркаса водного клатрата. Моделируемая система имела размер $12 \times 12 \times 12 \text{ \AA}$, которая включала 8 молекул метана и состояла из 178 ионов атомов водорода, углерода и кислорода. На рис. 1 представлена ячейка гидрата метана со структурой КС-I в трех проекциях. Моделирование выполнялось в изотермически-изохорическом (NVT)-ансамбле для температурной области $T = [200; 300] \text{ K}$ с шагом по температуре $\Delta T = 20 \text{ K}$. Для установления состояния термодинамического равновесия был применен термостат Нозе–Гувера. Во избежание нежелательных поверхностных явлений и эффекта конечномерной системы на ячейку моделирования по всем направлениям были наложены периодические граничные условия. Базисный набор состоял из плоских волн; электрон-ионное взаимодействие осуществлялось с помощью ультрамягких сглаженных псевдопотенциалов; обменно-корреляционная энергия была рассчитана в рамках обобщенно-градиентного приближения [13,14].

3. Результаты и обсуждение

Для проверки корректности результатов моделирования была рассчитана массовая плотность кристаллического гидрата метана. Полученное значение для исследуемой системы составило $\rho = 918.4 \text{ kg/m}^3$, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением $\rho = 910.0 \text{ kg/m}^3$ [17]. Была рассчитана температурная зависимость полной энергии системы для диапазона $T = [200; 300] \text{ K}$, которая, как оказалось, хорошо аппроксимируется линейной зависимостью вида

$$E(T) = 3.748 \cdot 10^{-21} T + 1.374 \cdot 10^{-16} \text{ (J)}. \quad (1)$$

Средняя теплоемкость при постоянном объеме рассчитывалась по формуле

$$C_V = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{m} \left(\frac{dE}{dT} + p \frac{dV}{dT} - \mu \frac{dN}{dT} \right) = \frac{1}{m} \frac{dE}{dT}. \quad (2)$$

Полученное значение теплоемкости составило $C_V = 2362.5 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными $C_V = 2160 \pm 100 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ [18] и $2306 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ [19]. Для исследуемой системы была рассчитана плотность электронных состояний $N(E)$ с температурами из диапазона $T = [200; 300] \text{ K}$ с шагом $\Delta T = 20 \text{ K}$. Плотность электронных состояний и энергетические зоны для газового гидрата с кубической структурой КС-I при $T = 200 \text{ K}$ представлена на рис. 2. Рассчитанные зависимости $N(E)$ находятся в хорошем качественном согласии с результатами квантово-механических расчетов для различных газовых гидратов (CO_2 ,

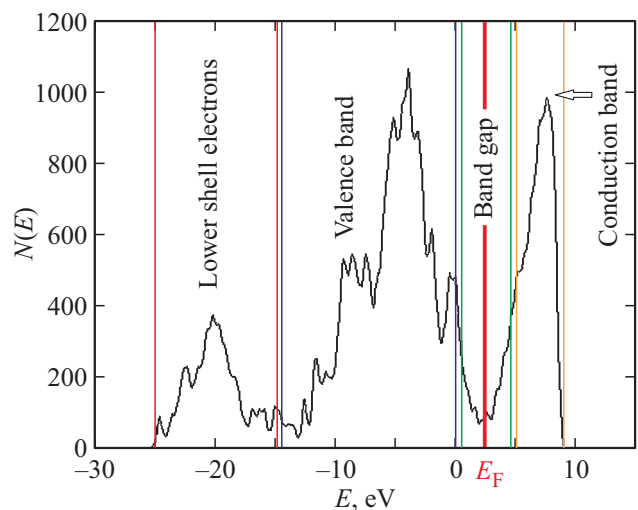


Рис. 2. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний и энергетические зоны для гидрата метана с кубической структурой КС-I при $T = 200 \text{ K}$.

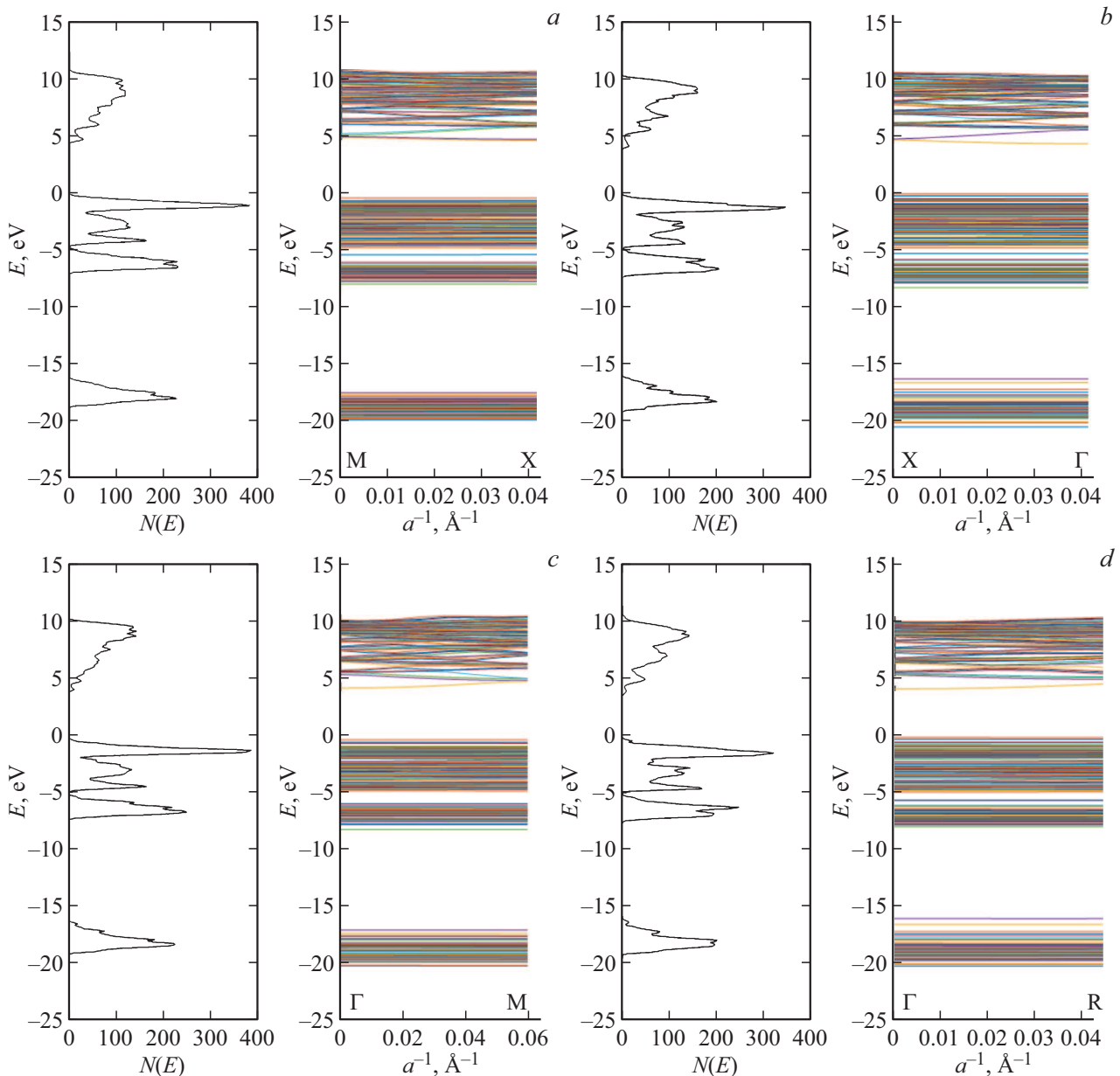


Рис. 3. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний и спектр энергии электронов $E(\mathbf{k})$ вдоль направлений: а) М-Х; б) Х- Γ ; в) Γ -М; д) Γ -R. Ось абсцисс для зависимости $E(\mathbf{k})$ масштабирована на величину a^{-1} , где a — параметр решетки ($a = 12 \text{ \AA}$).

CO , CH_4 и H_2)¹ [9]. Для определения границ запрещенной зоны была выполнена процедура подгонки формы контуров линий спектра гауссовыми функциями. Аппроксимация пиков плотности электронных состояний, прилегающих к запрещенной зоне, позволила найти приближенное значение энергии верхней границы валентной зоны ($E_{G \max}$) и нижней границы зоны проводимости ($E_{G \min}$). Положение уровня Ферми определялось как

$$E_F = \frac{E_{G \max} + E_{G \min}}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_p}{m_n} \right), \quad (3)$$

¹ В работе [9] уровень энергии Ферми смещен влево по горизонтальной оси, т.е. $E_F = 0 \text{ eV}$.

где m_p и m_n — эффективные массы дырок и электронов [20]. Вследствие малости второго слагаемого в (3), при расчете положений энергии уровня Ферми данный вклад не учитывался. Полученные значения для ширины ΔE_G и границ запрещенной зоны ($E_{G \max}$, $E_{G \min}$), а также энергии уровня Ферми E_F для гидрата метана с кубической структурой КС-I представлены в таблице.

Как видно из таблицы, значение энергии уровня Ферми с высокой точностью находится посередине запрещенной зоны. Полученные значения ширины щели ΔE_G между нижней границей зоны проводимости и верхней границей валентной зоны находятся в хорошем согласии с результатами квантово-механических расчетов для гидрата метана с кубической структурой КС-I

Температурные зависимости ширины ΔE_G и границ запрещенной зоны ($E_{G\max}$, $E_{G\min}$), а также энергии Ферми E_F для гидрата метана с кубической структурой КС-I

T, K	$E_{G\max}, eV$	$E_{G\min}, eV$	E_F, eV	$\Delta E_G, eV$
200	4.895	1.257	3.076	3.638
220	4.897	1.091	3.039	3.896
240	4.979	1.066	3.023	3.912
260	5.090	1.471	3.281	3.620
280	5.148	1.332	3.240	3.816
300	5.310	1.302	3.306	4.009

при трех различных конфигурациях [21], обозначаемых как cI, cII и cIII. Значения ΔE_G для гидрата метана с конфигурациями cI, cII, cIII составляли, соответственно, 5.27, 5.23 и 3.81 eV.

Кроме того, для исследуемой системы обнаружено повышение энергии верхней и нижней границы запрещенной зоны с ростом температуры. В диапазоне температур 200–300 K проведена линейная аппроксимация значений энергии Ферми. При повышении температуры нижняя граница зоны проводимости поднимается со средней скоростью $dE_{G\max}/dT = 0.0053 eV/K$. Верхняя граница валентной зоны поднимается со средней скоростью $dE_{G\min}/dT = 0.0035 eV/K$. При этом энергия Ферми повышается со скоростью $dE_F/dT = 0.0044 eV/K$. Разница в скорости роста границ запрещенной зоны приводит к изменению ее ширины. Средняя скорость ее расширения составила $dE_G/dT = 0.0018 eV/K$.

Для каркаса гидрата КС-I с пустыми молекулярными полостями была рассчитана энергетическая зонная структура, которая представляет собой зависимость энергий электронов от волнового вектора $E(\mathbf{k})$ и которая дает представление о характере изменения энергии электрона при движении вдоль какого-либо направления в пространстве волновых векторов. Поскольку энергия электрона в кристалле является периодической функцией от \mathbf{k} , то при исследовании энергетического спектра электрона достаточно ограничиться рассмотрением волнового вектора \mathbf{k} из диапазона $-\pi/a < k < \pi/a$, т.е. рассмотрением лишь первой зоны Бриллюэна. Как правило, в качестве выделенных направлений волнового вектора рассматриваются линии, соединяющие точки высокой симметрии. Гидрат КС-I характеризуется кубической решеткой, для которой зона Бриллюэна имеет кубическую форму. На рис. 3 представлена плотность электронных состояний и спектр энергии электронов $E(\mathbf{k})$ для каркаса гидрата КС-I с пустыми молекулярными полостями вдоль направлений: М-Х; Х-Г; Г-М и Г-Р. Здесь центр зоны Бриллюэна обозначается символом Г, центр грани — Х, центр ребра — М и вершина — Р.

На рис. 4 представлена энергетическая зонная структура кристалла гидрата с кубической структурой КС-I с пустыми молекулярными полостями. Как видно из рисунка, электроны нижних энергетических уровней ($-20 \div -17 eV$) и валентной зоны ($-8 \div 0 eV$) с большой точностью имеют прямую зависимость $E(\mathbf{k})$.

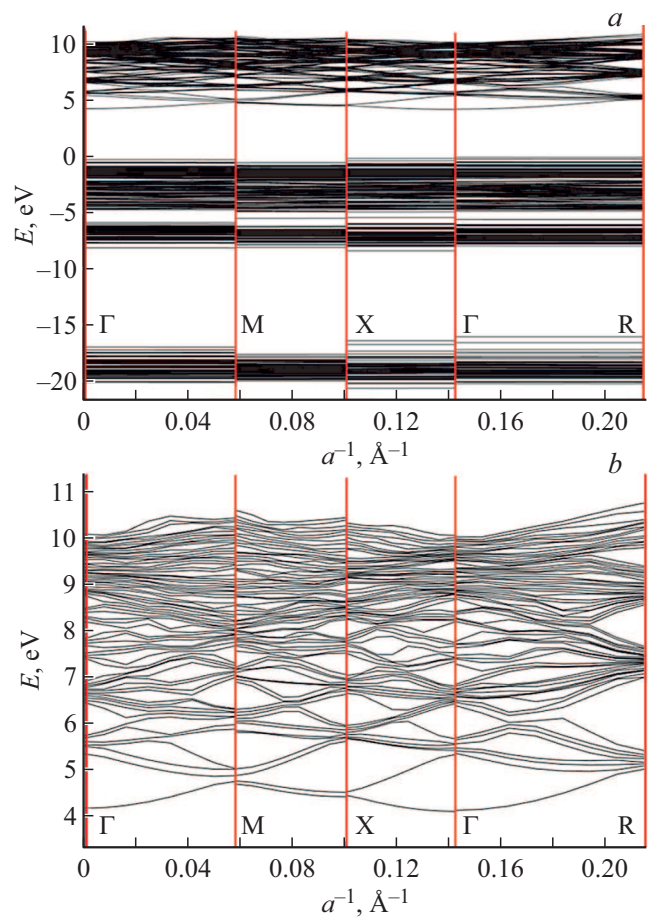


Рис. 4. (Цветной онлайн) Энергетическая зонная структура кристалла гидрата с кубической структурой КС-I с пустыми молекулярными полостями (а). Зона проводимости отдельно представлена на части (б).

Спектр $E(\mathbf{k})$ в области энергий 5–10 eV, что соответствует зоне проводимости, имеет локальные максимумы и минимумы в точках Г, М, Х и Р. Верхняя и нижняя границы зоны проводимости имеют максимумы в точке Р и минимумы в точке Г. Ширина запрещенной зоны в кристалле гидрата КС-I имеет ширину $\Delta E_G \approx 5.0 eV$. Энергия Ферми находится на уровне $E_F \approx 2.4 eV$, что меньше значения для гидрата КС-I с включениями в полости молекул метана ($E_F \approx 3.0 eV$).

4. Заключение и выводы

В настоящей работе представлены результаты крупномасштабного *ab initio* моделирования гидрата метана с кубической структурой КС-I для широкой области значений температур. Обнаружено хорошее согласие результатов моделирования для плотности и теплоемкости при постоянном объеме с экспериментальными данными [17–19]. На основе анализа плотности электронных состояний определены температурные зависимости электронных свойств гидрата метана: уровень

энергии Ферми, ширина и границы запрещенной зоны. Установлено, что с увеличением температуры наблюдаются повышения нижней границы зоны проводимости со средней скоростью $dE_{G\max}/dT = 0.0053$ eV/K, верхней границы валентной зоны со средней скоростью $dE_{G\min}/dT = 0.0035$ eV/K. В то же время, скорость повышения уровня энергии Ферми составило $dE_F/dT = 0.0044$ eV/K. Рассчитан спектр энергии электронов $E(\mathbf{k})$ вдоль направлений М-Х, Х-Г, Г-М и Г-Р для кристалла гидрата с кубической структурой КС-I с пустыми молекулярными полостями. Установлено, что наличие молекул метана приводит к увеличению энергии Ферми гидрата с 2.4 до 3.0 eV.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-12-00022). Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова и на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.D. Sloan, C.A. Koh. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd rev. ed. CRC Press, Taylor & Francis USA (2007).
- [2] N.J. English, J.M.D. MacElroy. Chem. Eng. Sci. **121**, 133 (2015).
- [3] R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin. J. Non-Cryst. Solids **357**, 1677 (2011).
- [4] R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin. Physica A **391**, 2842 (2012).
- [5] Р.М. Хуснутдинов. Коллоид. журн. **75**, 792 (2013).
- [6] R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin. J. Cryst. Growth **524**, 125182 (2019).
- [7] Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин. Письма в ЖЭТФ **110**, 551 (2019).
- [8] R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin. ФТТ **62**, 775 (2020).
- [9] P. Guo, Y.-L. Qiu, L.-L. Li, Q. Luo, J.-F. Zhao, Y.-K. Pan. Chin. Phys. B **27**, 043103 (2018).
- [10] I.-M. Chou, A. Sharma, R.C. Burruss, J. Shu, H.-K. Mao, R.J. Hemley, A.F. Goncharov, L.A. Stern, S.H. Kirby. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **97**, 13484-7 (2000).
- [11] M. Ota, K. Morohashi, Y. Abe, M. Watanabe, J.R.L. Smith, H. Inomata. Energy Convers. Manag. **46**, 1680-91 (2005).
- [12] M.E. Casco, J. Silvestre-Albero, A.J. Ramirez-Cuesta, F. Rey, J.L. Jorda, A. Bansode, A. Urakawa, I. Peral, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso. Nature Commun. **6**, 6432 (2015).
- [13] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- [14] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [15] M. Stackelberg, H.R. Müller. Z. Elektrochem. **58**, 25 (1954).
- [16] L. Pauling, R.E. Marsh. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **38**, 112 (1952).
- [17] Ю.Ф. Макогон. Геология и полезные ископаемые Мирового океана. № 2, 5 (2010).
- [18] W.F. Waite, L.A. Stern, S.H. Kirby, W.J. Winters, D.H. Mason. Geophys. J. Int. **169**, 767 (2007).
- [19] В.И. Истомин, В.С. Якушев. Газовые гидраты в природных условиях. Недра, М. (1992).
- [20] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела (в двух томах). Мир, М. (1979).
- [21] Z. Wang, L. Yang, R. Deng, Z. Yang. arXiv: 1902.10914v1 (2019).

Редактор Ю.Э. Кутаев