

09,04

**Ab initio моделирование диэлектрических и оптических свойств льдов I<sub>h</sub>, I<sub>II</sub> и решеток гидратов sI, sH**© М.Б. Юнусов<sup>1</sup>, Р.М. Хуснутдинов<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия<sup>2</sup> Удмуртский федеральный научный центр УрО РАН, Ижевск, Россия

E-mail: mukhammadbek@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 16 ноября 2022 г.

Принята к публикации 16 ноября 2022 г.

Представлены результаты расчета диэлектрических и оптических характеристик твердых полиморфных фаз воды — льдов I<sub>h</sub>, I<sub>II</sub> и решеток гидратов sI, sH. Рассчитаны статические диэлектрические тензоры  $\epsilon_{ik}$  и комплексные частотно-зависимые тензоры  $\epsilon_{ik}(\omega)$  для данных материалов. Показано, что в плане оптических свойств кристаллические решетки I<sub>h</sub>, I<sub>II</sub> и sH являются одноосными, для них совпадают компоненты тензора  $\epsilon_{xx}(\omega)$  и  $\epsilon_{yy}(\omega)$ , а решетка гидрата sI является изотропной. На основе рассчитанных частотно-зависимых диэлектрических функций  $\epsilon'_{ik}(\omega)$  и  $\epsilon''_{ik}(\omega)$  получены важные оптические характеристики: отражение  $R(\omega)$ , поглощение  $a(\omega)$ , функция потерь  $L(\omega)$ , показатели преломления  $n(\omega)$  и  $k(\omega)$ . При сопоставлении диэлектрических и оптических спектров решеток sI и sH с известными спектрами для гидрата метана sI, обнаружено уширение спектров в направлении высоких энергий. Для незаполненного гидрата sI обнаружен пик отражения при энергии 17.3 eV, появление которого связано с изменением электронной структуры кристалла в отсутствие молекулы метана. Получено качественное согласие спектров отражения  $R(\omega)$  и функций  $\epsilon'_{ik}(\omega)$ ,  $\epsilon''_{ik}(\omega)$ , рассчитанных методом квантовомеханического моделирования, с экспериментальными данными спектроскопии гексагонального и аморфного льдов.

**Ключевые слова:** лед, гидрат, диэлектрический тензор, оптические функции.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54310.515

**1. Введение**

Полиморфные модификации твердой фазы воды являются одними из самых распространенных материалов на Земле и обладают уникальными физическими свойствами [1,2]. Одни только льды демонстрируют не менее 17 кристаллических фаз, отличных по структуре и протонному распределению [1]. К полиморфным модификациям льда можно также отнести водные каркасы газовых гидратов [2]. Несмотря на то, что в отличие от льдов, гидраты представляют собой комплексные соединения, в кристаллической решетке которых могут быть заключены низкомолекулярные газы, их механические, тепловые, оптические и электронные характеристики близки к льдам. Лед I<sub>h</sub> является наиболее распространенным в природе (рис. 1, *a, b*). Молекулы воды данной формы льда образуют упорядоченную гексагональную решетку, атомы кислорода образуют упорядоченную структуру, напоминающую пчелиные соты, а расположение атомов водорода определяется правилом льда Бернала—Фаулера [3]. Для льда I<sub>h</sub> правило Бернала—Фаулера допускает множество тождественных по энергии конфигураций распределения протонов в решетке, поэтому данная структура является протононеупорядоченной. Лед I<sub>II</sub> (рис. 1, *c, d*) может быть получен путем сжатия гексагонального льда при давлениях  $p \in [0.2; 0.5]$  ГПа [4]. Эта модификация льда является

уникальной, так как имеет упорядоченное расположение протонов, что не характерно для полиморфов, существующих при низких давлениях ( $< 20$  ГПа). Кристаллическая структура льда I<sub>II</sub> является тригональной. Параллельно расположенные гексагональные каналы во льду I<sub>II</sub>, подобно молекулярным полостям в газовых гидратах, могут включать в себя гостевые молекулы размером до 3.5 Å, например, водород или гелий [5]. Термобарические условия и газовый состав земных недр оптимальны для формирования газогидратов с гексагональной решеткой sH и кубическими решетками sI и sII. Кристаллическая решетка этих нестехиометрических соединений представляет собой совокупность молекулярных полостей сферической или эллипсоидной формы, образованных водородными связями между молекулами воды [6]. В природных газогидратах молекулярные полости заполнены легкими газами CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, Kr, Xe, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, молекулы которых стабилизируют водную решетку гидратов за счет взаимодействия Ван-дер-Ваальса [7,8], незаполненный клатратный каркас является метастабильным. Модификация гидрата sH имеет гексагональную структуру (рис. 1, *e, f*) и включает два типа водных полостей: малые ( $r \approx 4 \div 5$  Å), и большие ( $r \approx 7 \div 9$  Å). Гидрат sI является самым распространенным на Земле, обладает кубической структурой (рис. 1, *g, h*). Эта модификация представляет особый интерес для исследова-

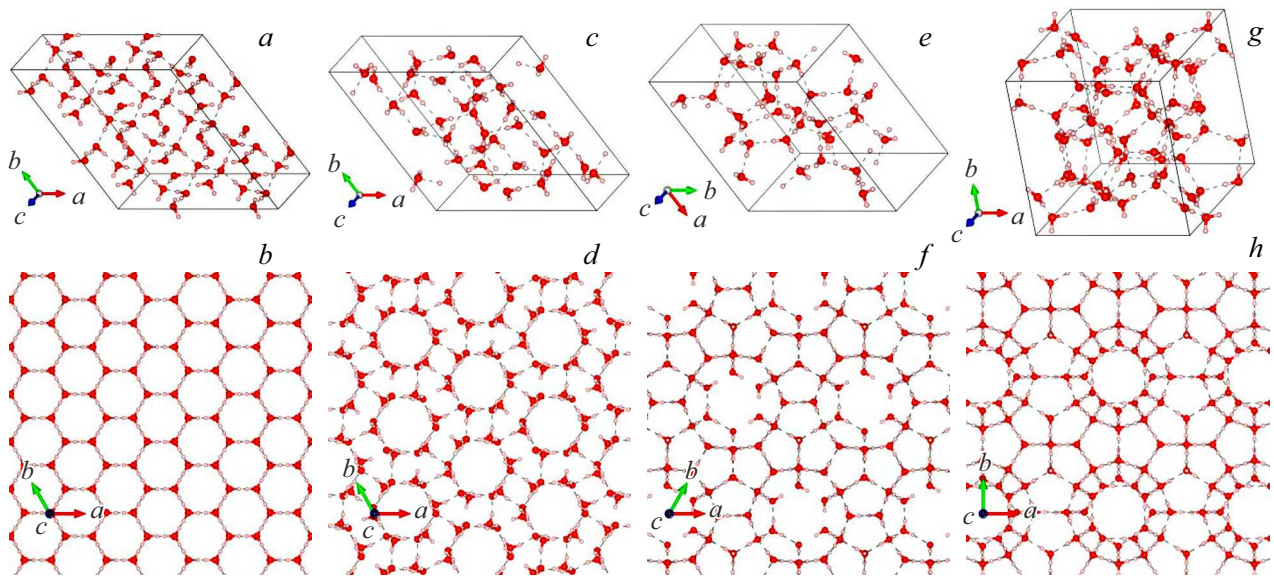


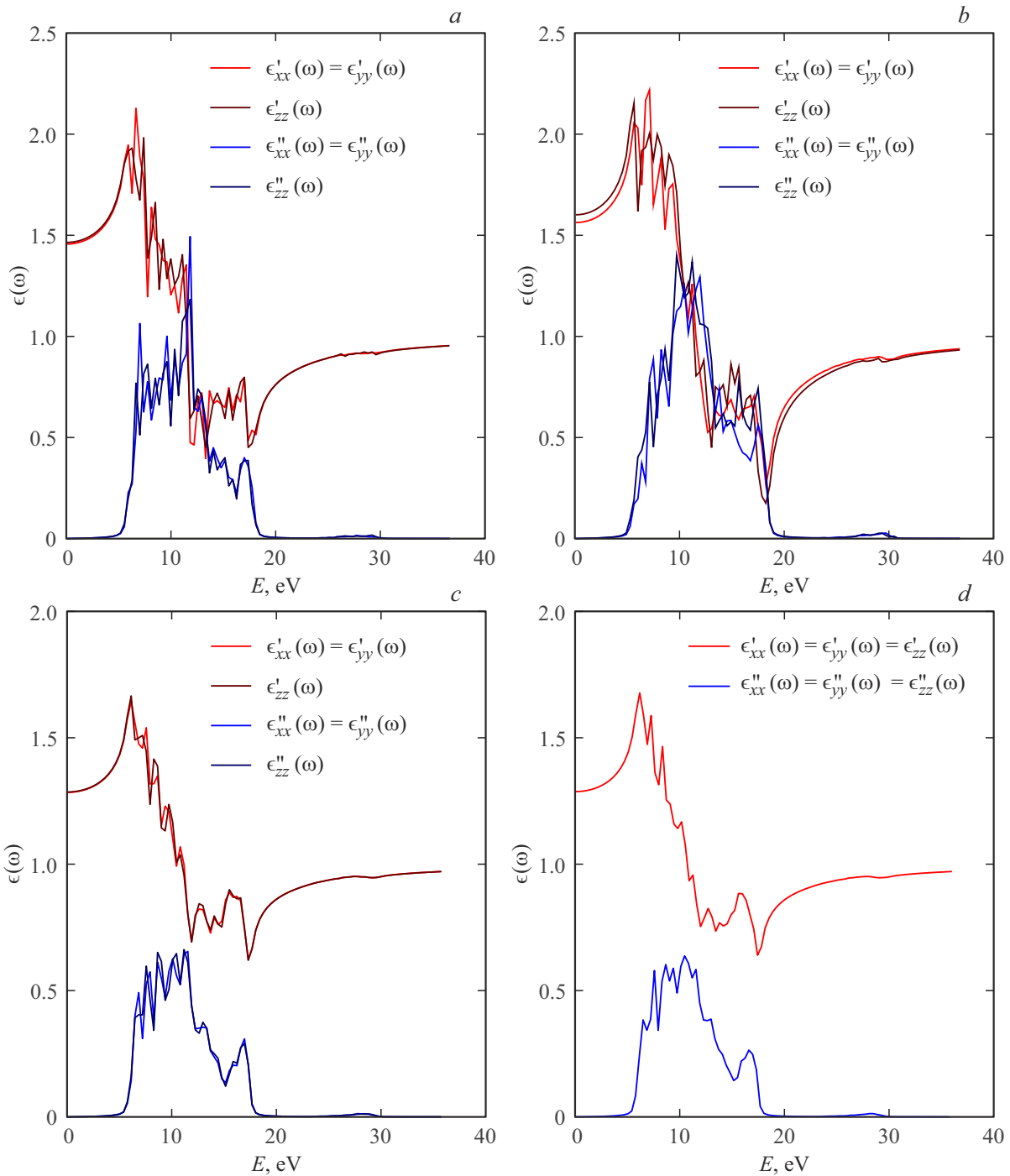
Рис. 1. Ячейки моделирования и кристаллические решетки льдов Ih (a, b) и III (c, d), каркасов гидратов sH (e, f) и sI (g, h).

ний, поскольку газогидраты с содержанием углеводородов (метан, этан) обладают структурой sI, которая имеет молекулярные полости радиусом  $r \approx 5 \div 6 \text{ \AA}$  и является протоннеупорядоченной, что означает отсутствие фиксированного порядка расположения протонов в кристалле.

Повышенный интерес к исследованию различных характеристик клатратных систем обусловлен широкими перспективами их применения. К примеру,  $1 \text{ m}^3$  гидрата может заключить в себе  $160 \text{ m}^3$  метана [9] что дает основания, рассматривать гидраты в роли естественных резервуаров для хранения и транспортировки газов [10]. Экономический интерес к природным газовым гидратам обусловлен также наличием громадных запасов метана (до  $10^{18} \text{ m}^3$ ) заключенных в газогидратных месторождениях в недрах Земли [2]. Теплофизическим, механическим свойствам, процессам нуклеации и диссоциации льдов и гидратов посвящено достаточно много как экспериментальных, так и теоретических исследований [1–5, 8–12]. В то же время, менее изучены электронные [13, 14], диэлектрические и оптические свойства [15–21] водных кристаллических решеток льдов и гидратов, которые имеют не только фундаментальное, но и важное практическое значение. Данные о диэлектрических и оптических свойствах клатратных систем позволят усовершенствовать электромагнитные методы обнаружения и анализа газогидратных месторождений. Например, методом электромагнитной съемки с контролируемым источником (MCSEM), который позволяет получить информацию об электрическом сопротивлении пласта глубиной до 4 km, можно установить наличие газогидратных отложений в породе [15], а метод рефлектометрии во временной области (TDR) позволяет измерить концентрацию газового гидрата на основе объемных диэлектрических свойств [16]. При этом важно

знать и оптические спектры льдов, чтобы отличать газогидратные месторождения от скоплений льдов, не содержащих природного газа. В работе [17] методом моделирования из первых принципов были получены диэлектрические коэффициенты и оптические спектры для гидрата sI заполненного метаном. Было показано, что отсутствие метана в некоторых водных клетках незначительно влияет на оптические и электрические характеристики. В работах [18–20] экспериментальным методом терагерцовой спектроскопии (TDS) с характерными частотами электромагнитного излучения  $\nu \in [0.1; 30] \text{ THz}$ , были измерены поглощение, показатели преломления, а также температурная зависимость диэлектрических свойств льдов и гидратов тетрагидрофурана, метана, пропана и гексафторида серы. В работе [21] были представлены спектры отражения, поглощения и диэлектрические функции гексагонального ( $I_h$ ) и аморфного льдов в диапазоне энергий  $E \in [5; 28] \text{ eV}$ , измеренные при 80 K методами оптической и фотоэлектронной спектроскопии.

В данной работе в рамках теории функционала плотности [22, 23], относящейся к высокоточным первопринципным методам, с использованием псевдопотенциального подхода в пакете VASP [24, 25] исследуются диэлектрические и оптические свойства модификаций льда  $I_h$ ,  $I_{II}$ , и клатратных каркасов sI, sH. Рассчитаны компоненты диэлектрических тензоров, действительные и мнимые части комплексных диэлектрических функций, оптические спектры поглощения, отражения, функции потерь и показателей преломления. Являясь одними из первых результатов квантово-механического исследования диэлектрических функций твердых фаз воды, полученные в ходе настоящего исследования данные несут важное как теоретическое, так и прикладное значение, и могут способствовать развитию технологий локализации и анализа газогидратных месторождений.



**Рис. 2.** Зависимость от энергии электромагнитного излучения действительной и мнимой частей диагональных компонент диэлектрического тензора  $\epsilon_{ik}(\omega)$  для льдов  $I_h$  (a) и  $I_{II}$  (b), гидратов sH (c) и sI (d).

## 2. Кристаллическая структура гидратов и льдов

Расчеты диэлектрических и оптических характеристик были проведены для четырех кристаллических фаз воды: льдов  $I_h$  и  $I_{II}$ , решеток гидратов sH и sI. Ячейка моделирования и кристаллическая решетка для каждой из рассматриваемых систем представлены на рис. 1. В табл. 1

представлены некоторые характеристики моделируемых систем.

## 3. Детали моделирования

Исследования диэлектрических и оптических характеристик выполнялись в рамках метода функционала плотности [22,23], который позволяет рассчитывать мик-

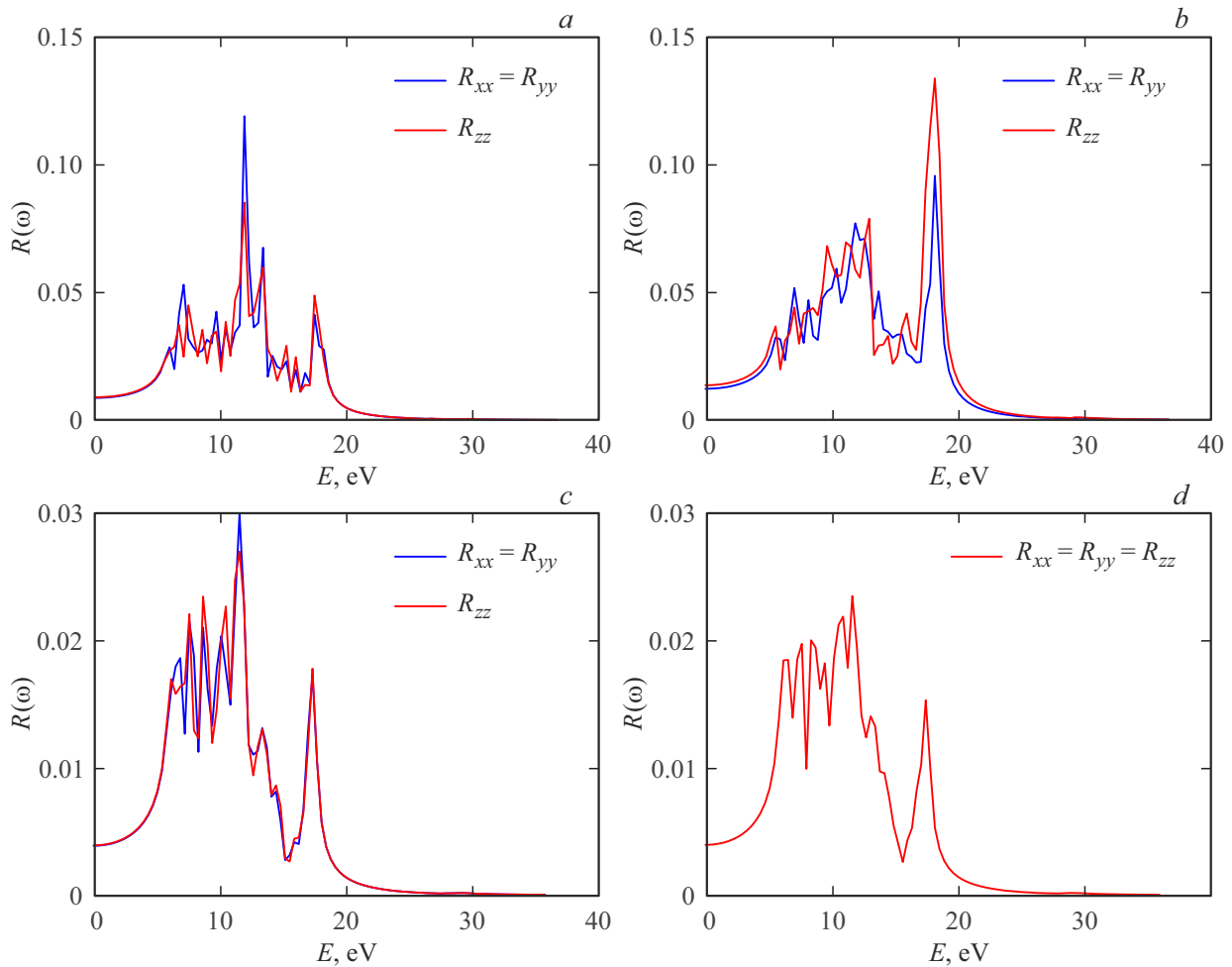


Рис. 3. Функции отражения для льдов  $I_h$  (a) и  $I_{II}$  (b), гидратов sH (c) и sI (d).

Таблица 1. Параметры ячеек моделирования и кристаллических решеток

	$N, H_2O$	$A$	$\beta$	$\Gamma$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Простр. группа
$I_h$	48	$90^\circ$	$90^\circ$	$120^\circ$	15.2	15.2	7.14	$P6_3/mmc$ [1,12]
$I_{II}$	36	$90^\circ$	$90^\circ$	$120^\circ$	13.0	13.0	6.25	$R-3$ [1,12]
sH	34	$90^\circ$	$90^\circ$	$60^\circ$	12.2	12.2	10.1	$P6/mmm$ [9,12]
sI	46	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	12.0	12.0	12.0	$Pm-3n$ [9,11]

роскопические и макроскопические параметры системы, исходя из распределения плотности электронного заряда. При проведении расчетов с помощью данного метода был использован специализированный пакет для ab-initio моделирования VASP [24,25]. Для описания электрон-ионных взаимодействий в VASP реализован метод псевдопотенциалов, который позволяет повысить эффективность расчетов за счет сглаживания быстро осциллирующих волновых функций электронов вблизи атомных ядер. В настоящих расчетах использован метод спроецированных плоских волн (PAW-потенциал) [26].

Число плоских волн базисного набора определялось энергией отсечки 400 eV и составляло от 130000 до 230000 в зависимости от моделируемого кристалла. Обменно-корреляционное взаимодействие электронов учитывалось с использованием приближения обобщенных градиентов (GGA-PBE) [26,27]. Производилась процедура оптимизации энергии системы с помощью алгоритма RMM-DIIS [28] и была достигнута сходимость по энергии  $10^{-4}$  eV. При оптимизации элементарных ячеек выбран метод разбиения обратного  $k$ -пространства сеткой размером  $2 \times 2 \times 2$ . Во избежание нежелательных эффектов связанных с конечными размерами моделируемых кристаллических ячеек, использованы периодические граничные условия.

#### 4. Диэлектрический тензор

Диэлектрический тензор  $\epsilon_{ik}(\omega)$  и его комплексные частотно-зависимые компоненты описывают распространение электромагнитных волн в анизотропной диэлектрической среде, устанавливая связь между индукцией и

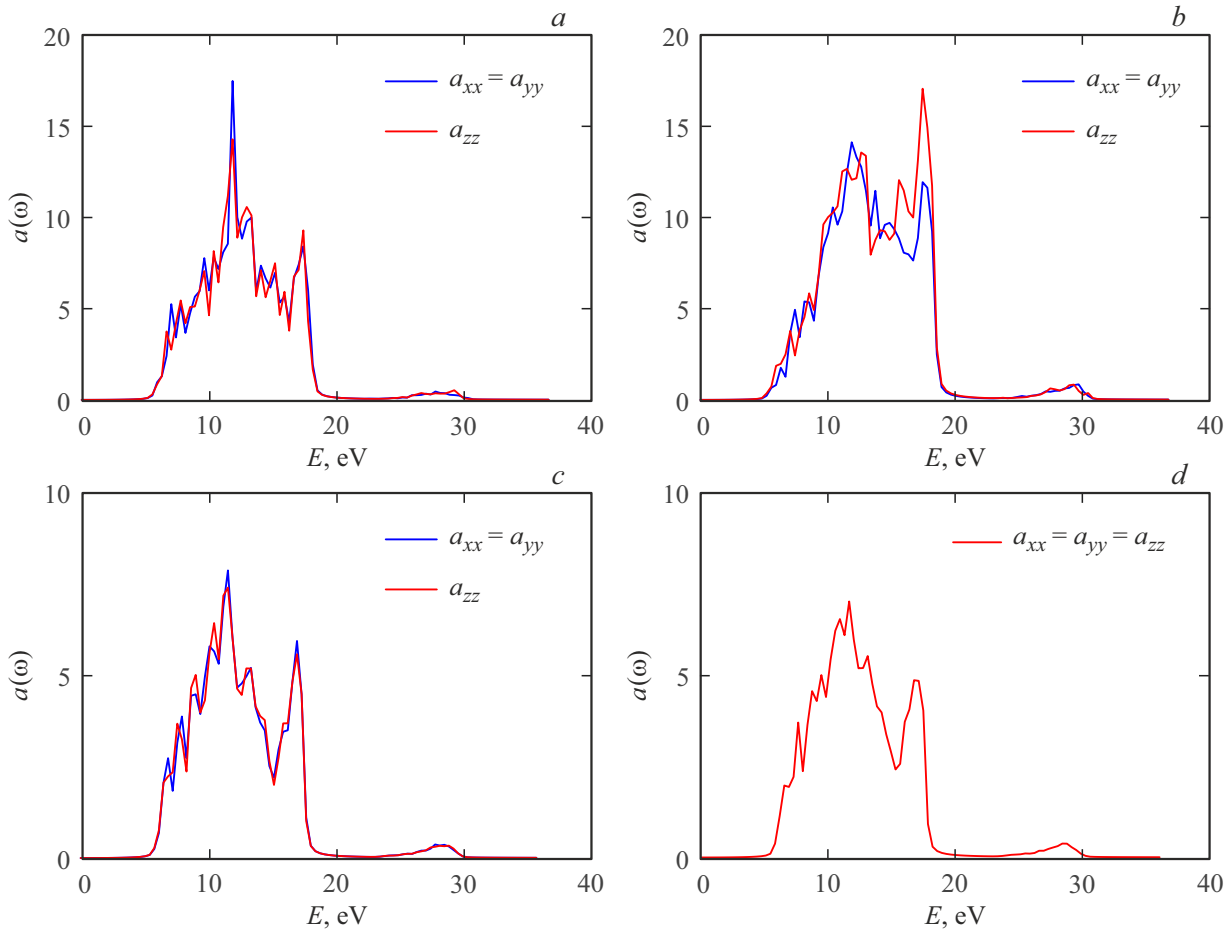


Рис. 4. Функции поглощения для льдов I<sub>h</sub> (a) и I<sub>II</sub> (b), гидратов sH (c) и sI (d).

Таблица 2. Рассчитанные компоненты статических диэлектрических тензоров  $\epsilon_{ik}$  для льдов I<sub>h</sub>, I<sub>II</sub> и решеток гидратов sI, sH. (Оси z сонаправлены с векторами c элементарных ячеек на рис. 1)

	$\epsilon_{xx}$	$\epsilon_{yy}$	$\epsilon_{zz}$
Лед I <sub>h</sub>	1.879	1.879	1.887
Лед I <sub>II</sub>	2.013	2.013	2.041
Гидрат sH	1.609±0.001	1.609±0.001	1.620
Гидрат sI	1.626±0.002	1.626±0.002	1.626±0.002

напряженностью электромагнитного поля

$$D_i = \epsilon_{ik}(\omega)E_k. \tag{1}$$

Статический диэлектрический тензор  $\epsilon_{ik}$ , также называемый диэлектрической проницаемостью, представляет собой тензор для предельного случая  $\omega \rightarrow 0$  и описывает поле в объеме диэлектрика, помещенного во внешнее статическое электрическое поле. Согласно [29] для тензора  $\epsilon_{ik}(\omega)$  характерна симметричность по индексам  $i, k$ .

На первом этапе исследования для каждой кристаллической фазы воды был рассчитан статический макроскопический тензор диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{ik}$  (см. табл. 2). Кристаллы I<sub>h</sub> и sH относятся к гексагональным системам, а кристалл I<sub>II</sub> — к тригональным, поэтому, в отношении диэлектрического тензора и, следовательно, оптических свойств, эти кристаллы являются одноосными. В данном случае главные оси диэлектрических тензоров (главные оптические оси) систем I<sub>h</sub>, I<sub>II</sub> и sH ( $\epsilon_{zz}$ ) совпадает с векторами c на рисунке 1. Другие оптические оси ( $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{yy}$ ) лежат в плоскости, перпендикулярной к  $\epsilon_{zz}$  и, согласно [29], значения  $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{yy}$  должны совпадать. В свою очередь, кристалл sI является кубическим в плане диэлектрического тензора и оптических свойств. Главные компоненты диэлектрического тензора для системы sI должны совпадать ( $\epsilon_{zz} = \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ ), т.е. система должна обладать оптической изотропией. Расчетные значения статических диэлектрических компонент  $\epsilon_{zz}, \epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}$  (табл. 2) подтверждают приведенные ранее теоретические выводы. Незначительные погрешности в значениях компонент диэлектрических тензоров  $\epsilon_{ik}$  для гидратов sI и sH связаны с тем, что ввиду сложности данных систем, при квантово-механических вычислениях для них использо-

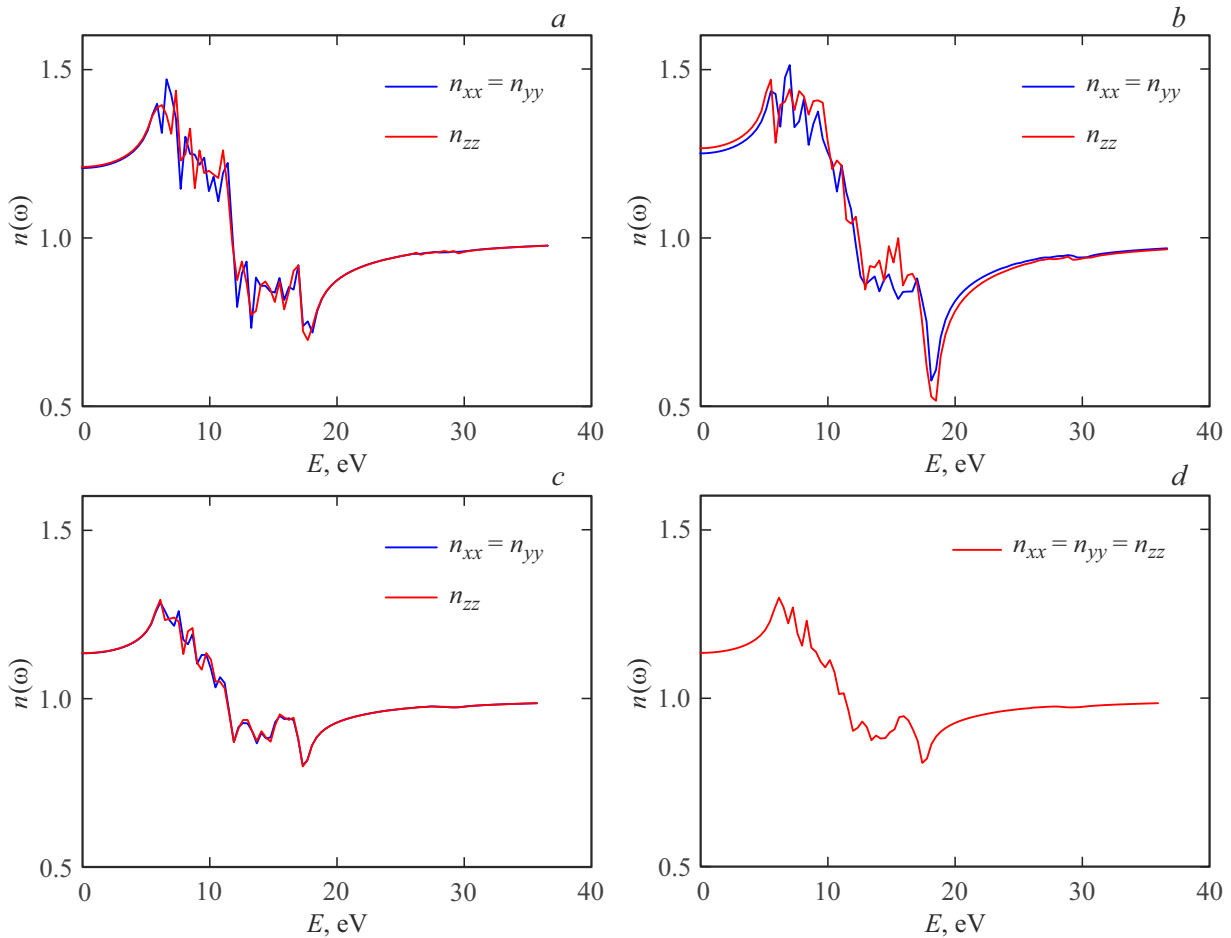


Рис. 5. Действительные части показателя преломления для льдов I<sub>h</sub> (a) и I<sub>II</sub> (b), гидратов sH (c) и sI (d).

ван менее точный алгоритм электронной минимизации в пакете VASP [24,25]. Кроме того, исследуемые системы обладают центром пространственной симметрии, в них не наблюдается естественная оптическая активность или гиротропия [29].

На следующем этапе работы были рассчитаны частотно зависимые компоненты диэлектрического тензора  $\epsilon_{ik}(\omega)$ , которые характеризуют распространение электромагнитных волн вдоль различных направлений в диэлектрической среде (см. рис. 2). В общем случае компоненты  $\epsilon_{ik}(\omega)$  являются комплексными (2)

$$\epsilon_{ik}(\omega) = \epsilon'_{ik}(\omega) + i\epsilon''_{ik}(\omega). \quad (2)$$

Однако для предельного случая  $\omega \rightarrow 0$  мнимые части равны нулю, что и продемонстрировано на рис. 2. Для каждой рассмотренной системы отличными от нуля являются лишь диагональные компоненты тензора. Причем для кристаллов I<sub>h</sub>, I<sub>II</sub>, sH значения компонент  $\epsilon_{xx}(\omega)$  и  $\epsilon_{yy}(\omega)$  совпадают. Для кристалла sI  $\epsilon_{xx}(\omega) = \epsilon_{yy}(\omega) = \epsilon_{zz}(\omega)$ .

Диэлектрические функции для исследуемых модификаций льдов и гидратов имеют схожий характер зависимости от частоты приложенного электромагнитного

поля. Для льдов и гидратов наблюдается качественное совпадение форм зависимостей  $\epsilon'_{ik}(\omega)$  и  $\epsilon''_{ik}(\omega)$ , а также совпадение положений экстремумов, однако, пики диэлектрических функций имеют различную интенсивность. Вещественные функции  $\epsilon'_{ik}(\omega)$ , которые описывают распространение и поведение излучения внутри материала, демонстрируют максимумы в диапазоне энергий  $6.2 \div 6.5$  eV и минимумы в диапазонах  $12 \div 13$  eV и  $17 \div 18$  eV. Максимальное значение диэлектрической функции  $\epsilon'_{ik}(\omega)$  составляет 2.2 в случае льдов, и 1.7 в случае гидратов. В низкоэнергетическом пределе лед I<sub>h</sub> характеризуются значением  $\epsilon_1(\omega)$  равным 1.47, для льда I<sub>II</sub> это значение составляет 1.61, для гидратов sI и sH — 1.29. В высокоэнергетическом пределе диэлектрическая функция  $\epsilon'_{ik}(\omega)$  стремится к единице. Диэлектрическая функция  $\epsilon''_{ik}(\omega)$ , которая характеризует потери энергии электромагнитного излучения в среде, для льдов и гидратов отлична от нуля лишь в энергетическом диапазоне  $4 \div 20$  eV и состоит из множества перекрывающихся пиков. Пики функции  $\epsilon''_{ik}(\omega)$  соответствуют переходам между 2p-электронами кислорода и 1s-электронами водорода молекул воды кристаллической решетки [17]. Максимальная интенсивность функции  $\epsilon''_{ik}(\omega)$  в случае



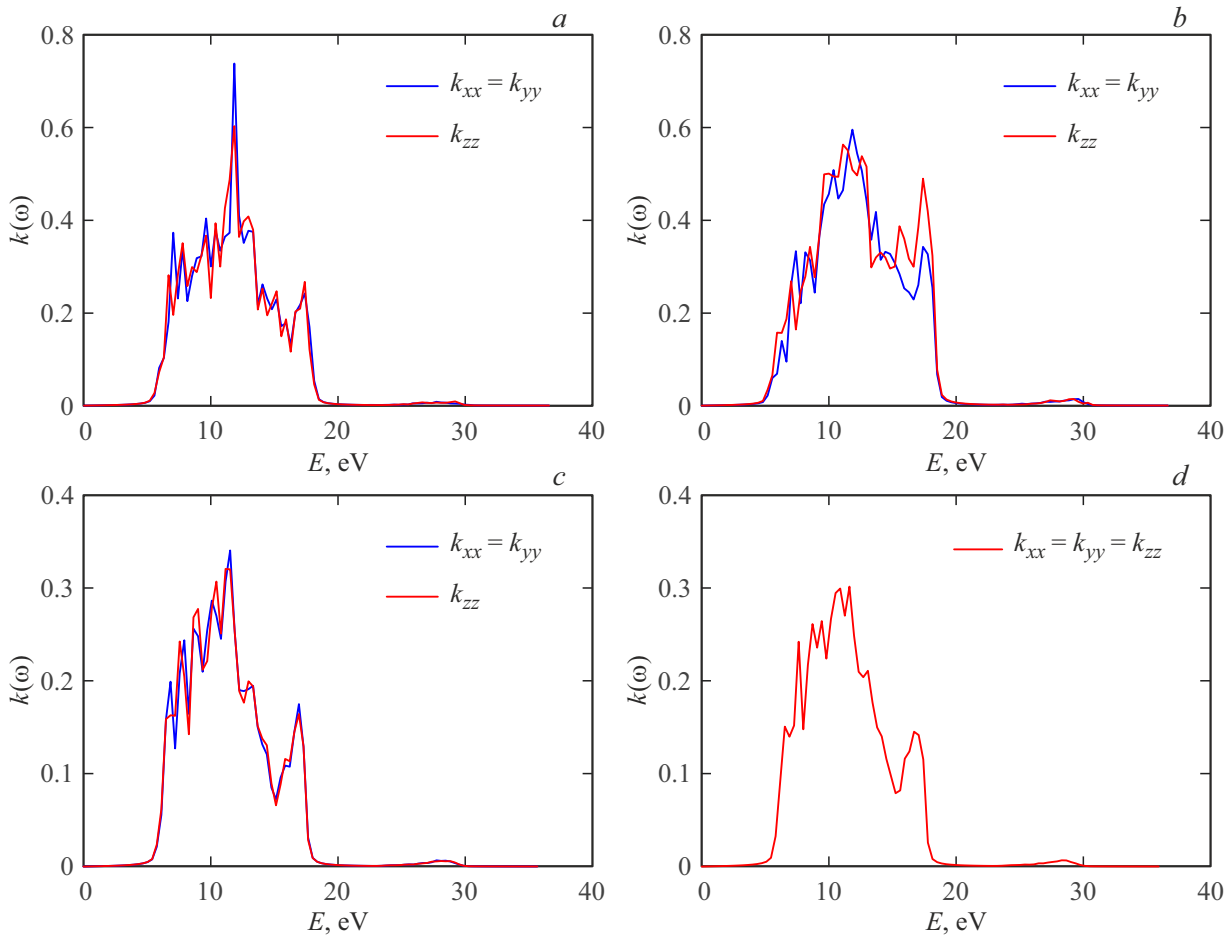


Рис. 6. Мнимые части показателя преломления для льдов  $I_h$  (a) и  $I_{II}$  (b), гидратов sH (c) и sI (d).

льдов  $I_{II}$  и  $I_h$  равна 1.4 и 1.5, а в случае гидратов sI и sH составляет 0.64 и 0.68 соответственно.

## 5. Оптические функции

Диэлектрические функции  $\epsilon'_{ik}(\omega)$  и  $\epsilon''_{ik}(\omega)$  позволяют рассчитать множество важных оптических характеристик среды. С использованием формул (3) и (4) [30] для льдов  $I_h$ ,  $I_{II}$  и гидратов sI, sH, были получены частотнозависимые функции: отражение  $R(\omega)$  (см. рис. 3), поглощение  $a(\omega)$  (рис. 4), действительная часть показателя преломления  $n(\omega)$  (рис. 5), мнимая часть показателя преломления  $k(\omega)$  (рис. 6) и функция потерь  $L(\omega)$  (см. рис. 7). Формулы приведены в системе единиц, в которой  $c = 1$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (3)$$

$$a(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} - \epsilon'(\omega) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} + \epsilon'(\omega) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} - \epsilon'(\omega) \right]^{1/2}, \quad (6)$$

$$L(\omega) = \epsilon''(\omega) / [\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)]. \quad (7)$$

Функции отражения  $R(\omega)$  на рис. 3 демонстрируют, что свет, отраженный от льдов и гидратов, преимущественно распределяется в ультрафиолетовой области  $5 \div 20$  eV. Такой характер распределения справедлив и для других оптических свойств. Пики поглощения функции  $a(\omega)$  на уровнях  $11.5 \div 11.8$  eV отражают переход  $2p$ -электронов воды. Показатели преломления  $n(\omega)$  и  $k(\omega)$  достаточно хорошо повторяют спектры  $\epsilon_1(\omega)$  и  $\epsilon_2(\omega)$ . Полученные в настоящей работе диэлектрические и оптические функции для незаполненных клатратных решеток sI и sH были сопоставлены с некоторыми результатами работы [17] (рис. 8), в которой авторы методом первопринципного моделирования рассчитали спектры гидрата sI с полным и частичным заполнением молекулами метана.

Как продемонстрировано на рис. 8, спектры незаполненных решеток sI и sH имеют качественные и количественные отличия от спектров гидрата sI с включением метана в молекулярные полости [17]. При этом наблюдается идентичность оптических функций незаполненных

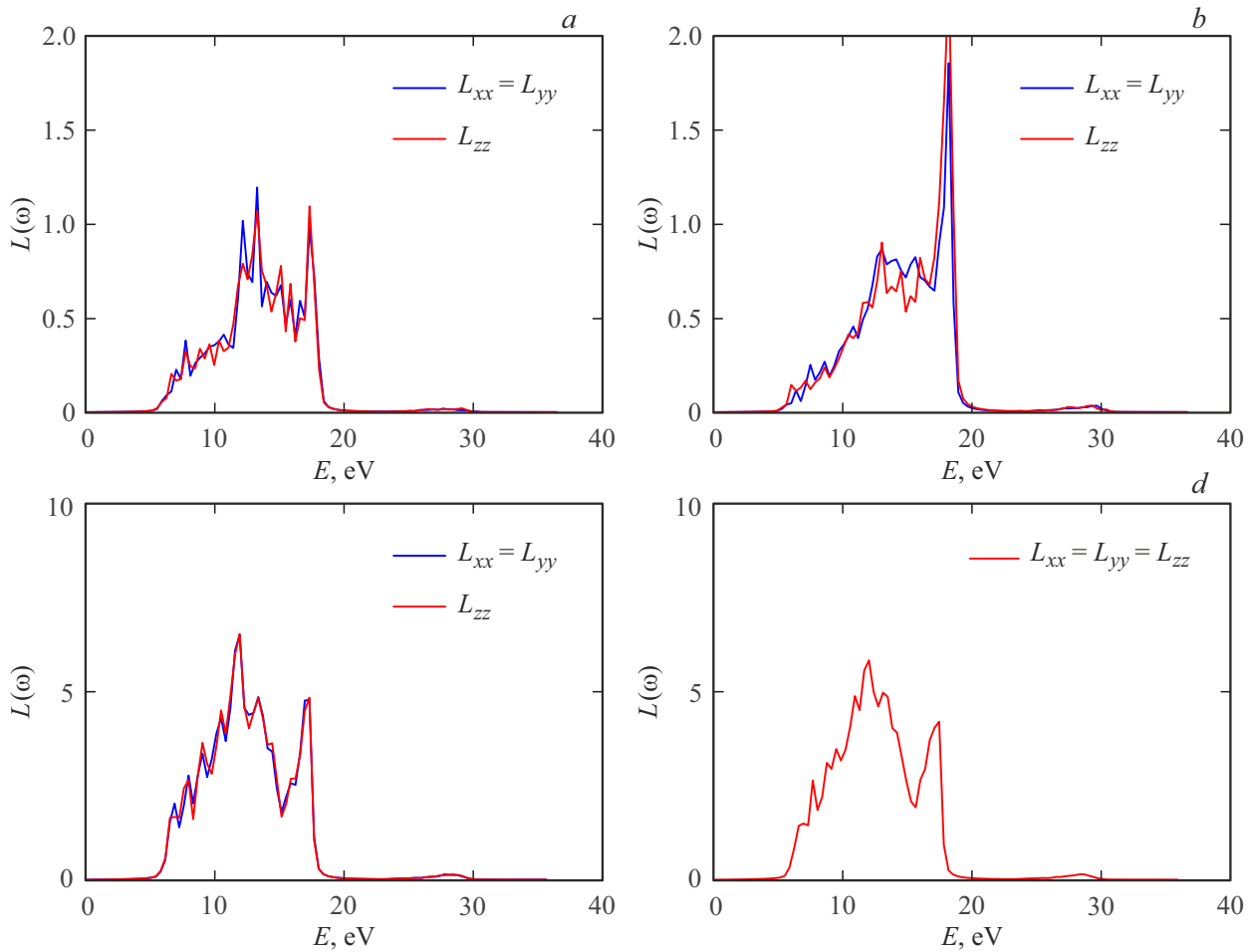


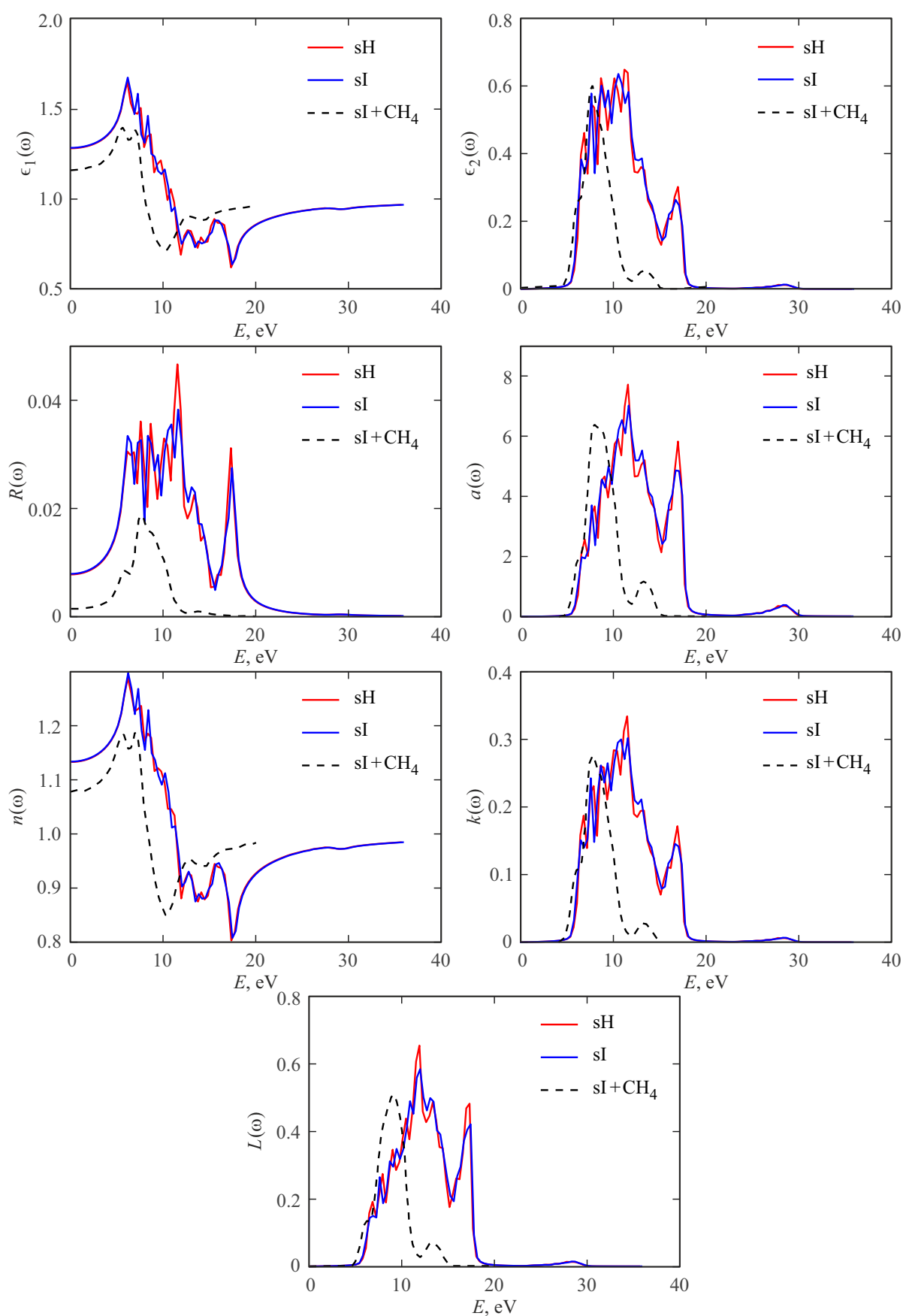
Рис. 7. Функции потерь для льдов  $I_h$  (a) и  $I_{II}$  (b), гидратов sH (c) и sI (d).

гидратов sI и sH. Для гидрата метана и незаполненных гидратов в спектрах  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$ ,  $R(\omega)$ ,  $a(\omega)$ ,  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$  и  $L(\omega)$  наблюдается совпадение левых границ распределений. Оптические спектры водных каркасов sI и sH являются более протяженными в направлении высоких энергий. Смещение крайних правых экстремумов для всех спектров составило  $\approx 3.5$  eV. Подобные изменения в форме спектров могут быть связаны со структурной деформацией клатратных полостей гидрата при включении молекул газа, и изменением электронной структуры кристалла гидрата. Стоит обратить внимание на спектры отражения — по сравнению с гидратом метана sI, для незаполненного гидрата sI интенсивность главного пика функции  $R(\omega)$  увеличивается, а также появляется дополнительный пик отражения при энергии 17.3 eV, который не наблюдается в результатах для гидрата метана sI. Предположительно, наличие данного пика при 17.3 eV для пустого каркаса sI связано с переходами  $2p$ -электронов воды незаполненных молекулярных полостей. Наличие гостевых молекул метана влияет на электронную структуру полости [7] и препятствует данному переходу. Для остальных спектров  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$ ,

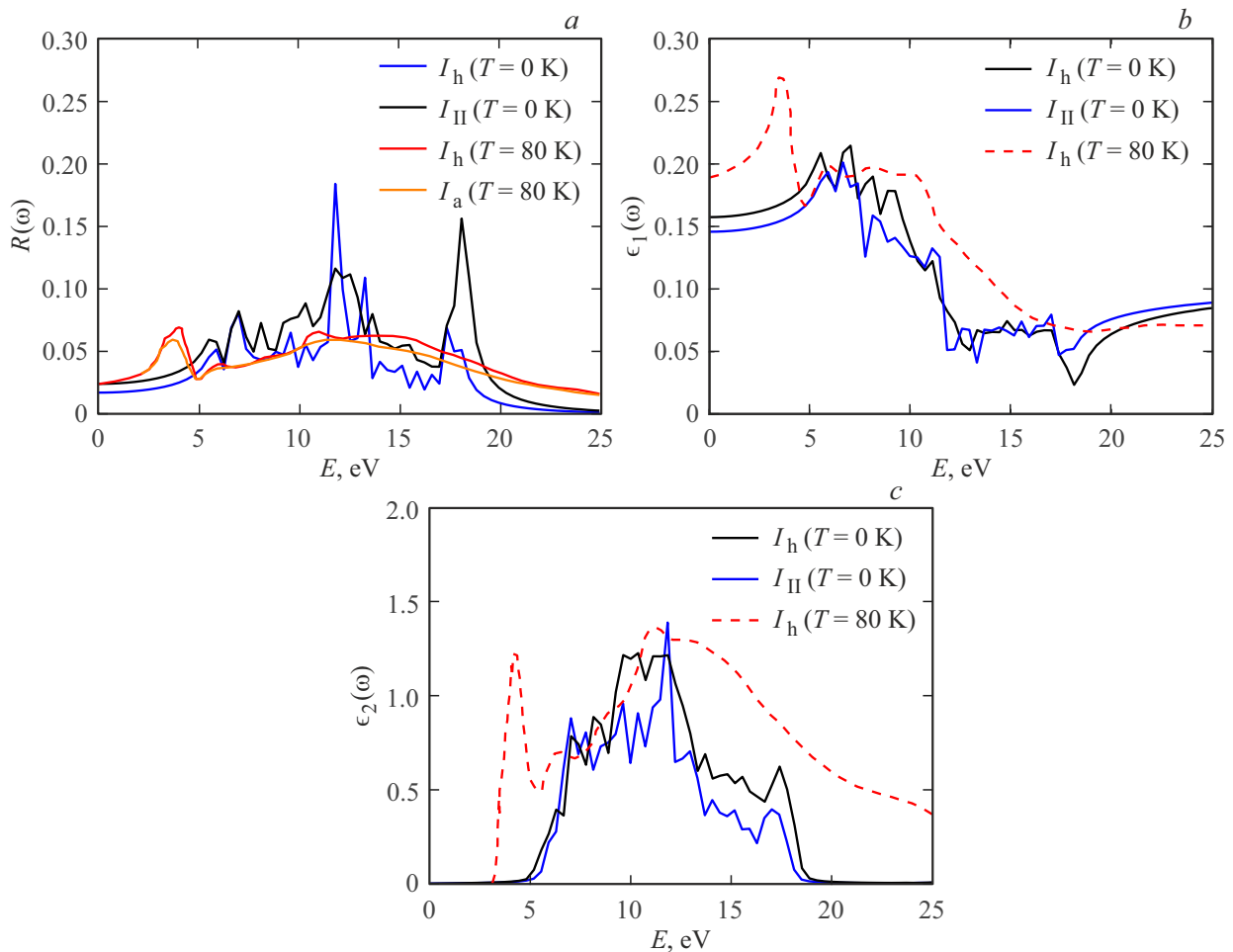
$a(\omega)$ ,  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$  и  $L(\omega)$  наблюдается незначительное уменьшение интенсивности при наличии молекулы  $\text{CH}_4$ .

Рассчитанные спектры отражения и диэлектрические функции льдов  $I_h$  и  $I_{II}$  были сопоставлены с данными, полученными в работе [21] (см. рис. 9). В представленном исследовании под воздействием синхротронного излучения измерены спектры отражения  $R(\omega)$  от кристаллизованных в вакууме поверхностей гексагонального и аморфного льдов. Затем, с использованием соотношений Крамера–Кронинга [31] получены диэлектрические функции  $\epsilon_1(\omega)$  и  $\epsilon_2(\omega)$ . Данные спектроскопии получены для систем, находящихся при  $T = 80$  K, в то время как квантовомеханические расчеты проведены для основного состояния системы при  $T = 0$  K. Кроме того, экспериментальные образцы могут содержать дефекты и примеси. Несмотря на это, получено хорошее качественное и количественное согласие в экспериментальных и расчетных спектрах, в частности, для диэлектрической функции  $\epsilon_2(\omega)$ . Первые максимумы в спектрах  $R(\omega)$  экспериментальных образцов расположены на уровне 3.7 eV, в расчетных спектрах данные пики менее выражены и характеризуются энергией 5.6 eV. В экспериментальных спектрах  $\epsilon_1(\omega)$  и  $\epsilon_2(\omega)$  гексагонального





**Рис. 8.** Оптические функции  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$ ,  $R(\omega)$ ,  $a(\omega)$ ,  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$  и  $L(\omega)$  для незаполненных гидратов sI и sH типа и для газогидратов sI с содержанием метана.



**Рис. 9.** Сравнение экспериментальных и расчетных диэлектрических и оптических спектров для льдов Ih, III и аморфного льда. Функции отражения  $R(\omega)$  (a), диэлектрические функции  $\epsilon_1(\omega)$  (b) и  $\epsilon_2(\omega)$  (c).

льда первые максимумы находятся на уровнях 3.7 и 4.2 eV и являются более выраженными, по сравнению расчетными данными, в которых соответствующие пики характеризуются энергиями 5.6 и 7.0 eV.

## 6. Заключение

В результате численных квантовомеханических расчетов для льдов  $I_h$ ,  $I_{III}$  и решеток гидратов sI, sH были получены статические диэлектрические тензоры  $\epsilon_{ik}$  (табл. 2), которые имеют диагональный вид. Показано, что в отношении диэлектрических и оптических свойств кристаллы  $I_h$ ,  $I_{III}$ , sH являются одноосными, главная оптическая ось совпадает с вектором с элементарной ячейки (см. рис. 1), а кристалл sI является кубическим и изотропным. Были рассчитаны комплексные компоненты частотно-зависимой диэлектрической функции  $\epsilon_{ik}(\omega)$  в диапазоне энергий  $E \in [0; 40]$  eV (см. рис. 2), получено хорошее согласие с известными расчетными данными [17]. На основе диэлектрических функций были рассчитаны оптические характеристики

исследуемых кристаллов: отражение  $R(\omega)$ , поглощение  $a(\omega)$ , показатели преломления  $n(\omega)$  и  $k(\omega)$ , а также функция потерь  $L(\omega)$  (см. рис. 3–7). Функции отражения  $R(\omega)$  демонстрируют, что свет, отраженный от льдов и гидратов, преимущественно распределяется в ближней ультрафиолетовой области 5 ÷ 20 eV. Для решеток sI и sH найдено хорошее согласие с оптическими спектрами гидрата метана sI [17], а также обнаружен дополнительный пик отражения при энергии 17.3 eV, который отсутствует в спектре заполненного метаном гидрата (см. рис. 8). Предположительно, наличие пика при 17.3 eV связано с переходами  $2p$ -электронов воды незаполненных молекулярных полостей. Наличие гостевых молекул метана влияет на электронную структуру полости и препятствует данному переходу. Рассчитанные спектры отражения  $R(\omega)$  и функции  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$  льдов были соотнесены с экспериментальными данными для гексагонального и аморфного льдов (см. рис. 9). Результаты квантовомеханического моделирования демонстрируют качественное и количественное согласие с экспериментальными данными по спектроскопии [21]. Полученные в работе оптические характеристики полиморфных фаз

воды I<sub>h</sub>, I<sub>ц</sub>, sI, sH имеют важную фундаментальную и практическую значимость, как для современной науки, так и для энергетической отрасли. Так, результаты настоящего исследования могут способствовать развитию технологий обнаружения и анализа газогидратных месторождений.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору д.ф.-м.н. А.В. Мокшину за полезные обсуждения и ценные замечания.

### Финансирование работы

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

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M. Cogoni, B. D'Aguzzo, L.N. Kuleshova, D.W.M. Hofmann. *J. Chem. Phys.* **134**, 20, 204506 (2011).
- [2] E.D. Sloan, C.A. Koh. *Clathrate hydrates of natural gases*. CRC Press (2007).
- [3] J.D. Bernal, R.H. Fowler. *J. Chem. Phys.* **1**, 515, 420 (1933).
- [4] A.D. Fortes, I.G. Wood, J.P. Brodholt, L. Vocablo. *J. Chem. Phys.* **119**, 8, 4567 (2003).
- [5] Р.К. Жданов, В.Р. Белослудов, Ю.Ю. Божко, О.С. Субботин, К.В. Гец. *Письма в ЖЭТФ* **108**, 12, 821 (2018).
- [6] R.M. Khusnutdinoff. *Colloid J.* **75**, 6, 726 (2013).
- [7] М.Б. Юнусов, Р.М. Хуснутдинов. *Уч. зап. физ. фак-та Моск. ун-та* **4**, 2240702 (2022).
- [8] J.H. Van-der Waals. *Trans. Faraday Soc.* **52**, 184 (1956).
- [9] Ф.А. Кузнецов, В.А. Истомина, Т.В. Родионова. *Рос. хим. журн.* **47**, 3, 5 (2003).
- [10] F. Su, C.L. Bray, B.O. Carter, G. Overend, C. Cropper, J.A. Iggo, A.I. Cooper. *Adv. Mater.* **21**, 23, 2382 (2009).
- [11] F. Takeuchi, M. Hiratsuka, R. Ohmura, S. Alavi, A.K. Sum, K. Yasuoka. *J. Chem. Phys.* **138**, 12, 124504 (2013).
- [12] А.Ю. Монаков, Ю.А. Дядин. *Рос. хим. журн.* **47**, 3, 28 (2003).
- [13] М.Б. Юнусов, Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин. *ФТТ* **63**, 2, 308 (2021).
- [14] M.B. Yunusov, R.M. Khusnutdinoff. *J. Phys. Conf. Ser.* **2270**, 1, 012052 (2022).
- [15] J.E. Jing, K. Chen, M. Deng, Q.X. Zhao, X.H. Luo, G.H. Tu, M. Wang. *J. Asian Earth Sci.* **171**, 201 (2019).
- [16] J.F. Wright, F.M. Nixon, S.R. Dallimore. *4th Int. Conf. Gas Hydrates* (2002).
- [17] Z. Wang, L. Yang, R. Deng, Z. Yang. *arXiv:1902.10914* (2019).
- [18] K. Takeya, M. Tonouchi, K. Ohgaki. *6th Int. Conf. Hydrates* (2008).
- [19] K. Takeya, C. Zhang, I. Kawayama, H. Murakami, P.U. Jepsen, J. Chen, M. Tonouchi. *Appl. Phys. Express* **2**, 12, 122303 (2009).
- [20] S. Takeya, J.A. Ripmeester. *7th Int. Conf. Gas Hydrates* (2011).
- [21] K. Kobayashi. *J. Phys. Chem.* **87**, 21, 4317 (1983).
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [23] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, 4A, 1133 (1965).
- [24] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev.* **54**, 16, 11169 (1996).
- [25] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev.* **59**, 3, 1758 (1999).
- [26] J.P. Perdew. *Electronic Structures of Solids'91*. Akademie Verlag (1991).
- [27] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [28] P. Pulay. *Chem. Phys. Lett.* **73**, 2, 393 (1980).
- [29] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред*. Физматлит, М. (2005).
- [30] L. Sun, X. Zhao, Y. Li, P. Li, H. Sun, X. Cheng, W. Fan. *J. Appl. Phys.* **108**, 9, 093519 (2010).
- [31] P.Y. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer (1996).

Редактор Т.Н. Василевская