

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ МЕТАНА: РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

М.Б. Юнусов*, Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
18 ул. Кремлевская, Казань, 420008 Россия
*E-mail: mukhammadbek@mail.ru

ELECTRONIC AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF METHANE HYDRATES: FIRST PRINCIPLES SIMULATIONS RESULTS

M.B. Yunusov, R.M. Khusnutdinov**, A.V. Mokshin

Kazan Federal University,
18 Kremlevskaya Str., Kazan, 420008 Russia
**E-mail: khrm@mail.ru

В настоящей работе представлены результаты первопринципного молекулярно-динамического исследования электронных и теплофизических свойств гидрата метана с кубической структурой КС-I. Найдено хорошее согласие результатов моделирования для плотности и теплоемкости при постоянном объеме с экспериментальными данными. На основе анализа плотности электронных состояний определены температурные зависимости электронных свойств гидрата метана: уровень энергии Ферми, ширина и границы запрещенной зоны и другие.

This work presents the results of *ab-initio* molecular dynamics study of the electronic and thermophysical properties of methane hydrate with a cubic sI-structure. Good agreement of the simulation results for density and heat capacity at constant volume with the experimental data is found. The temperature dependences of the electronic properties for the methane hydrate: the Fermi energy level, the width and the boundaries of the band gap, and others are determined on the basis of the analysis of the density of electronic states.

Введение.

Природные гидраты являются одной из форм существования газа в недрах Земли и перспективным источником углеводородного газа. Гидраты природных газов или газовые гидраты – это нестехиометрические соединения включения, в которых молекулы газа («молекулы-гости») заключены в полостях трехмерной решетки из молекул воды («каркас хозяина»). Стабилизация водных клатратных каркасов, которые являются менее термодинамически устойчивыми, чем лед или жидкая вода при тех же условиях, обеспечивается за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий «гость-хозяин» [1]. Структурные типы наиболее часто встречающихся газовых гидратов являются кубические структуры I и II, а также гексагональная структура III, обозначаемые как КС-I, КС-II и ГС-III, соответственно [1]. Гидрат метана преимущественно кристаллизуется в кубическую структуру, известную как тип КС-I, в которой как большие (с диаметром ~5.86 Å), так и малые (с диаметром ~5.10 Å) молекулярные полости могут улавливать небольшую молекулу метана (с диаметром ~4.36 Å) [2,3]. Такая система обычно образуется, когда метан и вода вступают в контакт при температуре окружающей среды (чуть ниже 300 К) и умеренном давлении (обычно более 0.6 МПа) [4]. В последнее время, структурные особенности и теплофизические свойства газовых гидратов вызывает широкий интерес у исследователей. Во-первых, это обусловлено возможностью использования клатратов природного газа в качестве нового источника

углеводородного топлива. Так, по оценкам специалистов, запасы газа в гидратах составляют около $2 \cdot 10^{16}$ м³, что на порядки превосходит запасы обычного природного газа. Во-вторых, в газовой отрасли остро стоит проблема гидратообразования в стволах скважин и газопроводах. Природных газ в трубах отлагается на стенках в виде гидратов, что снижает эффективность её добычи.

Цель настоящей работы заключается в исследовании из первых принципов электронных и теплофизических свойств газовых гидратов с кубической структурой КС-I.

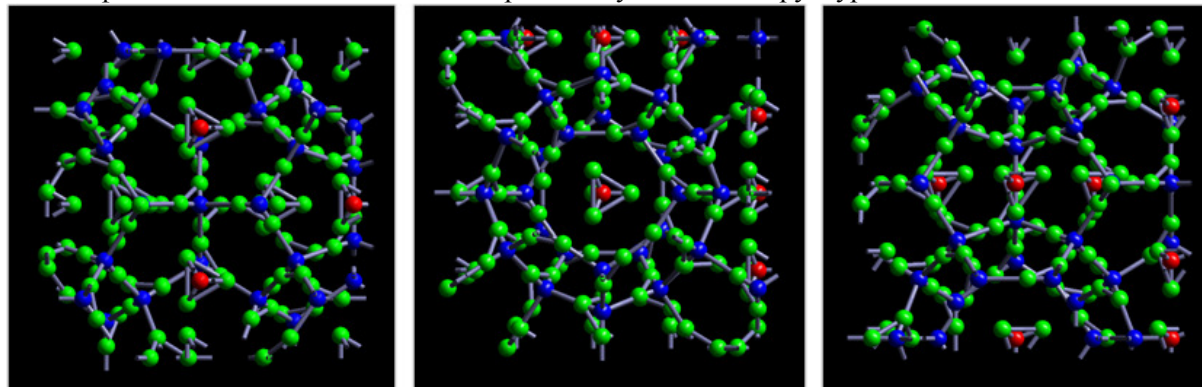


Рис. 1 - Ячейка гидрата метана со структурой КС-I в трех проекциях: красным, синим и зеленым цветами отмечены атомы углерода, кислорода и водорода, соответственно

Детали моделирования.

Крупномасштабные молекулярно-динамические исследования из первых принципов гидрата метана с кубической структурой КС-I были выполнены в программном комплексе VASP [5,6]. На основе результатов рентгеноструктурного анализа Штакельберга и Мюллера [7], Полинга и Марша [8], а также алгоритма оптимизации положений атомов водорода с помощью правил Бернала-Фаулера, и с учетом равенства нулю полного дипольного момента была получена кристаллическая структура клатратного гидрата КС-I. Гидрат метана получен путем внедрения в свободные полости ячейки молекул CH_4 . Моделируемая система имела размер $12 \times 12 \times 12$ Å, которая включала 8 молекул метана и состояла из 178 ионов. На рис.1 представлена ячейка гидрата метана со структурой КС-I в трех проекциях. Моделирование выполнялось в изотермически-изохорическом (NVT)-ансамбле для температурной области $T = [200; 300]$ К с шагом по температуре $\Delta T = 20$ К. Для установления состояния термодинамического равновесия был применен термостат Нозе-Гувера. Во избежание нежелательных поверхностных явлений и эффекта конечномерной системы, на моделируемую систему 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 [5,6].

Результаты и выводы.

Для проверки результатов моделирования выполнялся расчет плотности кристаллического гидрата метана. Полученное значение плотности для исследуемой системы составило $\rho = 918.4$ кг/м³, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными $\rho = 910$ кг/м³ [9]. Моделированием молекулярной динамики была рассчитана температурная зависимость полной энергии системы для диапазона $T = [200; 300]$ К, которая аппроксимировалась линейной зависимостью вида:

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

Средняя теплоемкость при постоянном объеме рассчитывалась по формуле:

$$C_v = \frac{dQ}{dT} = \frac{dE + pdV - \mu dN}{dT} = \frac{dE}{dT}. \quad (2)$$

Полученное значение составило 2362.5 Дж/(кг·К), что хорошо согласуется с экспериментальными данными для гидрата метана 2160 ± 100 Дж/(кг·К) [10] и 2306 Дж/(кг·К)

[11]. Для исследуемой системы была рассчитана плотность электронных состояний для диапазона $T=[200; 300]$ К с шагом по температуре $\Delta T=20$ К. Плотность электронных состояний и энергетические зоны для газового гидрата с кубической структурой КС-I при $T=200$ К представлена на рис. 2.

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_{Gmax}) и нижней границы зоны проводимости (E_{Gmin}). Положение уровня Ферми определялось как [12]:

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

где m_p и m_n есть эффективная масса дырок и электронов. Вследствие малости второго слагаемого, при расчете положений энергии уровня Ферми данный вклад не учитывался. Полученные значения для ширины ΔE_G и границ запрещенной зоны (E_{Gmax} , E_{Gmin}), а также энергии уровня Ферми E_F для гидрата метана с кубической структурой КС-I представлены в табл. 1.

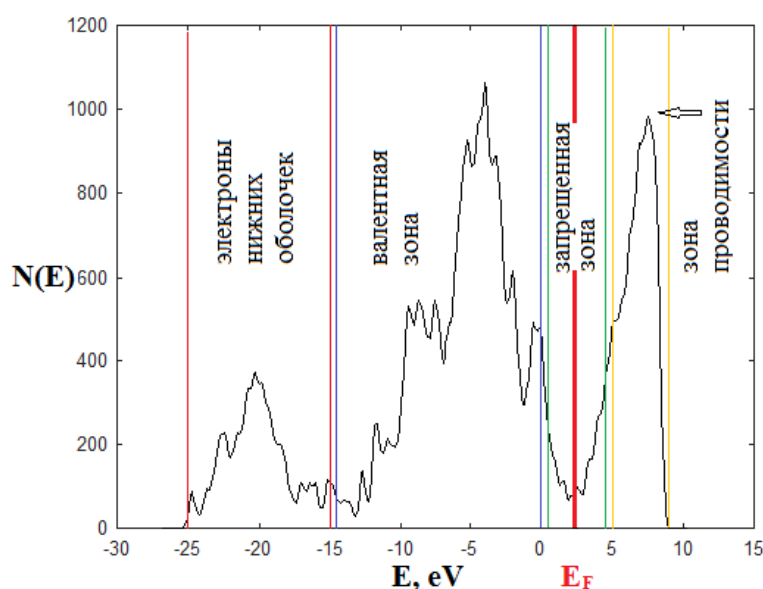


Рис. 2 - Плотность электронных состояний и энергетические зоны для газового гидрата с кубической структурой КС-I при $T=200$ К

Таблица 1:

Температурные зависимости ширины ΔE_G и границ запрещенной зоны (E_{Gmax} , E_{Gmin}), а также энергии Ферми E_F гидрата метана с кубической структурой КС-I.

T, К	E_{Gmax} , eV	E_{Gmin} , eV	E_F , eV	ΔE_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

Как видно из таблицы, значение энергии уровня Ферми с высокой точностью находится посередине запрещенной зоны. Для исследуемой системы обнаружено повышение энергии верхней и нижней границы запрещенной зоны с ростом температуры. В диапазоне температур $200 \div 300$ К проведена линейная аппроксимация значений энергии. При повышении

температуры нижняя граница зоны проводимости поднимается со средней скоростью $dE_{Gmax}/dT = 0.0053$ эВ/К. Верхняя граница валентной зоны поднимается со средней скоростью $dE_{Gmin}/dT = 0.0035$ эВ/К. При этом энергия Ферми повышается со скоростью $dE_F/dT = 0.0044$ эВ/К. Разница в скорости роста границ запрещенной зоны приводит к изменению ее ширины. Средняя скорость ее расширения составила $dE_G/dT = 0.0018$ эВ/К.

Таким образом, в данной 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 [9-11]. На основе анализа плотности электронных состояний определены температурные зависимости электронных свойств гидрата метана: уровень энергии Ферми, ширина и границы запрещенной зоны и другие. Установлено, что, с увеличением температуры, наблюдаются повышения нижней границы зоны проводимости со средней скоростью $dE_{Gmax}/dT = 0.0053$ эВ/К, верхней границы валентной зоны со средней скоростью $dE_{Gmin}/dT = 0.0035$ эВ/К. В то же время, скорость повышения уровня энергии Ферми составила $dE_F/dT = 0.0044$ эВ/К.

Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительном кластере Казанского федерального университета. Работа поддержана грантом РФФИ (№ 18-02-00407-а).

Список использованных источников:

1. E.D. Sloan, C.A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd rev. ed. (CRC Press, Taylor & Francis USA, 2007).
2. I.-M. Chou, A. Sharma, R.C. Burruss et al, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A **97**, 13484-7 (2000).
3. M. Ota, K. Morohashi, Y. Abe et al, Energy Convers. Manag. **46**, 1680-91 (2005).
4. M.E. Casco, J. Silvestre-Albero, A.J. Ramirez-Cuesta et al, Nat. Commun. **6**, 6432 (2015).
5. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
6. G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
7. M. Stackelberg, H.R. Müller, Z. Elektrochem. **58**, 25 (1954).
8. L. Pauling, R.E. Marsh, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **38**, 112 (1952).
9. Ю.Ф. Макогон, Геология и полезные ископаемые Мирового океана. №2, 5 (2010).
10. W.F. Waite, L.A. Stern, S.H. Kirby, W.J. Winters, D.H. Mason, Geophys. J. Int. **169**, 767 (2007).
11. В.И. Истомин, В.С. Якушев, *Газовые гидраты в природных условиях* (М.: «Недра», 1992).
12. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела (в двух томах)* (М.: Мир, 1979).