

УДК 538.915

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОГИДРАТОВ И ЛЬДОВ: РЕЗУЛЬТАТЫ *ab initio* МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2023 г. М. Б. Юнусов^{1, *}, Р. М. Хуснутдинов^{1, 2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Удмуртский федеральный научный центр Уральского отделения Российской академии наук”, Ижевск, Россия

*E-mail: mukhammadbek@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Для решеток газовых гидратов со структурой sI и sH, а также для льдов I_h и I_{II} проведены расчеты диэлектрических тензоров $\epsilon_{jk}(\omega)$, оптических спектров поглощения $R(\omega)$ и отражения $a(\omega)$, а также плотности электронных состояний $N(E)$. Рассмотрена зависимость диэлектрической проницаемости от типа гостевых молекул в гидрате sI.

DOI: 10.31857/S0367676523702745, EDN: GEYSCG

ВВЕДЕНИЕ

Гидраты — комплексные кристаллические соединения, в водной решетке которых при нуклеации заключаются молекулы низкомолекулярных газов, таких как H₂, N₂, Ar, Kr, Xe, CO₂, H₂S, CH₄, C₂H₆ и т.д. [1]. Формируясь в недрах природных зон, где имеются оптимальные термобарические условия (океанические прибрежные зоны, зоны вечной мерзлоты), гидраты, как правило, образуют кубические структуры sI, sH или гексагональную структуру sH [2]. Гидрат sI (рис. 1а) является наиболее распространенным в природе и представляет наибольший интерес для науки и промышленности, поскольку данный тип гидрата образуется на основе важных для энергетической отрасли углеводородных газов (метан, этан) [3, 4]. Решетка гидрата sI имеет молекулярные полости D-типа и T-типа, и не обладает фиксированным порядком в расположении протонов. D-полость описывается геометрической формулой 5^{12} (образована 12-ю пятиугольниками), содержит 20 молекул H₂O и имеет характерный диаметр $d \approx 5$ Å. T-полость описывается геометрической формулой $5^{12}6^2$, содержит 24 молекулы H₂O и имеет характерный диаметр $d \approx 6$ Å. Гидрат sH (рис. 1б) образуется при наличии двух типов гидратообразующих газов, например CH₄ и C₅H₁₀. Молекулы с меньшим радиусом заполняют малые D- и D'-полости, а крупные молекулы заполняют большие E-полости. D'-полость описывается геометрической формулой $4^35^66^3$, содержит 20 молекул H₂O и имеет характерный диаметр $d \approx 5$ Å. E-полость описывается геометрической формулой $5^{12}6^8$, со-

держит 36 молекул H₂O и имеет характерный диаметр $d \approx 9$ Å. Гидраты относятся к клатратным системам — кристаллам, в решетке которых имеются вакантные полости, способные включать различные молекулы. Перспективы применения клатратных систем, в частности гидратов, подогревают интерес со стороны науки и промышленности. Гидраты широко используются в технологиях фильтрации воды и в качестве резервуаров для хранения газов [5]. Кроме того, большие запасы метана в газогидратных месторождениях в недрах Земли, по некоторым оценкам достигающие 10^{18} м³, могут стать главными источниками углеводородного топлива [3]. Механические, тепловые, оптические и электронные характеристики газовых гидратов и льдов практически идентичны, однако, гидраты, в отличие от льдов, являются нестехиометрическими комплексными соединениями, включающими различные газы в своих кристаллических полостях.

Гексагональный лед I_h — это наиболее распространенная в природе твердая фаза воды. Молекулы воды в льде I_h выстраиваются в гексагональную решетку, похожую на пчелиные соты (рис. 1в), в узлах решетки располагаются атомы кислорода, а, ребра образованы водородными связями между ними. Расположение атомов водорода в кристаллических решетках гидратов подчиняется правилу льда Бернала—Фаулера [6]. Лед I_h является протоннеупорядоченной структурой, что означает, что существует множество равных по потенциальной энергии конфигураций решетки, отличных по распределению ядер

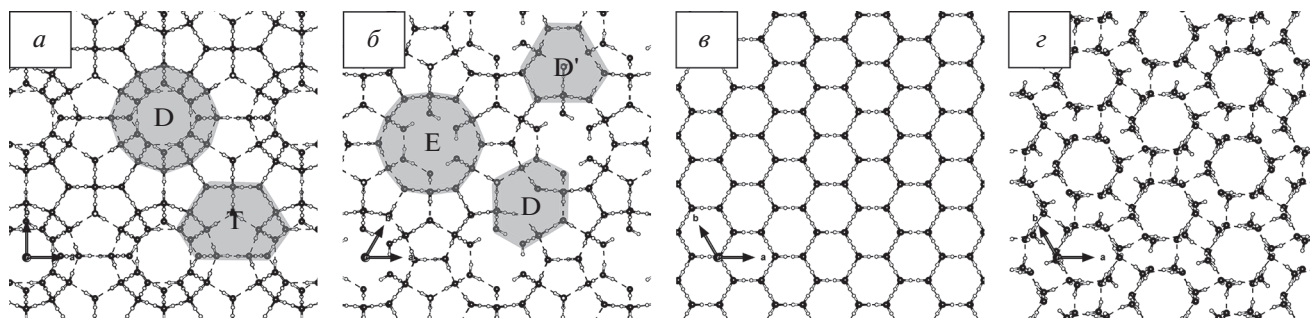


Рис. 1. Кристаллические решетки гидрата sI (а), гидрата sH (б), льда I_h (в), льда I_{II} (г). В узлах решетки находятся атомы кислорода, ребра образованы и водородными O—H связями.

атомов водорода, и каждая из этих конфигураций подчиняется правилу Бернала—Фаулера. В условиях повышенного давления, $p \in [0.2; 0.5]$ ГПа, которое реализуется в недрах Земли, гексагональный лед переходит в фазу льда I_{II} (рис. 1г) [7]. Лед I_{II} обладает протонным упорядочением и имеет кристаллическую структуру в виде параллельно расположенных гексагональных каналов, которые способны включать гостевые молекулы размером до 3.5 Å (гелий, водород) [8], тем самым проявляя свойства клатратных соединений.

Достаточно много работ экспериментального и теоретического плана посвящено исследованию теплофизических и механических свойств, структурных особенностей, процессов нуклеации и диссоциации льдов и газовых гидратов [1–12]. Важное теоретическое и практическое значение имеет изучение электронных свойств [13, 14], диэлектрических тензоров и оптических спектров [15–24] кристаллических решеток льдов и гидратов, которые из-за технических ограничений остаются недостаточно изученными. Знания об диэлектрических и оптических свойствах клатратных соединений поспособствуют совершенствованию электромагнитных методов разведки и анализа месторождений газогидратов. На сегодняшний день существует метод электромагнитной съемки с контролируемым источником (MCSEM), с помощью которого можно получить данные по электросопротивлению пласта породы глубиной до 4 км и судить о наличии в нем отложений газовых гидратов [16]. Так же, активно применяется метод “Time-Domain Reflectometry, TDR”, с помощью которого можно получить данные по объемным диэлектрическим характеристикам образца и оценить концентрацию газового гидрата в нем [17]. По этой причине, практической значимостью обладают сведения об диэлектрических и оптических характеристиках льдов, которые позволяют отличать потенциальные газогидратные отложения от массива льдов, не содержащих газа.

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Первопринципные расчеты были выполнены для следующих систем: решетки льдов I_h и I_{II} , решетки гидратов sI и sH, решетки гидрата sI с содержанием газов Xe, H_2S , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 . Был принят во внимание характер заполнения полостей различными газами: небольшие молекулы Xe, H_2S , CH_4 способны включаться как в малые D-полости, так и большие T-полости, в то время как молекулы CO_2 , C_2H_6 и C_3H_8 способны заполнить лишь T-полости. Кристаллические решетки исследуемых в данной работе систем представлены на рис. 1.

Диэлектрические и оптические характеристики были рассчитаны методом первопринципного моделирования с использованием теории функционала плотности [25, 26]. Реализация данного метода возможна благодаря переходу от волновых функций к электронной плотности (1) и дальнейшему решению системы уравнений Кон—Шэма (2) с учетом эффективного одноэлектронного самосогласованного потенциала (3), который представляет собой сумму внешнего потенциала, кулоновского потенциала и производной от обменно-корреляционной энергии.

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\varphi_{i\sigma}(r)|^2, \quad (1)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right)\varphi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}(r), \quad (2)$$

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_H(r) + V_{\text{XC}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{n(r')dr'}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n(r)]}{\delta n(r)}. \quad (3)$$

Моделирование производилось в специализированном пакете VASP [27, 28], в котором для описания ион-электронных взаимодействий реализован псевдопотенциальный подход. Принцип псевдопотенциалов заключается в замене быстро осциллирующих волновых функций электронов вблизи атомных ядер на более гладкие функции, с сохранением нормы волновой функции и потенциала ядер. Это позволяет значительно оптимизировать расчеты. В данной работе использован

Таблица 1. Статические диэлектрические тензоры льдов и гидратов. Оси z сонаправлены с векторами с элементарных ячеек на рис. 1

Система	ϵ_{xx}	ϵ_{xy}	ϵ_{xz}	Система	ϵ_{xx}	ϵ_{xy}	ϵ_{xz}
	ϵ_{yx}	ϵ_{yy}	ϵ_{yz}		ϵ_{yx}	ϵ_{yy}	ϵ_{yz}
	ϵ_{zx}	ϵ_{zy}	ϵ_{zz}		ϵ_{zx}	ϵ_{zy}	ϵ_{zz}
I_h	1.879	0.000	0.000	$sI + H_2S$	1.996	0.001	0.001
	0.000	1.879	0.000		0.001	1.971	0.000
	0.000	0.000	1.887		0.001	0.000	1.972
I_{II}	2.013	0.000	0.000	$sI + CO_2$	1.754	0.002	0.001
	0.000	2.013	0.000		0.002	1.752	0.001
	0.000	0.000	2.041		0.001	0.001	1.877
sH	1.610	−0.001	−0.001	$sI + CH_4$	1.855	0.001	0.001
	−0.001	1.608	−0.001		0.001	1.852	0.000
	−0.001	−0.001	1.620		0.001	0.000	1.852
sI	1.628	0.001	0.000	$sI + C_2H_6$	1.905	0.002	0.000
	0.001	1.625	0.000		0.002	1.903	0.001
	0.000	0.000	1.625		0.000	0.001	1.937
$sI + Xe$	2.005	0.001	0.001	$sI + C_3H_6$	2.010	0.002	0.001
	0.001	2.003	0.000		0.002	2.008	0.000
	0.001	0.000	2.003		0.001	0.000	1.964

псевдопотенциал PAW (метод спроецированных плоских волн) [29]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближения обобщенных градиентов (GGAPBE) [29, 30]. Минимизация энергии системы осуществлялась с помощью алгоритма RMM-DIIS [31]. Использовано разбиение k -пространства сеткой размером $2 \times 2 \times 2$, достигнута сходимость по энергии 10^{-4} эВ. На ячейки моделирования наложены периодические граничные условия.

Расчет статического диэлектрического тензора выполнялся в рамках теории возмущений функционала плотности с использованием функции “LEPSILON= .TRUE.” в пакете VASP. Для вычисления частотно-зависимой диэлектрической функции использовался запуск расчетов в VASP с использованием функции “LOPTICS= .TRUE.”. Тензор $\epsilon(\omega)$ вычисляется после достижения основного состояний электронной подсистемы на основе одночастичных волновых функций электронов. Мнимая часть тензора определяется суммированием по всем состояниям с использованием уравнения:

$$\epsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{v,c,k} 2W_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{ck+q\alpha} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck} | u_{vk+q\beta} \rangle^*, \quad (4)$$

где индекс k — номера k -точек в зоне Бриллюэна, W_k — вес k -точек, индексы c и v относятся к электронным состояниям зоны проводимости и валентной зоны, а u_{ck} — это периодическая часть орбитальной волновой функции в k -точке. Действительная часть частотно-зависимого диэлектрического тензора вычисляется на основе мнимой части с использованием соотношений Крамера—Кронига:

$$\epsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2^{\alpha\beta}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

Диэлектрический тензор $\epsilon_{ik}(\omega)$ характеризует распространение электромагнитного излучения различной частоты в объеме диэлектрика (6). Статический тензор диэлектрической проницаемости ϵ_{ik} представляет собой предельный случай ($\omega \rightarrow 0$) тензора $\epsilon_{ik}(\omega)$ и описывает поле в диэлектрике, помещенном в постоянное электрическое поле.

$$D_i = \epsilon_{ik}(\omega) E_k. \quad (6)$$

Для каждой кристаллической системы был рассчитан статический диэлектрический тензор ϵ_{ik} , который представлен в табл. 1. Кристаллические решетки льда I_h и гидрата sH обладают гексагональной симметрией, а кристаллическая решетка льда I_{II} — тригональной симметрией. Теоретически, решетки I_{II} , I_h и sH в плане диэлектрического тензора и оптических свойств должны являться одноосными системами [32]. Действительно, результаты расчета диэлектрической проницаемости (табл. 1) показывают, что для систем I_h , I_{II} и sH имеются выделенные оси ϵ_{zz} , которые совпадают с векторами c элементарных ячеек на рис. 1. Гидрата sI является кубическим и должен демонстрировать изотропию в отношении диэлектрических и оптических свойств, то есть диагональные компоненты диэлектрического тензора должны совпадать ($\epsilon_{zz} = \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$), что и было подтверждено расчетами. Для льда I_h значение диэлектрической константы составило $\epsilon \approx 1.88$, для

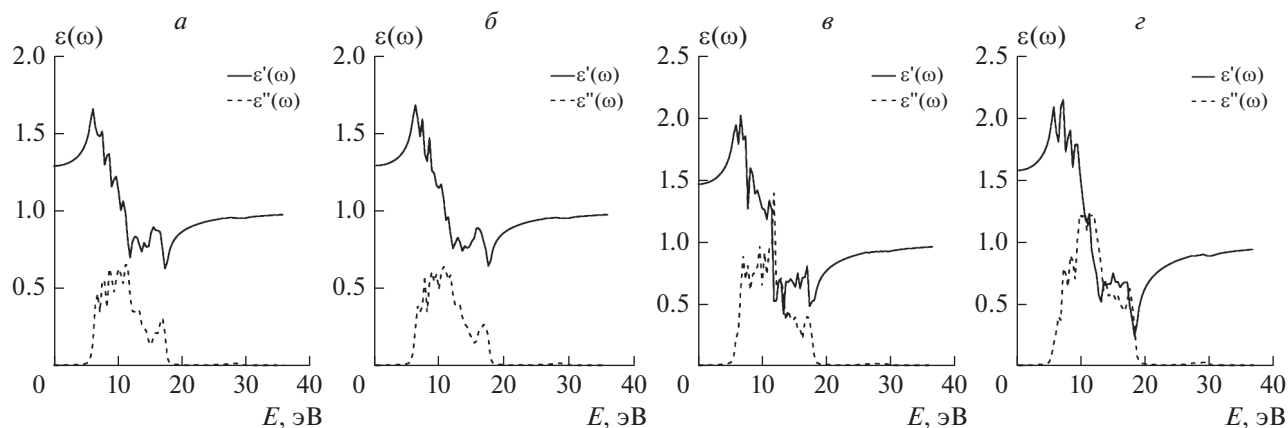


Рис. 2. Действительные $\epsilon'(\omega)$ и мнимые $\epsilon''(\omega)$ части диэлектрической функции для гидрата sH (а), гидрата sI (б), льда I_h (в), льда II (г).

льда I_{II} $\epsilon \approx 2.01$, для решетки гидрата sH $\epsilon \approx 1.61$, для решетки гидрата sI $\epsilon \approx 1.63$. В случае, когда решетка гидрата sI включает различные газы, наблюдается увеличение значений компонент диэлектрического тензора. Так, для гидрата Хе диэлектрическая проницаемость составила в среднем $\epsilon \approx 2.00$, для гидрата H_2S $\epsilon \approx 1.98$, для гидрата CH_4 $\epsilon \approx 1.85$, для гидрата C_2H_6 $\epsilon \approx 1.92$, для гидрата C_3H_8 $\epsilon \approx 1.98$, что выше значения для незаполненного каркаса sI $\epsilon \approx 1.63$. Таким образом, за счет вклада молекул газа в поляризуемость кристалла гидрата, происходит увеличение значения диэлектрической проницаемости. Для гидрата sI с включением молекул, чья симметрия близка к сферической (Хе, H_2S , CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8), компоненты ϵ_{zz} , ϵ_{xx} , ϵ_{yy} близки по величине. При этом гидрат sI с содержанием молекулы CO_2 имеет выраженную анизотропию вдоль оси z ($\epsilon_{zz} \approx 1.88$, $\epsilon_{xx} \approx \epsilon_{yy} \approx 1.75$). Это связано с тем, что молекула CO_2 имеет вытянутую форму и, находясь в эллипсоидной Т-полости, занимает фиксированную ориентацию с минимальным значением энергии. Данный эффект был рассмотрен в работе [33]. Упорядоченное расположение молекул CO_2 в элементарной ячейке кристалла sI приводит к анизотропии диэлектрических свойств вдоль соответствующей оси.

Частотно-зависимые компоненты диэлектрического тензора $\epsilon_{ik}(\omega)$ для каркасов гидратов sI, sH и льдов I_h , II были рассчитаны по формуле (7), усреднены и представлены на рис. 2.

$$\epsilon_{ik}(\omega) = \epsilon'_{ik}(\omega) + i\epsilon''_{ik}(\omega). \quad (7)$$

Представленные образцы льдов и гидратов имеют подобный вид зависимости диэлектрической функции от частоты внешнего электромагнитного поля. Функции $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ позволяют рассчитать множество важных оптических характеристик среды, таких как отражение $R(\omega)$, поглощение $a(\omega)$, показатели преломления $n(\omega)$ и

$k(\omega)$, а также функция потерь $L(\omega)$ [34]. В данной работе приведем лишь результаты расчета спектров отражения $R(\omega)$ и поглощения $a(\omega)$ с использованием формул (8) и (9) (рис. 3). Формулы приведены в системе единиц, где $c = 1$.

$$R(\omega) = \frac{|\sqrt{\epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)} - 1|^2}{|\sqrt{\epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)} + 1|^2}, \quad (8)$$

$$a(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} - \epsilon'(\omega) \right]^{1/2}. \quad (9)$$

На спектрах отражения $R(\omega)$ продемонстрировано, что излучение, отраженное от решеток I_h , II , sI и sH, распределяется в диапазоне энергий фотонов $E \in [5, 20]$ эВ, т.е. в ближней ультрафиолетовой области. На спектрах $a(\omega)$ показано, что в плане оптического поглощения, рассматриваемые кристаллы также проявляют активность области $E \in [5, 20]$ эВ. Главные пики поглощения находятся на уровне 11.8 эВ и соответствуют переходам 2p-электронов молекул воды решетки гидрата.

На следующем этапе работы были получены плотности электронных состояний $N(E)$ для кристаллических структур sI, sH, I_h , и II . Как видно на рис. 4а, распределение электронной плотности для льдов и незаполненных решеток гидратов имеют схожий вид и характеризуются ненулевой электронной плотностью в диапазоне $-19 \dots -17$ эВ, который соответствует s-электронам кислорода, ненулевой электронной плотностью в диапазоне $-6.6 \dots 0$ эВ, что соответствует валентной зоне (s-электроны водорода и p-электроны кислорода), а так же слабо заселенной зоной проводимости на уровнях 5.4–12 эВ. Запрещенная зона в гидратах и льдах составляет ≈ 5.5 эВ, что соответствует выраженным диэлектрикам. Плотность электронных состояний гидрата sI с включением молекулы метана в D- и Т-полости представлена на рис. 4б, для гидрата sI с включением молекулы углекислого газа в Т-полости на рис. 4в. На ука-

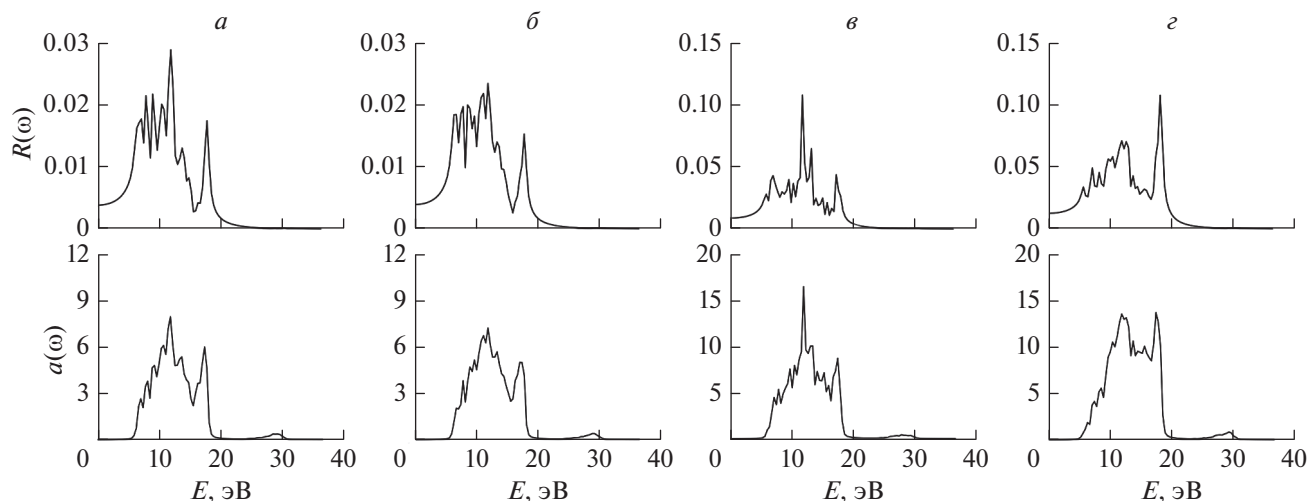


Рис. 3. Рассчитанные спектры отражения $R(\omega)$ и поглощения $a(\omega)$ для гидрата sH (а), гидрата sI (б), льда I_h (в), льда I_{II} (г).

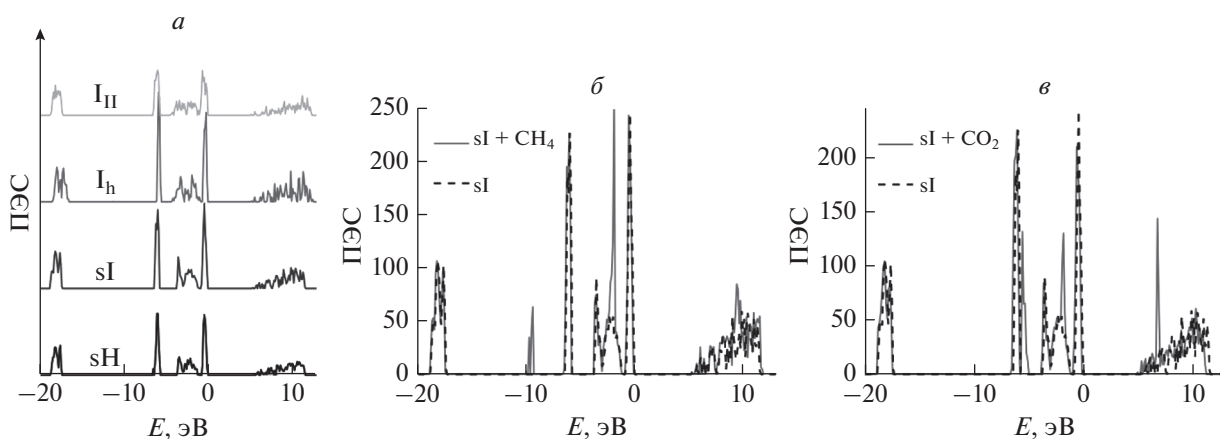


Рис. 4. Плотности электронных состояний (ПЭС) для льдов и решеток гидратов (а), для гидрата sI с содержанием метана (б) и гидрата sI с содержанием CO_2 (в).

занных графиках наблюдается пик электронной плотности на уровне 10 эВ, связанный с наличием атома углерода в полостях решетки. Кроме того, наблюдается смещение электронной плотности в сторону меньших энергий в присутствии гостевой молекулы, особенно этот эффект заметен при включении молекулы углекислого газа. Снижение энергии электронной подсистемы свидетельствует о стабилизации клатратного каркаса молекулами газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате серии квантовомеханических расчетов методом функционала плотности были получены статические диэлектрические тензоры ϵ_{ik} для льдов I_h , I_{II} , незаполненных решеток гидратов sI, sH, а также для гидратов sI с содержанием распространенных в природе гидратообразователей (Xe, H_2S , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8). Рассчитаны комплексные частотно-зависимые диэлектрические

функции $\epsilon(\omega)$ в диапазоне энергий $E \in [0; 40]$ эВ для льдов I_h и I_{II} и клатратных каркасов sI и sH. Диэлектрические функции были использованы для расчета спектров отражения $R(\omega)$ и поглощения $a(\omega)$. Показано, что в плане поглощения $a(\omega)$ и отражения $R(\omega)$ рассматриваемые кристаллы проявляют оптическую активность в области $E \in [5, 20]$ эВ. Главные пики поглощения находятся на уровне 11.8 эВ и соответствуют переходам $2p$ -электронов молекул воды решетки. Были получены плотности электронных состояний $N(E)$, которые для кристаллических структур sI, sH, I_h , и I_{II} имеют идентичный характер и имеют ширину запрещенной зоны ≈ 5.5 эВ. На графиках плотности электронных состояний гидрата sI с включением молекулы метана и углекислого газа наблюдается незначительное смещение электронной плотности в сторону меньших энергий, что свидетельствует о стабилизации клатратного каркаса молекулами газа. Полученные в данной работе электронные, диэлектрические и оптические характеристики гид-

ратов sI, sH и льдов I_h, I_{II} могут иметь как важное фундаментальное, так и практическое значение, способствуя развитию электромагнитных методов обнаружения и анализа газогидратных месторождений.

Крупномасштабные квантовомеханические расчеты выполнялись на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00508).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. CRC Press, 2007. 752 p.
2. Takeuchi F., Hiratsuka M., Ohmura R. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. No. 12. Art. No. 124504.
3. Makogon Y.F. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2010. No. 2. P. 45.
4. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. // Росс. хим. журн. 2003 Т. 47. № 3. С. 5.
5. Su F., Bray C.L., Carter B.O. et al. // Adv. Mater. 2009. V. 21. No. 23. Art. No. 2382.
6. Bernal J.D., Fowler R.H. // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. No. 515. P. 420.
7. Fortes A.D., Wood I.G., Brodholt J.P., Voadlo L. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. No. 8. Art. No. 4567.
8. Жданов Р.К., Белослудов В.Р., Божко Ю.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. № 12. С. 821.
9. Киров М.В., Манаков А.Ю., Солодовников С.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 11. С. 1635; Kirov M.V., Manakov A.Y., Solodovnikov S.F. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2009. V. 73. P. 1535.
10. Шибков А.А., Казаков А.А., Верченнов А.А., Золотов А.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 12. С. 1699; Shibkov A.A., Kazakov A.A., Verchenov A.A., Zolotov A.E. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2007. V. 71. No. 12. P. 1656.
11. Van-der Waals J.H. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 184.
12. Монаков А.Ю., Дядин Ю.А. // Росс. хим. журн. 2003. Т. 47. № 3. С. 28.
13. Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М., Мокшин А.В. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 2. С. 308; Yunusov M.B., Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. // Phys. Solid State. 2021. V. 63. No. 2. P. 372.
14. Yunusov M.B., Khusnutdinoff R.M. // J. Phys. Conf. Ser. 2022. V. 2270. No. 1. Art. No. 012052.
15. Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М. // ФТТ. 2023. Т. 65. № 2. С. 328.
16. Jing J.E., Chen K., Deng M. et al. // J. Asian Earth Sci. 2019. V. 171. P. 201.
17. Wright J.F., Nixon F.M., Dallimore S.R. // Proc. ICGH-4 (Yokohama, 2002). P. 1.
18. Wang Z., Yang L., Deng R. et al. // arXiv:1902.10914. 2019.
19. Kang H., Jung S., Koh D.Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 587. P. 14.
20. Takeya K., Zhang C., Kawayama I. et al. // Appl. Phys. Exp. 2009. V. 2. No. 12. Art. No. 122303.
21. Takeya S., Ripmeester J.A. // Proc. ICGH-11 (Edinburgh, 2011). P. 1.
22. Kobayashi K. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. No. 21. P. 4317.
23. Артемов В.Г., Волков А.А., Сысоев Н.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 1. С. 67; Volkov A.A., Artemov V.G., Volkov A.A., Sysoev N.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. P. 59.
24. Волков А.А., Васин А.А., Волков А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1241; Volkov A.A., Vasin A.A., Volkov A.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1053.
25. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864.
26. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. 4A1133.
27. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. 1996. V. 54. No. 16. P. 11169.
28. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. 1999. V. 59. No. 3. P. 1758.
29. Perdew J.P. // In: Electronic Structures of Solids' 91. Berlin: Akademie Verlag, 1991.
30. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. No. 18. Art. No. 3865.
31. Pulay P. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. No. 2. P. 393.
32. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М: Физматлит, 2005. 652 с.
33. Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М. // Учен. зап. физ. фак-та. Моск. ун-та. 2022. № 4. С. 2240702.
34. Sun L., Zhao X., Li Y. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. No. 9. Art. No. 093519.

Dielectric and optical properties of gas hydrates and ice: *ab initio* simulation results

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

^aKazan (Volga region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

^bUdmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426068 Russia

*e-mail: mukhammadbek@mail.ru

The dielectric tensors $\epsilon_{ik}(\omega)$, optical absorption spectra $R(\omega)$, reflection spectra $a(\omega)$ and the density of electronic states $N(E)$ have been calculated for the lattices of gas hydrates with the structure sI and sH, as well as for ice I_h and I_{II}. The dependence of the dielectric permittivity on the type of guest molecules in the sI hydrate is considered.