

N型甲烷水合物结构和电子性质的密度泛函理论计算

罗强 杨恒 郭平 赵建飞

Density functional theory calculation of structure and electronic properties in N-methane hydrate

Luo Qiang Yang Heng Guo Ping Zhao Jian-Fei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 169101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182230

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182230>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于密度泛函理论的La掺杂-TiAl体系结构延性与电子性质

Ductile and electronic properties of La-doped gamma-TiAl systems based on density functional theory

物理学报. 2017, 66(6): 066103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.066103>

石墨炔衍生物结构稳定性及电子结构的密度泛函理论研究

Density functional theory study of structure stability and electronic structures of graphyne derivatives

物理学报. 2016, 65(13): 133101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.133101>

(TiO₂)₁₂量子环及过渡金属化合物掺杂对其电子性质影响的密度泛函理论研究

Density functional theory studies of (TiO₂)₁₂ quantum ring and its electronic properties when doped with transition metal compounds

物理学报. 2015, 64(7): 077102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.077102>

InC_n+(n=110)团簇的密度泛函理论研究

Density functional theory of InC_n+(n=110) clusters

物理学报. 2018, 67(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172662>

基于密度泛函理论的外电场下盐交联聚乙烯分子的结构及其特性

Molecular structure and properties of salt cross-linked polyethylene under external electric field based on density functional theory

物理学报. 2018, 67(18): 183101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180808>

稳态Cu-Zr二十面体团簇电子结构的密度泛函研究

Electronic structures of stable Cu-centered Cu-Zr icosahedral clusters studied by density functional theory

物理学报. 2018, 67(13): 132101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180296>

N 型甲烷水合物结构和电子性质的 密度泛函理论计算*

罗强^{1)†} 杨恒²⁾ 郭平^{2)‡} 赵建飞²⁾

1) (西南石油大学理学院, 成都 610500)

2) (西南石油大学, 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500)

(2018 年 12 月 19 日收到; 2019 年 5 月 14 日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理方法, 在广义梯度近似下考虑 Grimme 色散修正, 预测并研究 N 型甲烷水合物结构和电子性质, 得到如下结论: 1) N 型甲烷水合物的水笼子整体结构为截角八面体 (4^66^8), 由 8 个正六边形和 6 个正方形构成, 其中六边形的平均边长和正方形的平均边长约为 2.723\AA , 对称群为 $IM\bar{3}M$, 具有简单和严格的周期性稳定结构; 2) N 型甲烷水合物晶格参数为 7.700\AA , 密度为 0.903 g/cm^3 , 大于 I 型、II 型及 H 型水合物密度; 3) 计算并得到了 N 型甲烷水合物 XRD 衍射图, 其与 I 型甲烷水合物结构较为接近, 前者水笼子大, 甲烷分子与水笼子相互作用力为范德瓦耳斯力; 4) N 型甲烷水合物密度为形成能为 -0.247 eV , 易于形成, 电子态密度及分波态密度也均表明了甲烷与 N 型水笼子相互作用微弱, 靠分子力作用; 5) N 型甲烷水合物为绝缘体材料, 能隙大于 5 eV .

关键词: N 型甲烷水合物, 结构, 电子性质, 密度泛函理论

PACS: 91.50.Hc, 71.15.Mb, 71.20.-b, 61.50.Ah

DOI: 10.7498/aps.68.20182230

1 引言

天然气水合物作为一种清洁、高效的非常规能源, 近年来得到了许多国家的高度重视和大力发展^[1-3]. 目前, 对水合物的研究主要集中在温度^[4]、压强^[5]和表面活性剂^[6]及 CO_2 对水合物的置换等方面的实验研究^[7-10], 并通过实验方法对 3 种类型的水合物结构给出 X-ray^[11], Raman^[12] 谱. 尽管实验研究取得了长足进展, 但理论研究相对薄弱^[13], 在理论上, 人们采用了分子动力学 (MD), 蒙特卡罗 (MC) 等方法, 模拟了温度压强对水合物结构稳定性、能量和热力学性质的影响^[14-21], 但难以给出其电子性质. 为了深入研究水合物的微观机理. 人

们采用密度泛函理论 (DFT) 对其做了研究, 但主要针对结构相对简单的 I 型水合物 ($5^{12}6^{12}$) 水合物的结构和性质进行了研究, 对 II 型及 H 型水笼子研究相对较少^[22-30].

水合物是类冰状的结晶物质, 在一定条件下可以稳定存在, 结构受客体分子和温压的影响, 所以很多高压低温的星体, 存在新结构水合物的可能, 探索水合物结构可以有助于认识外星球的组成. 其次水合物有储存气体的能力, 可以储运天然气和埋存 CO_2 , 研究新结构降低水合物形成能也是一个新的研究方向. Huang 等^[31] 采用 MC 方法预测了 III 笼型冰相. 曹潇潇等^[32,33] 研究了大客体烷烃分子与水笼子之间的稳定性, 也做出了新的预测.

但我们发现给出的水合物结构存在五重对称

* 国家自然科学基金 (批准号: 51875091, 61701455) 和四川省科技计划 (批准号: 2018JY0174) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luoqiang@swpu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: guopingswpi@vip.sina.com

轴, 单个水笼子难以简单地在空间存在周期性排列, 会导致运算量大、计算成本高. 所以理论上寻找结构简单且具有高对称的水合物新相具有重要意义.

本研究采用密度泛函理论^[34,35]第一性原理方法, 构建出新型结构的甲烷水合物, 并对其结构和电子性质等进行研究. 通过得到结构参数、形成能、XRD图、态密度和能带, 为研究天然气水合物的赋存、合成和储运等提供理论参数依据.

2 计算模型与方法

2.1 模型

模型是受到固体物理中面心立方晶体的第一布里渊区 (具有周期性、高对称性的截角八面体) 启发. 先做出一个截角八面体, 将水分子中的氧原子置于其顶角上, 甲烷分子中的碳原子放在中心, 以此作为骨架, 此时对称群为 $IM\bar{3}M$, 如图 1(a) 所示. 采用自动加氢方式填加氢原子, 由 8 个在平行于 {111} 面上 (位于过体对角线 1/4 处) 的正六边形和 6 个在 {100} 面上的正方形, 构成了具有截角八面体结构的水笼子 (4^66^8), 作为本研究的基本模型. 通过调整氢原子的位置, 再经过计算机优化后得到的结构如图 1(b) 所示, 为了便于描述, 称其为 N 型甲烷水合物, 晶格参数为 7.700 Å, 密度 0.903 g/cm³, 大于 I 型的 0.813 g/cm³、II 型的 0.804 g/cm³ 和 H 型的 0.768 g/cm³^[36].

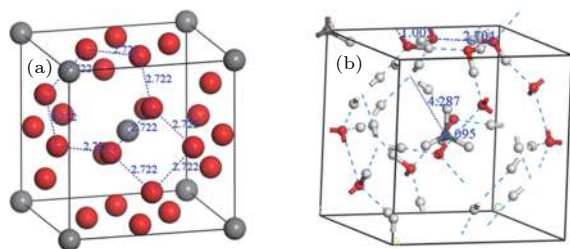


图 1 模型示意图 (a) N 型甲烷水合物骨架模型; (b) 优化后的结构

Fig. 1. Model diagram: (a) N-methane hydrate skeleton model; (b) optimized structure of N-methane hydrate.

2.2 计算方法及参数设置

计算采用软件是 Materials Studio 2016 的 CASTEP^[37,38] 模块, 它是对固体材料进行理论模拟研究的量子力学程序, 由英国剑桥大学凝聚态理论研究组开发, 其可靠性已经为大量实际计算所验证^[39,40]. 本文使用 CASTEP 计算时, 采用 PBE 形

式的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)^[41] 泛函处理交换关联势进行计算, 并考虑了 Grimme 色散修正.

经收敛性测试及计算, 平面波截断能取为 600 eV, K 点^[42] 网格尺寸采用 $3 \times 3 \times 3$, 选择超软赝势处理电子离子间相互作用, 单原子能量收敛精度为 5.0×10^{-5} eV/atom, 作用于原子最大力收敛精度是 0.01e V/Å, 最大压力收敛精度是 0.2 GPa, 最大位移收敛精度是 0.005 Å, 能量收敛算法采用 BFGS^[43-46] 优化算法, SCF 自洽精度设为单原子能量收敛至 5.0×10^{-7} eV.

3 计算结果及分析

3.1 优化后结构参数

由于 N 型甲烷水合物是一个新结构, 难以与前人的研究结果进行对比, 但是其结构与 I 型甲烷水合物较为相似, 所以我们和 I 型甲烷水合物结构^[47] 进行对比研究; 另一方面对于交换关联泛函的处理, 采用 GGA 进行计算, 并采用了 Grimme 色散修正, 优化前后晶格参数如表 1 所列.

表 1 平均晶格参数
Table 1. Average lattice parameters.

晶格参数	GGA	原始值	I型甲烷水合物 ^[47]
六边形边长/Å	2.7231	2.6804	2.7152
四边形边长/Å	2.7233	2.7656	/
水分子键长/Å	1.0056	0.994	0.993
水分子键角/(°)	107.738	109.406	106.629
甲烷分子键长/Å	1.0973	1.1178	1.0917
甲烷分子键角/(°)	109.471	109.454	109.471
甲烷分子到水分子距离/Å	4.2831	4.278	3.78115
氢键键长/Å	1.7293	1.7025	1.7128

N 型甲烷水合物水笼子是由 6 个四边形和 8 个六边形构成, 从表 1 中可以看出, 优化前的六边形平均键长为 2.6804 Å, 优化后的六边形平均边长分别为 2.7231 Å, 与 I 型甲烷水合物水笼子中的六边形平均边长 2.7152 Å 较为接近; 优化前四边形平均边长为 2.7656 Å, 优化后为 2.7233 Å; 水分子的平均键长在优化前为 0.994 Å, 优化后为 1.0056 Å, 优化前后水分子键长几乎没有发生变化, 与已知 I 型甲烷水合物计算的 0.993 Å 水分子平均键长亦很接近. 水分子平均键角优化前是

109.406°, 优化后的键角变小, 为 107.738°, 与 I 型甲烷水合物计算的 106.629° 接近.

甲烷分子平均键长优化前为 1.1178 Å, 优化后为 1.0973 Å, 比表 1 中的 I 型甲烷水合物的 1.0917 Å 大, 这是 N 型甲烷水合物水笼子比 I 型甲烷水合物水笼子大, 水笼子与甲烷相互作用较弱导致的. 甲烷分子的平均键角优化前为 109.454°, 优化后的结构与 I 型甲烷水合物值相同, 说明优化并不影响甲烷分子上氢原子的位置; 甲烷分子到水分子平均距离优化前为 4.278 Å, 优化后为 4.2831 Å, 比表 1 中的 I 型甲烷水合物的值 3.7812 Å 要大, 说明 N 型甲烷水合物水笼子空间更大, 能容纳更大体积的气体分子.

氢键是水合物稳定性的关键因素, 优化前的氢键平均键长为 1.7025 Å, 优化后为 1.7293 Å, 而表 1 中 I 型甲烷水合物参考值是 1.7128 Å, I 型甲烷水合物平均氢键键长较长, 这可能是由于 N 型甲烷水合物水笼子更大, 甲烷分子到水分子平均距离大, 甲烷影响作用弱导致.

从结构分析中可以得出, N 型甲烷水合物水分子的键长键角比初始结构变化较小, 这是由于水分子是极性分子, 在形成水笼子的过程中出现极化, 形成氢键所导致的; N 型甲烷水合物中六边形平均边长, 水分子平均键长、键角, 氢键平均键长都比 I 型甲烷水合物的参数要大一些, 而甲烷平均键角没有发生变化, 甲烷平均键长增加, 这是由于 N 型甲烷水合物笼子较 I 型甲烷水合物的大, 甲烷分子与水笼子相互作用较弱, 由范德瓦耳斯 (van der Waals) 力结合所导致的.

3.2 X 射线衍射 (XRD)

为了进一步了解 N 型甲烷水合物结构, 从理论上做出了其 X 射线衍射图 (XRD), 如图 2 所示. 由于 N 型甲烷水合物是从理论上提出的全新甲烷水合物结构, 实验数据相对缺乏, 由于与 I 型甲烷水合物结构比较接近, 我们参考对比丁家祥等 [48] I 型甲烷水合物实验数据.

从图 2 可以看出, N 型甲烷水合物在 2θ 值为 16.5°, 23.0°, 28.5°, 33.0°, 37.0°, 41.0°, 44.0° 和 47.5° 附近出现了 8 个峰值, 与 I 型甲烷水合物 XRD 实验衍射图峰值中的 2θ 值符合较好, 但比实验中的峰值个数少. 这是因为实际水合物中可能存在杂质, 丁家祥等 [48] 做的实验温度是 -90 °C, 而我们采用的是理想晶格, 所选的温度趋于绝对零

度, 且结构本身与 I 型甲烷水合物结构又有所不同, 这些均导致了峰值个数会出现差异.

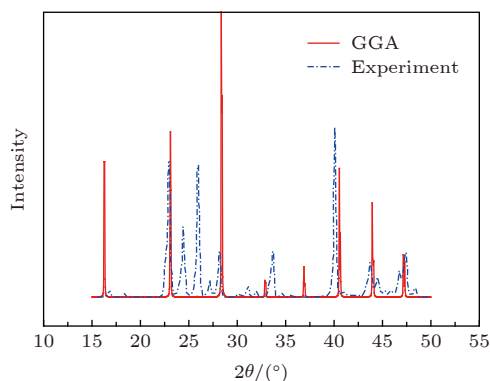


图 2 N 型甲烷水合物结构 X 射线衍射图

Fig. 2. X-ray diffraction of N- methane hydrate structure.

3.3 形成能

人们认为水合物中客体分子与水笼子相互作用, 是由范德瓦耳斯力作用导致的, 为了考察 N 型甲烷水合物形成的难易程度, 采用 GGA 进行优化计算, 同时考虑 Grimme 色散修正, 计算公式如下 [45]:

$$\Delta E_{\text{form}} = (E_{\text{total}} - E_{\text{cage}} - nE_{\text{CH}_4})/n, \quad (1)$$

式中 ΔE_{form} 为 N 型甲烷水合物的形成能, E_{total} 为 N 型甲烷水合物的总能量, E_{cage} 为 N 型甲烷水合物水笼子的总能量, E_{CH_4} 为甲烷分子的能量, n 为晶格中甲烷分子个数. 根据 (1) 式计算出 GGA 近似情况下的形成能, 列入表 2 中 ΔE_{form} 行.

表 2 GGA 近似下的形成能

Table 2. Formation energy of GGA approximation.

能量	GGA	I型甲烷水合物 ^[47]
$\Delta E_{\text{form}}/\text{eV}$	-0.247	-0.581
$E_{\text{total}}/\text{eV}$	-6074.782	-21186.729
$E_{\text{cage}}/\text{eV}$	-5634.720	-20976.902
$E_{\text{CH}_4}/\text{eV}$	-219.784	-209.246

表 2 中可看出, 优化后形成能为 -0.247 eV, 较 I 型甲烷水合物的形成能 -0.581 eV 绝对值更小, 表明 N 型甲烷水合物易形成, 但稳定性比 I 型甲烷水合物差; 同时也反映了甲烷分子形成 N 型甲烷水合物的作用非常微弱, 它们之间靠范德瓦耳斯力的结合形成.

3.4 态密度及分波态密度

为更好地理解 N 型甲烷水合物形成的机理,

对其电子性质作了进一步研究, 分析态密度 (DOS) 及分波态密度 (PDOS) 是研究电子性质的主要手段之一. 具体针对单个甲烷分子及水笼子中的甲烷分子、水笼子与 N 型甲烷水合物的水笼子的态密度及分波态密度进行对比分析, 其中能量为零处为费米能级, 态密度的展宽宽度为 0.2 eV.

3.4.1 甲烷分子态密度及分波态密度

图 3 为单个甲烷分子及水笼子中的甲烷分子的态密度及分波态密度, 从图 3 可以看出, 水笼子中甲烷分子的态密度较处于自由状态的单个甲烷分子, 其能量分布整体向左平移; 从 s 态和 p 态电子分波态密度来看, 在费米能级附近及以下有类似的变化趋势; 在能量约为 5—17 eV 区间, 出现了

明显的 sp 轨道杂化, 且总体变化趋势朝能量更低的方向移动, 这也表明了水笼子中甲烷分子能量更低, 在接近绝对零度时, 易形成甲烷水合物.

3.4.2 水笼子态密度及分波态密度

为了进一步理解甲烷与 N 型水笼子的相互作用, 采用 GGA 近似下的态密度及分波态密度对水笼子做了分析, 如图 4 所示. N 型水笼子与空笼子的态密度图形大部分重合, 主要在能量 5—17 eV 区间附近态密度发生了较微弱的变化, 结合分波态密度来看, s 态电子变化可以忽略, 主要是氧原子的 p 态电子引起的微弱变化, 这也反映出甲烷分子和水笼子的作用非常微弱, 它们之间靠范德瓦耳斯力结合.

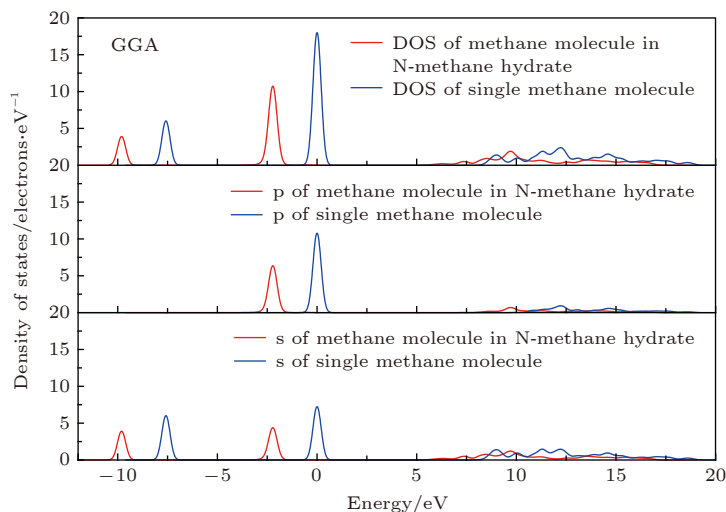


图 3 甲烷分子态密度和分波态密度

Fig. 3. Density of states and partial density of states in methane molecules.

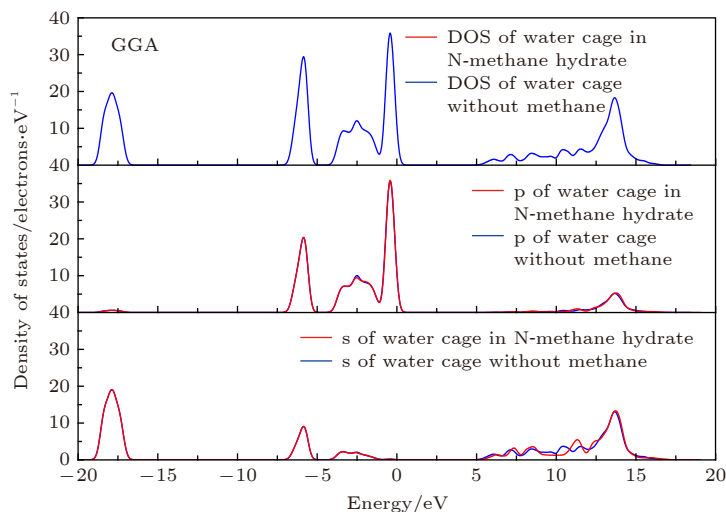


图 4 水笼子的态密度及分波态密度

Fig. 4. Density of state and partial density of state in water cage.

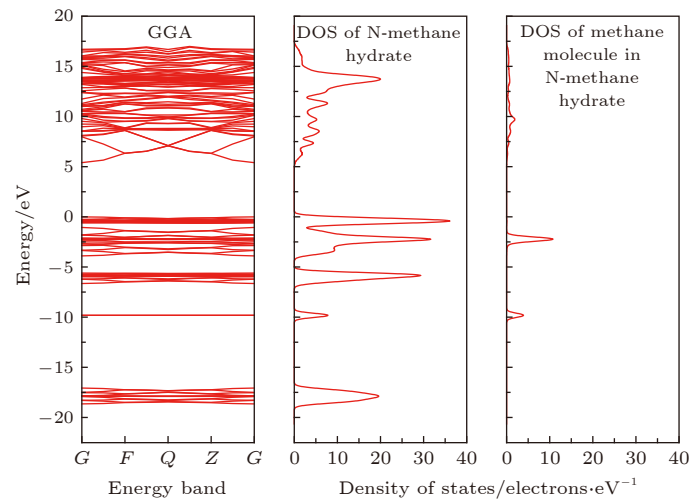


图5 能带结构

Fig. 5. Energy band structures.

3.5 能带

能带结构是反映物质电子性质的另一重要概念,通过理论计算,给出了GGA近似下的能带结构,以及与之对应的N型甲烷水合物和水笼子中甲烷态密度,如图5所示。

费米能级(能量为零)以上的是导带,以下为价带,能隙(禁带宽度)为导带低与价带顶的能量之差。N型甲烷水合物的能隙为5.397 eV,价带顶与导带底位于G点处,可看为绝缘体;结合N型甲烷水合物和水笼子中的甲烷态密度看,价带顶与导带底附近的能态密度由水笼子贡献,再结合图4中水笼子的分波态密度来看,组成水笼子中的水分子,其氧原子的p态电子对禁带宽度起了决定作用,而甲烷分子的态密度偏离带低及带顶附近,混合在水笼子的能带中,并未进入禁带,导致能隙发生改变,从这个角度来看,也体现了甲烷与水笼子的微弱作用,在宏观层面表现出是范德瓦耳斯作用。

4 结论

基于密度泛函理论,对首次提出的N型甲烷水合物,运用MS软件中CASTEP模块研究了其微观机理。考虑Grimme色散修正,采用GGA进行对比计算,分析其结构、XRD、形成能、电子态密度和能带结构等,得到了如下结论。

1) N型甲烷水合物结构为截角八面体型的水笼子(4⁶6⁸),对称群为 $IM\bar{3}M$,为目前已知的对称性最高的水合物水笼子,晶格参数为7.700 Å,密

度为0.903 g/cm³;

2) N型甲烷水合物中六边形平均边长,水分子平均键长、键角,氢键平均键长都比I型甲烷水合物的参数要大,这是由N型甲烷水合物水笼子比I型甲烷水合物水笼子大所导致;而甲烷平均键角没有发生变化,甲烷平均键长增加,甲烷分子与水笼子相互作用力为范德瓦耳斯力;结合XRD来看,N型甲烷水合物与I型甲烷水合物结构较为接近;

3) N型甲烷水合物形成能、电子态密度及分波态密度均表明了甲烷与N型水笼子相互作用微弱,靠分子力作用;

4) N型甲烷水合物为绝缘体材料,能隙大于5 eV。

参考文献

- [1] Holder G, Kamath V, Godbole S 1984 *Annu. Rev. Energy* **9** 427
- [2] Max M, Lowrie A 1996 *J. Petrol. Geol.* **19** 41
- [3] Collett T S 2002 *AAPG Bull.* **86** 1971
- [4] Kvanme B, Kuznetsova T, Sapate A, Qorbani K 2016 *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **35** 1594
- [5] Zhao J, Chen X, Song Y, Zhu Z, Yang L, Tian Y, Wang J, Yang M, Zhang Y 2014 *Energy Procedia* **61** 75
- [6] Khlebnikov V, Antonov S, Mishin A, Bakulin D, Khamidullina I, Liang M, Vinokurov V, Gushchin P A 2016 *Nat. Gas Ind.* **36** 40 (in Chinese) [Khlebnikov V, Antonov S, Mishin A, Bakulin D, Khamidullina I, 梁萌, Vinokurov V, Gushchin P A 2016 *天然气工业* **36** 40]
- [7] Lim D, Ro H, Seo Y, Seo Y, Lee J, Kim S, Lee J, Lee H 2017 *J. Chem. Thermodyn.* **106** 16
- [8] Partoon B, Nashed O, Kassim Z, Sabil K, Sangwai J, Lal B 2016 *Process Eng.* **148** 1220
- [9] Zhang L X, Yang L, Wang J Q, Zhao J F, Dong H S, Yang

- M J, Liu Y, Song Y C 2017 *Chem. Eng. J.* **308** 40
- [10] Castellani B, Rossetti G, Tupsakhare S, Rossi F, Nicolini A, Castaldi M 2016 *J. Petrol. Sci. Eng.* **147** 515
- [11] Michael K, Roland B, Edward B, Lewis R N 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 9407
- [12] Xu C G, Cai J, Lin F H, Chen Z Y, Li X S 2015 *Energy* **79** 111
- [13] Naeiji P, Varaminian F, Rahmati M 2017 *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **44** 122
- [14] Zhu J L, Zhao Y S, Jin C Q 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 018203 (in Chinese) [朱金龙, 赵予生, 靳常青 2019 物理学报 **68** 018203]
- [15] Choudhary N, Kushwaha O S, Bhattacharjee G, Chakrabarty S, Kumara R 2017 *Energ. Procedia* **105** 5026
- [16] Alavi S, Ohmura R 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 154708
- [17] Huang Y, Yuan L, Su Y, Zhao J 2015 *Mol. Simul.* **41** 1086
- [18] Nguyen A H, Molinero V 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 3440
- [19] Yagasaki T, Matsumoto M, Andoh Y, Okazaki S, Tanaka H 2014 *J. Phys. Chem. B* **118** 11797
- [20] Druart M L, Michel L, Van D H 2014 *Fluid Phase Equilib.* **381** 108
- [21] Geng C Y, Ding L Y, Han Q Z, Wen H 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 595 (in Chinese) [耿春宇, 丁丽颖, 韩清珍, 温浩 2008 物理化学学报 **24** 595]
- [22] Lasich M, Ramjugernath D 2016 *Philos. Mag.* **96** 15
- [23] Zong X, Cheng G, Qiu N, Huang Q, He J, Du S, Li Y 2017 *Chem. Lett.* **46** 1141
- [24] Liu Y, Ojamäe L 2014 *J. Phys. Chem. A* **118** 51
- [25] Zhang X, Qiu N, Huang Q, Zha X, He J, Li Y, Du S 2017 *J. Mol. Struct.* **1153** 292
- [26] Waldron C J, English N J 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 024506
- [27] Zquierdo-Ruiz F, Otero-de-la-Roza A, Contreras-García J, Menéndez B, Recio J M 2015 *High Pressure Res.* **35** 49
- [28] Liu C, Zhang Z, Guo G J 2016 *RSC Adv.* **6** 106443
- [29] Tang L, Shi R, Su Y, Zhao J 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 10971
- [30] Zheng C Y, Zhao J J 2012 *Acta Phys. Chim. Sin.* **28** 1809 (in Chinese) [郑朝阳, 赵纪军 2012 物理化学学报 **28** 1809]
- [31] Huang Y, Zhu C, Wang L, Cao X, Su Y, Jiang X, Meng S, Zhao J, Zeng X C 2016 *Sci. Adv.* **2** e1501010
- [32] Cao X X 2016 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology University) (in Chinese) [曹潇潇 2016 博士学位论文(大连: 大连理工大学)]
- [33] Cao X X, Su Y, Zhao J J, Liu C L, Zhou D W 2014 *Acta Phys. Chim. Sin.* **30** 1437 (in Chinese) [曹潇潇, 苏艳, 赵纪军, 刘昌岭, 周潘旺 2014 物理化学学报 **30** 1437]
- [34] Nityananda R, Hohenberg P, Kohn W 2017 *Resonance* **22** 809
- [35] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** 1133
- [36] Huang Y Y, Zhu C Q, Wang L 2017 *Chem. Phys. Lett.* **2017** 186
- [37] Blöchl E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [38] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [39] Luo Q, Tang B, Zhang Z, Ran Z L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 077101 (in Chinese) [罗强, 唐斌, 张智, 冉曾令 2013 物理学报 **62** 077101]
- [40] Wang Z H, Li Y, Meng W J, Guo P, Luo Q, Ran Z L 2017 *Appl. Ecol. Environ. Res.* **15** 861
- [41] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [42] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [43] Broyden C G 1970 *J. Inst. Math. Applic.* **6** 76
- [44] Fletcher R 1970 *Comput. J.* **13** 317
- [45] Goldfarb D 1970 *Math. Comput.* **24** 23
- [46] Shanno D F 1970 *Math. Comput.* **24** 647
- [47] Guo P, Qiu Y L, Li L L, Luo Q, Zhao J F, Pan Y K 2018 *Chin. Phys. B* **27** 276
- [48] Ding J X, Shi L L, Sheng X D, Liang D Q 2017 *J. Chem. Ind. Eng.* **68** 4802 (in Chinese) [丁家祥, 史伶俐, 申小冬, 梁德青 2017 化工学报 **68** 4802]

Density functional theory calculation of structure and electronic properties in N-methane hydrate*

Luo Qiang^{1)†} Yang Heng²⁾ Guo Ping^{2)‡} Zhao Jian-Fei²⁾1) (*College of Science, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China*)2) (*State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China*)

(Received 19 December 2018; revised manuscript received 14 May 2019)

Abstract

As a clean and efficient unconventional energy source, natural gas hydrate has been highly valued and vigorously developed by many countries in recent years. In order to solve the problem that the existing hydrate structure symmetry is not high, which leads the theoretical research to be restricted, it is imperative to explore a new type of methane hydrate structure with high symmetry. Using the first-principles method which is based on the density functional theory (DFT), the structure and electronic properties of N-methane hydrate are calculated in the generalized gradient approximation (GGA) for Grimme dispersion correction. The obtained results are shown below. 1) The water cage structure of N-methane hydrate is a truncated octahedron (4^66^8), which is composed of 8 regular hexagons and 6 squares, and the average length of the hexagons and the average length of the squares are both 2.723 Å. The average bond length of water molecules is optimized to be 1.056 Å, and the average bond angle of water molecules is 107.738°. The average bond length of methane molecules is 1.0973 Å. The average distance from methane molecules to water molecules is 4.2831 Å that is longer than the distance in the I- methane hydrate. So N-methane hydrate can accommodate larger volumes of gas molecules. The symmetric group is $IM\bar{3}M$ for N-methane hydrate, which has a simple and strict periodic stable structure. 2) The lattice parameter of N-methane hydrate is 7.70 Å, and the density is 0.903 g/cm³, which is greater than I-, II- and H-type hydrate density. 3) The x-ray diffraction(XRD) pattern of N-methane hydrate is calculated and is close to that of I-methane hydrate, while the water cage of N-methane hydrate is larger. 4) The interaction between methane molecules and the water cage is van der Waals force, and the formation energy of N- methane hydrate is -0.247 eV, which indicates that the N-methane hydrate is easy to form. Both the density of states and partial density of states indicate that the interaction between methane and water cage is weak, and it relies on molecular force. 5) In addition, N-methane hydrate is an insulator material with the energy gap greater than 5 eV.

Keywords: N-methane hydrate, structure, electronic properties, density functional theory

PACS: 91.50.Hc, 71.15.Mb, 71.20.-b, 61.50.Ah

DOI: 10.7498/aps.68.20182230

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos.51875091,61701455) and the Science and Technology Project of Sichuan Province, China (Grant No.2018JY0174).

† Corresponding author. E-mail: luoqiang@swpu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: guopingswpi@vip.sina.com