

СТРОЕНИЕ АМОΡФНЫХ ТВЁРДЫХ ФАЗ ВОДЫ И ЗАХВАТ МОЛЕКУЛ CH₄, H₂ В МУЛЬТИСТРУКТУРАХ ЛЬДА

Безносюк С.А.*, Пережогин А.А.

Алтайский государственный университет,
пр. Ленина 61, Барнаул, 656049 Россия

* E-mail: beznosyuk@chemwood.dcn-asu.ru

Введение

В условиях достаточно быстрого охлаждения при $T < 133\text{K}$ вода образует стеклообразные аморфные фазы [1]. В области низких давлений образуется аморфная фаза низкой плотности, а при повышении давления возникает аморфная фаза более высокой плотности. При изменении давления или температуры в аморфных фазах происходят скачки плотности ($> 20\%$).

Стеклообразные аморфные фазы льда могут представлять интерес для создания на их основе накопителей водородных топлив в виде CH₄, H₂, регулируемых давлением и температурой. Строение криогенных фаз воды, механизмы их превращений, свойства обратимо накапливать метан и водород являются предметом изучения в данной работе.

В рамках новых теоретических концепций термополевой динамики [2] и квантово-полевой химии [3] нами предложены модели строения закалочных криогенных аморфных стекол воды и компьютерным моделированием получены энергетические барьеры транспорта CH₄ и H₂ внутри их клеточных мультиструктур.

Результаты и обсуждение

Квантово-полевые подходы [2,3] трактуют структуры конденсированных фаз воды как систему мультичастиц воды (H₂O)_n. Внутренняя структура каждой такой супермолекулы (H₂O)_n описывается в форме пространственных сеток внутримолекулярных водородных (O—H—O) α-связей. Сетки формируют клеточное строение мультичастиц воды. Стенки клеток образованы кольцевыми фрагментами (O₆H₆).

Межмолекулярные водородные (O—H----O) β-связи адгезии между мультичастицами (H₂O)_n определяют устойчивость различных фаз воды. Долевое распределение количества водородных α-связей когезии и β-связей адгезии молекул воды определяют строение конденсированных фаз воды. С учётом существования физических γ-связей молекул в газовой фазе воды в рамках термополевой динамики долевые распределения трёх типов связей молекул воды было получено методами

статистической термодинамики с использованием минимизации энергии Гиббса:

$$G(\alpha, \beta, \gamma) = U(\alpha, \beta, \gamma) - \tau \cdot \sigma(\alpha, \beta, \gamma) + p\Omega(\alpha, \beta, \gamma)$$

где $U(\alpha, \beta, \gamma)$ - внутренняя энергия фазы воды, $\sigma(\alpha, \beta, \gamma)$ - её энтропия, $\Omega(\alpha, \beta, \gamma)$ - её объём, p - давление, τ - температура. Заметим, что $\tau = kT$, $S = k\sigma$, где k - постоянная Больцмана.

Принимая во внимание $\alpha + \beta + \gamma = n$, где α , β , γ - количество соответствующих типов связей, а n - общее количество связей, в парном приближении внутренняя энергия имеет вид:

$$U(\alpha, \beta, \gamma) = N_{H_2O} \varepsilon_{H_2O} + \alpha \varepsilon_\alpha + \beta \varepsilon_\beta + \gamma \varepsilon_\gamma$$

где ε_{H_2O} - энергия молекулы воды, а ε_α , ε_β , ε_γ - энергии соответствующих типов связи.

Выражение для энтропии имеет вид:

$$\sigma(\alpha, \beta, \gamma) = \ln \frac{n!}{\alpha! \beta! \gamma!}$$

Для идеальных растворов, объём фазы воды представим в аддитивном виде:

$$\Omega(\alpha, \beta, \gamma) = N_{H_2O} \Omega_{H_2O} + \alpha \Omega_\alpha + \beta \Omega_\beta + \gamma \Omega_\gamma$$

где Ω_{H_2O} - объём отдельной молекулы воды, а Ω_α , Ω_β , Ω_γ - объёмы молекул, приходящиеся на соответствующие типы связи.

Энергии α-связей и β-связей, усредненные по различным рассчитанным мультиструктурам воды, составили: $\varepsilon_\alpha \sim -32$ кДж/моль, и $\varepsilon_\beta \sim -26$ кДж/моль, соответственно. Согласно нашему расчёту для температуры $T = 133\text{K}$ и давления $P = 5 \cdot 10^8$ Па равновесное долевое распределение водородных α-связей когезии и β-связей адгезии в твёрдой аморфной фазе составило: $v_\alpha = 99,47\%$, $v_\beta = 0,53\%$. В тоже время при температуре $T = 273\text{K}$ и $P = 10^5$ Па в жидкой воде доля β-связей адгезии между молекулами воды увеличивается: $v_\alpha = 91,8\%$, $v_\beta = 8,2\%$.

Средние размеры компактных мультичастиц $(\text{H}_2\text{O})_n$ в криогенной плотной фазе составляет: $L \sim 18$ нм, что соответствует $n \sim 10^5$ молекул воды. В другой фазе, полученной из жидкой воды, при нормальных условиях средний размер $(\text{H}_2\text{O})_n$ $L \sim 0,9$ нм, что соответствует примерно $n \sim 30$. Эти различия в размерах компактных мультичастиц объясняют наблюдаемые скачки плотности.

Транспорт молекул CH_4 и H_2 через клеточные сетки воды блокируется барьерами, лежащими в направлении оси кольца (O_6H_6) клетки. Между стенками клетки воды и молекулами топлива действуют силы межмолекулярной адгезии. Потенциальная энергия адгезии рассчитывалась методом функционала плотности [3].

Потенциальные кривые транспорта для CH_4 и H_2 через кольцо (O_6H_6) показаны на рис. 1, 2.

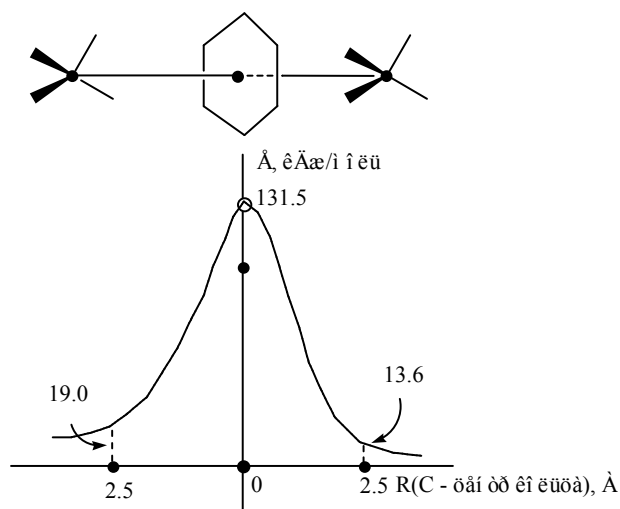


Рис. 1. Потенциальная кривая прохождения CH_4 через циклический фрагмент (O_6H_6) .

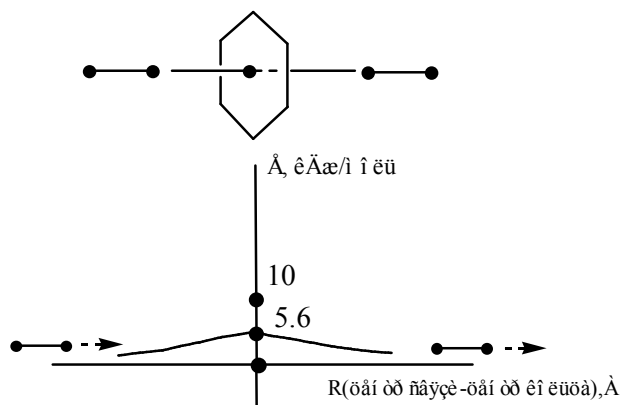


Рис. 2. Потенциальная кривая прохождения H_2 через циклический фрагмент (O_6H_6) .

В случае переноса метана через циклический фрагмент барьер высок (132 кДж/моль). Для H_2 барьер очень мал (6 кДж/моль). В случае метана барьер связан с силами отталкивания атомов Н от кольца при попытке пройти через него. Во втором случае барьер отталкивания слаб из-за большой удаленности между атомами водорода и атомами кольца.

Выводы

На основе вышеизложенных расчётов ясно, что энергетический барьер переноса молекулы водорода через клеточную мультиструктуру воды лежит значительно ниже аналогичных барьеров CH_4 . Это обуславливает эффективный механизм переноса H_2 в фазах воды. Перенос молекул метана внутри упорядоченных клеток мультиструктур воды мал, так как они заперты внутри клеток воды $(\text{H}_2\text{O})_n$. Поэтому следует ожидать, что стеклообразные аморфные фазы льда могут представлять интерес для создания на их основе накопителей CH_4 .

Как показали наши расчёты существенное различие в размерах компактных мультичастиц $(\text{H}_2\text{O})_n$ в плотной и рыхлой аморфных фазах льда позволяет менять долю накопления метана внутри мультичастиц. В плотной аморфной фазе молекулы воды собраны в десятки раз большие по размерам наночастицы.

Механизмы скачков их плотности позволяют обратимо накапливать CH_4 внутри клеточных структур мультичастиц воды. При этом степень накопления можно регулировать давлением и температурой.

Литература

1. Головин Ю.И. Вода и лёд – знаем мы о них достаточно? Соровский образовательный журнал 2000;(9):66-72.
2. Umezawa H., Matsumoto H., Tachiki M. Thermo field dynamics and condensed states. Amsterdam - New-York – Oxford: North-Holland Publishing Company, 1982.
3. Beznosyuk S.A. Modern quantum theory and computer simulation in nanotechnologies: Quantum topology approaches to kinematical and dynamical structures of self-assembling processes. Materials Science & Engineering C 2002;19 (1-2):369-372.