

11. Gutman F. Electrochemical pseudoinductance // J. Electrochem. Soc. – 1965. – v112. – N1. – pp. 94-107.

12. Бяков В.М., Петухов В.Р., Сухановская А.И. Поведение молекул сольватной оболочки иона в переменном электрическом поле. – М.: Изд-во ИТЭФ, 1985. – 24 с.

13. Безносюк С.А., Брамин В.А., Фомина Л.В. Синергизм электрохимических и электродинамических процессов в электролитах// Вестник ТГУ, Бюллетень оперативной научной информации, апрель 2005. – С.14-24.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАХВАТА МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В КЛЕТОЧНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ ВОДЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А.А. Пережогин, С.А. Безносюк

В рамках методов квантово-полевой химии и термополевой динамики предложена модель захвата молекулярного водорода в клеточных наночастицах воды. Результаты моделирования позволяют дать интерпретацию известным экспериментальным данным получения клатратов молекулярного водорода при высоких давлениях.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при $T=251\text{ K}$ и повышении давления наблюдается постепенное накопление водорода в водной фазе [1]. При $P=0,5\text{ kbar}$ содержание водорода в клатратном состоянии около 0,3%. В области давлений около 1 kbar наблюдается резкое увеличение степени накопления водорода в клатратной фазе, повышаясь до 1,2%. Дальнейшее повышение давления приводит к постепенному накоплению водорода, повышаясь до 2% при давлении 1,8 kbar. Обратное изменение давления приводит к аналогичному ходу кривой, но со смещением в область низких давлений. Резкое изменение степени накопления водорода наблюдается при давлении порядка 0,8 kbar. Авторы объясняют эти изменения обратимым переходом гексагональной фазы льда (I_h) в клатратную фазу (SII).

В рамках квантово-полевой химии [2] и термополевой динамики [3] нами предложена модель гистерезиса обратимого накопления молекулярного водорода в клеточных наночастицах воды при высоких давлениях.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ

Квантово-полевые подходы [2,3] трактуют структуры конденсированных фаз воды как систему мультчастиц воды $(\text{H}_2\text{O})_n$. Внутренняя структура каждой такой супермолекулы $(\text{H}_2\text{O})_n$ описывается сеткой внутримолеку-

лярных водородных (O-H-O) когезионных α -связей, топология которых описывается молекулярным графом Бейдера. Сетки водородных α -связей формируют клеточное строение мультчастиц воды. Стенки клеток образованы гексагональными и пентагональными кольцевыми фрагментами (рис. 1).

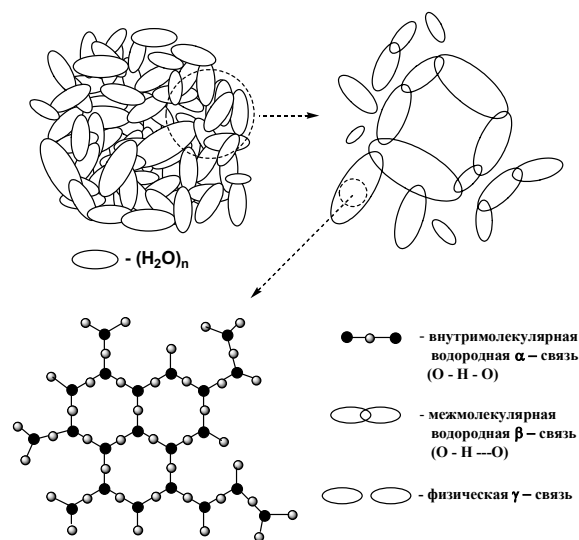


Рисунок 1 – Структура конденсированных фаз воды в квантово-полевой химии

Межмолекулярные водородные β -связи (O-H...O) между мультчастицами $(\text{H}_2\text{O})_n$ оп-

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАХВАТА МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В КЛЕТОЧНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ ВОДЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

ределяет адгезионную устойчивость различных фаз воды. Долевое распределение количества водородных α -связей когезии и β -связей адгезии определяет строение конденсированных фаз воды.

В ранних работах [4] в рамках статистической термодинамики нами были получены общие формулы для долевых величин α - и β -связей в зависимости от давления и температуры:

$$V_{\alpha} = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E_{\alpha} - E_{\beta}) + p(V_{\alpha} - V_{\beta})}{RT}}},$$

$$V_{\beta} = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E_{\beta} - E_{\alpha}) + p(V_{\beta} - V_{\alpha})}{RT}}}, \quad (1)$$

где E_{α} – энергия α -связи, E_{β} – энергия β -связи, V_{α} – мольный объём α -связи, V_{β} – мольный объём β -связи.

Усреднённые по рассчитанным мультимодальным структурам воды энергии α - и β -связей составили: $E_{\alpha} \sim -32$ кДж/моль; $E_{\beta} \sim -26$ кДж/моль, соответственно.

Таким образом в описанном выше эксперименте доли β -связей до перехода и после перехода равны соответственно: $v_{\beta}(251K, 1bar) = 0,053$, $v_{\beta}(251K, 1kbar) = 0,038$.

Изменение доли β -связей равно: $\Delta v_{\beta} = 0,015$.

Как следствие убывали доли β -связей происходит увеличение среднего размера супермолекул $(H_2O)_n$ в конденсированных фазах воды за счёт эквивалентного увеличения доли α -связей.

Описывающая α - и β -водородные связи потенциальная поверхность имеет двухямную форму с критической точкой перехода из внутримолекулярной в межмолекулярную водородную связь и обратно. На основе этой кривой связи моделируется процесс захвата молекулярного водорода в конденсированных фазах воды при высоких давлениях и объясняется квантово-размерный механизм явления гистерезиса.

На начальной стадии при $P < P_{кр}$ ($P_{кр}$ – это давление при котором наблюдается резкое изменение степени накопления водорода) происходит накопление водорода в пустотах между наночастицами и частичное накопление водорода в виде клатратов (переход из пустот внутрь наночастиц). На потенциальной кривой система находится на склоне потенциальной кривой β -связи. Структурные изменения связанные с переходом β -водородных

связей в α -водородные связи на этой стадии не значительны (рис. 2).

При дальнейшем увеличении давления длины водородных β -связей уменьшаются, приближаясь к критической точке перехода в α -водородные связи. При достижении давления структурного перехода ($P = P_{кр}$) подсистема водородных β -связей находится в критической точке на потенциальной кривой, как это показано на рис. 2. Спонтанный переход водородных β -связей в α -связи приводит к образованию наночастицы воды, захватывающей водород, который находился ранее в пустотах между наночастицами воды.

Дальнейшее увеличение давления ($P > P_{кр}$) приводит к перераспределению и накоплению молекулярного водорода в клетках наночастиц воды и их частичному сжатию. При этом подсистема новых α -водородных связей попадает в область потенциала притяжения (рис. 2).

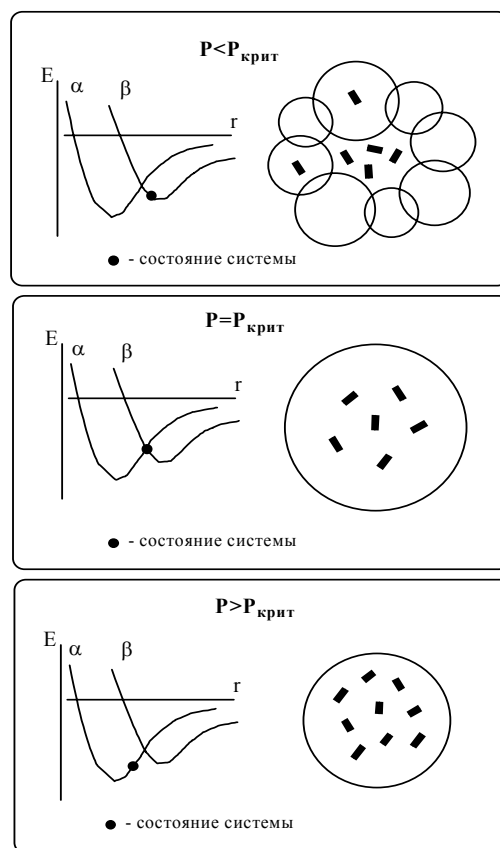


Рисунок 2 – Модель захвата молекулярного водорода в наночастицах воды

Обратный ход давления приводит к двум эффектам: а) выходу молекулярного водорода из наночастиц воды (в меньшей степени);

б) обратному изменению структуры как следствие межмолекулярного отталкивания молекул водорода друг от друга и от стенок клетки.

Так как система находится на склоне потенциальной кривой α -связи, то требуется дополнительная энергия на возврат в точку перехода α - и β -водородных связей. Это объясняет гистерезисное смещение кривых при уменьшении давления в эксперименте. Причём чем глубже находится точка на потенциальной кривой α -связи, тем сильнее гистерезисное смещение кривых давления.

Очевидно, что кроме наноструктурных изменений в модели необходимо учитывать межмолекулярное отталкивание молекул водорода. Этот эффект можно учесть введением в модель потенциального барьера перехода молекулы водорода через гексагон (O_6H_6). Если межмолекулярное отталкивание выше этого барьера, то молекула водорода будет переходить из пустотной области внутрь соседних супермолекул воды и соответственно уже не будет участвовать в «назревающем» структурном переходе.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТА

Равновесные параметры водородной α -связи нами найдены из квантово-химического расчёта гексагона $(H_2O)_6$ в базисе 6-31G*. Энергия и длина α -связи составили: $E_\alpha \sim -31,9$ кДж/Моль, $R_\alpha \sim 1,85$ Å. Потенциальную кривую α -водородной связи мы аппроксимировали в виде потенциала Морзе. Зная распределение заряда на атомах кислорода и водорода, мы рассчитали энергию и равновесную длину β -водородной связи в программном комплексе WinBond. Энергия и длина β -связи составили: $E_\beta \sim -18,1$ кДж/Моль, $R_\beta \sim 2,55$ Å. Потенциальную кривую β -водородной связи мы аппроксимировали в виде потенциала Ленарда – Джонса. В результате наложения двух кривых была получена двух-ямная потенциальная кривая с критической точкой топологического перехода при 2,35 Å (рис. 3). Активационный барьер для топологического перехода водородной связи β -типа в тип водородной α -связи равен $\sim 5,6$ кДж/Моль.

Межмолекулярное отталкивание между водой и молекулой водорода описано потенциальным барьером перехода [4] молекулы водорода через гексагон (O_6H_6), который составляет $\sim 6,1$ кДж/Моль (рис. 4).

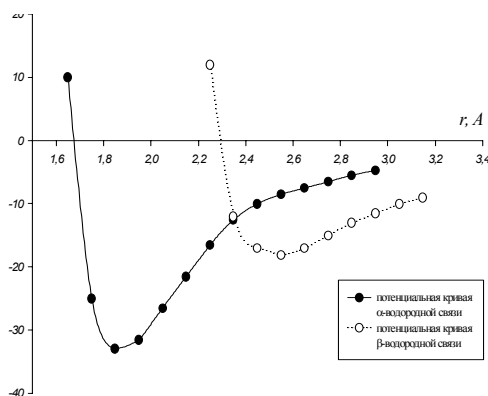


Рисунок 3 – Потенциальные кривые α - и β -водородных связей

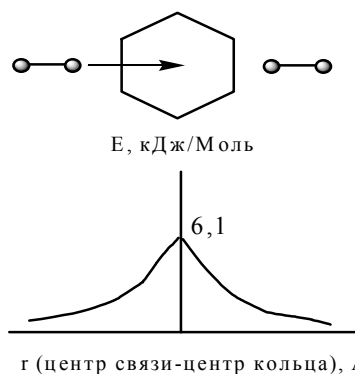


Рисунок 4 – Потенциальная кривая прохождения водорода через гексагон (O_6H_6)

Справедливы соотношения:

$$P = -\frac{dE}{dV} \approx -\frac{\Delta E}{\Delta V}, \quad (2)$$

$$P = P^{(1)} + P^{(2)}, \quad (3)$$

где $P^{(1)}$ – давление структурного изменения системы, $P^{(2)}$ – давление отталкивания водорода от стенки наночастицы воды.

Выражения для $P^{(1)}$ и $P^{(2)}$ имеют вид:

$$P^{(1)} = -\frac{\Delta E^{(1)}}{\Delta V^{(1)}} \Delta v_\beta, \quad (4)$$

где $\Delta E^{(1)}$ – энергия перехода β -связи в α -связь, $\Delta V^{(1)}$ – изменение объёма связи от равновесного значения до критической точки, Δv_β – изменение доли β -связей при структурном переходе.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАХВАТА МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В КЛЕТОЧНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ ВОДЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

$$P^{(2)} = -\frac{\Delta E^{(2)}}{\Delta V^{(2)}} \Delta C(H_2), \quad (5)$$

где $\Delta E^{(2)}$ — энергия перехода молекулы водорода через гексагон (O_6H_6), $\Delta V^{(2)}$ — изменение объема занятых водородом пустот между наночастицами воды от равновесного значения до критической точки, $\Delta C(H_2)$ — изменение доли клатратного водорода при структурном переходе.

Изменение доли клатратного водорода при структурном переходе как следует из описанного выше эксперимента равно 0,009.

Пространство, приходящееся на одну водородную связь, моделируем шаром с радиусом равным половине длины связи. Любое изменение объема системы есть изменение объема связей этой системы.

Примем справедливым равенство:

$$\Delta V^{(1)} = \Delta V^{(2)} = \Delta V. \quad (6)$$

Подставляя полученные величины в формулы (3), (4), (5), найдем давление образования клатратной фазы водорода: $P \sim 1,23$ kbar ($P_{\text{эксп}} \sim 1$ kbar).

Смещение кривых давления зависит от положения системы на кривой α -водородной связи. Если бы система находилась в критической точке, то обратный ход кривой совпал с прямым ходом (рис. 5).

Оценим максимально возможное смещение давления в случае когда система находится на дне потенциальной ямы α -водородной связи:

$$\bar{P} = \bar{P} - \left| P_{\text{смещения}}^{\text{max}} \right|, \quad (7)$$

где \bar{P} — давление перехода связей $\beta \rightarrow \alpha$ при повышении давления, \bar{P} — давление перехода связей $\alpha \rightarrow \beta$ при понижении давления, $\left| P_{\text{смещения}}^{\text{max}} \right|$ — смещение давления перехода при прямом и обратном ходе кривой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты моделирования могут быть полезны для ответа на многие вопросы, связанные с условиями накопления, хранения и извлечения водородсодержащих соединений в конденсированных фазах воды. Эти вопросы особенно актуальны в такой быстроразвивающейся области как водородная энергетика.

Выражение для $P_{\text{смещения}}^{\text{max}}$ имеет вид:

$$P_{\text{смещения}}^{\text{max}} = -\frac{\Delta E_{\alpha}^{\text{max}}}{\Delta V_{\alpha}^{\text{max}}} \Delta C(H_2), \quad (8)$$

где $\Delta E_{\alpha}^{\text{max}}$ — энергия перехода α -связи в β -связь, когда система находится на глубине потенциальной ямы, ΔV_{α} — изменение объема α -связи от равновесного значения до критической точки.

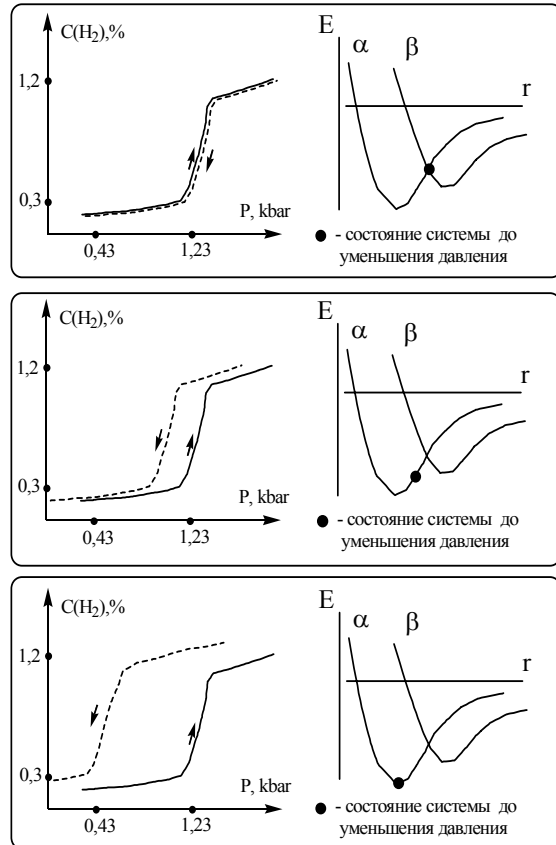


Рисунок 5 – Расчетные кривые содержания клатратного водорода от давления

Подставляя известные величины в формулы (7), (8) получим: $P_{\text{смещения}}^{\text{max}} = -0,81$ kbar,

$$\bar{P} = 0,42 \text{ kbar.}$$

Вид петли гистерезиса $C(H_2) - P$ при различных параметрах реализации квантово-размерного механизма перехода дан на рис.5

ЛИТЕРАТУРА

1. Barkalov O.I., Klyamkin S.N., Efimchenko V.K., Antonov V.E. Synthesis and composition of the clathrate phase in the H₂O-H₂ system at pressures up to 1.8 kbar. HYDROGEN MATERIALS SCIENCE AND CHEMISTRY OF CARBON NANOMATERIALS,

IX International Conference, Sevastopol-Crimea-UKRAINE, September 05-11, 2005.

2. 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.

3. Umezawa H., Matsumoto H., Tachiki M. Thermo field dynamics and condensed states. Am-

sterdam - New-York – Oxford: North-Holland Publishing Company, 1982.

4. Безносюк С.А., Пережогин А.А., Фомина Л.В. Компьютерное моделирование захвата протона, молекул водорода и метана в клеточных мультитруктурах воды и аморфного льда // *Известия АГУ*. – Т.3. – 2005. – С.7-11.

ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И АНИОННОГО ПАВ

С.В. Шилова, А.Я. Третьякова, А.Н. Безруков, В.П. Барабанов

Методами потенциометрии с применением ион-селективных электродов, вискозиметрии, солюбилизации красителя и тензиометрии изучены закономерности формирования полимер-коллоидных комплексов на основе частично кватернизованного поли-4-винилпиридина и додецилсульфата натрия в водно-изопропанольных средах с варьируемым содержанием органического соразтворителя. Выявлено соответствие между изменениями значений критической концентрации мицеллообразования свободного ПАВ и значениями критической концентрации агрегации ПАВ в присутствии полимера. Показана взаимосвязь объемных и поверхностных свойств исследуемой системы.

ВВЕДЕНИЕ

Полимер-коллоидные комплексы (ПКК), образующиеся в результате кооперативного взаимодействия природных и синтетических полиэлектролитов с противоположно заряженными ионами мицеллообразующих поверхностно-активных веществ, являются примером самоорганизующихся систем с необычной полимер-мицеллярной морфологией [1, 2]. Образование таких комплексов позволяет расширить области применения полиэлектролитов, создавая на их основе эффективные эмульгаторы, пенообразователи, стабилизаторы дисперсий, в том числе мицеллярных, везикулярных растворов, микро- и нанокапсул, живых клеток и т.д. [3]. Кроме этого, изучение ассоциации в системе полиэлектролит-ПАВ имеет фундаментальное значение для развития представлений о самоорганизации макромолекул синтетических и биологических полимеров [1-5].

Ранее нами были изучены особенности взаимодействия частично кватернизованных производных поли-4-винилпиридина с анионным ПАВ в водно-этанольных растворах [6]. Настоящая работа является продолжением исследований комплексообразования между синтетическими полиэлектролитами на осно-

ве поли-4-винилпиридина и ПАВ в смешанных водно-органических средах и направлена на установление взаимосвязи объемных и поверхностных свойств исследуемых систем.

Исследования в данной области представляют существенный интерес, поскольку многие технологические и биологические процессы, а также создание высокоэффективных катализаторов связаны с формированием ПКК в смешанных водно-органических средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись разбавленные растворы поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромида (ПВПБ) со степенью полимеризации 900. В данной работе использовали образец со степенью кватернизации 57%. Синтез и очистка образцов полимера описаны ранее (7). В качестве анионного ПАВ использовали додецилсульфат натрия (ДСН). ПАВ очищали трехкратной перекристаллизацией из этанола. Чистоту ДСН контролировали по величине критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в воде, которая по данным кондуктометрии и тензиометрии соответствовала литературным значениям ($8.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).