

Термодинамическое описание кристаллических фаз воды, содержащих водород

Р. К. Жданов^{+*1)}, В. Р. Белослудов⁺, Ю. Ю. Божко⁺, О. С. Субботин⁺, К. В. Гец⁺, Р. В. Белослудов[×]

⁺Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^{*}Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

[×]Institute for Materials Research, Tohoku University, 980-8577 Sendai, Japan

Поступила в редакцию 25 октября 2018 г.

После переработки 1 ноября 2018 г.

В рамках разработанной авторами статистико-термодинамической модели для описания клатратных соединений было проведено исследование областей стабильности кристаллических фаз в системе вода–водород. Исследована термодинамическая устойчивость содержащих водород льдов I_h ($C_0^{I_h}$), II (C_1), I_c (C_2), классического клатратного гидрата водорода структуры КС-II, а также новой фазы льда, заполненной водородом (C_0). Показано, что все рассмотренные фазы являются термодинамически устойчивыми, однако фаза C_0 является метастабильной по отношению к остальным фазам. Величины химического потенциала молекул воды в фазах C_0 и C_1 близки друг к другу, что приводит к экспериментальному наблюдению метастабильной фазы C_0 в области стабильности фазы C_1 .

DOI: 10.1134/S0370274X18240074

1. Введение. Клатратные гидраты – это соединения включения, которые образуются помещением молекул-гостей в полости каркаса-хозяина, состоящего из молекул воды. Данные соединения известны уже очень давно, но до сих пор активно изучаются как экспериментальными, так и теоретическими методами.

В работах Намиота [1] было показано, что из-за своего малого размера молекулы водорода способны заполнять пустоты в структуре льда I_h , образуя гидрат водорода на основе льда ($C_0^{I_h}$). При повышении давления происходит переход к структуре классического клатратного гидрата водорода структуры КС-II [2]. Дальнейшее повышение давления вызывает переход к заполненной водородом структуре льда II (фаза C_1) [3], еще большее увеличение давления делает более стабильной фазу гидрата водорода на основе льда I_c (фаза C_2) [3, 4].

Лед I_h и лед II при определенных условиях являются стабильными, а добавление водорода только смещает области их термодинамической устойчивости. Чистый лед I_c является метастабильным, но заполнение пустот в его структуре способно его стабилизировать.

Спустя более 10 лет после открытия классических гидратов водорода Ефимченко с коллегами об-

наружили присутствие новой, не основанной на базе какого-либо классического льда или известной структуре классических клатратных гидратов, фазы (фаза C_0) в диапазоне температур 100–270 К и диапазоне давлений 360–700 МПа [5], структурные данные для которой были получены в ходе дальнейших исследований [6]. Данная фаза оказалась промежуточной между фазой гидрата водорода КС-II и гидратом водорода на базе льда II . Как и лед I_c , фаза C_0 не существует без молекул-гостей, включенных в пустоты внутри структуры. Однако точная область существования обнаруженной новой фазы, а также ее термодинамические свойства, так и не были определены.

Несмотря на активное исследование системы вода–водород, основные усилия были направлены на исследование классических гидратов водорода, оставляя гидраты на основе льдов в тени.

Точное описание термодинамических свойств гидратов в широком диапазоне параметров возможно при использовании модели гидратов, разработанной авторами данного исследования [7, 8]. Предлагаемая модель не содержит феноменологических параметров и успешно применялась для термодинамического описания различных гидратных систем. В частности, для гидратов водорода была восстановлена линия фазового перехода лед I_h –гидрат КС-II [9] и было показано хорошее согласие с

¹⁾e-mail: rav@niic.nsc.ru

экспериментальными данными. В работе по моделированию гидратов гелия на основе льдов [10] была не только частично восстановлена для проверки фазовая диаграмма кристаллических фаз воды, но и были получены согласующиеся с экспериментом данные по фазовым равновесиям гидратов гелия. Таким образом, у нас есть основания говорить о достоверности модели и получаемых результатов.

Основной целью данной работы было теоретическое исследование термодинамической стабильности гидратных фаз в системе вода–водород: h_{II} , C_0 , $C_0^{I_h}$, C_1 , C_2 .

2. Детали расчетов. Зная любой из термодинамических потенциалов, возможно получить любой набор требуемых термодинамических параметров системы. В случае гидратов водорода структуры КС-II свободная энергия Гельмгольца F может быть записана в виде следующей суммы [7, 8]:

$$F = \tilde{F} + k_B T \sum_t^2 N_t \left[\left(1 - \sum_i^{k_t} y_t^i \right) \ln \left(1 - \sum_i^{k_t} y_t^i \right) + \sum_i^{k_t} y_t^i \ln \frac{y_t^i}{i!} \right] - k_B T N_Q S_c, \quad (1)$$

$$\tilde{F} = U(V, \{y\}) + F_{\text{vib}}(V, T), \quad (2)$$

где $U(V, \{y\})$ – потенциальная энергия гидрата, $F_{\text{vib}}(V, T)$ – энергия гармонических колебаний при фиксированном заполнении полостей t типа $\{y\} = \{y_t^i\}$, которые могут содержать i молекул гостей. Второй член в выражении (1) – энтропийный вклад подрешетки гостей. $y_t^i = N_t^i/N_t$ – степень заполнения полостей t типа кластерами, состоящими из i молекул. S_c – добавочная энтропия, вызванная разупорядочением протонов в молекулах воды ($S_c = \ln(3/2)$ для гидрата КС-II). N_Q – количество молекул воды.

Энергия колебаний $F_{\text{vib}}(V, T)$ может быть рассчитана с помощью метода решеточной динамики в квазигармоническом приближении [11, 12].

Для гидратов на основе льдов и для фазы C_0 выражение (1) может быть значительно упрощено. Решетка льдов содержит только один тип полостей (пустот) [10], что также выполняется для решетки фазы C_0 . Свободная энергия будет записана в виде [10]:

$$F^i(V, T, y_i) = \tilde{F} + k_B T N_i [(1 - y_i) \ln(1 - y_i) + y_i \ln y_i] - k_B T N_Q^i S_c^i, \quad (3)$$

где индексы $i = I_h, II, I_c, C_0$ соответствуют льдам I_h, II, I_c и фазе C_0 , y_i – степень заполнения полостей в структуре, N_Q^i – количество молекул воды в структуре типа i . S_c^i – добавочная энтропия (для льдов

I_h, I_c и фазы C_0 : $S_c^{I_h} = S_c^{I_c} = S_c^{C_0} = \ln(3/2)$, для льда II : $S_c^{II} = 0$, так как лед II является протоноупорядоченным).

Для описания взаимодействия молекул воды была использована модель SPC/E [13] с модифицированными параметрами [8]. Модель SPC/E является трехточечной моделью молекулы воды, т.е. описываемой тремя частицами, соответствующими кислороду и водородам, с неизменяемой геометрией. Заряд располагается на кислороде и водороде; кроме электростатического взаимодействия кислород способен взаимодействовать посредством сил вандер-Ваальса, описываемых потенциалом Леннарда-Джонса. Модификация модели SPC/E производилась изменением параметров Леннарда-Джонса таким образом, чтобы рассчитываемый при помощи этой модели коэффициент термического расширения льда I_h лучше согласовался с экспериментальными значениями. Параметры модифицированного потенциала в сравнении с оригинальным приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры модифицированной и не модифицированной модели воды SPC/E

| | SPC/E | модиф. SPC/E |
|--------------------------------|---------|--------------|
| Длина связи О–Н, Å | 1 | 1 |
| Угол НОН | 109.74° | 109.74° |
| Заряд на О, e | −0.8476 | −0.8476 |
| Заряд на Н, e | 0.4238 | 0.4238 |
| Кислород ϵ , кДж/моль | 0.65 | 0.65063 |
| Кислород σ , Å | 3.17 | 3.1556 |
| Водород ϵ , кДж/моль | 0 | 0 |
| Водород σ , Å | 0 | 0 |

Молекула водорода представлялась как сферически симметричная не заряженная частица только с ван-дер-ваальсовым взаимодействием, описываемым потенциалом Леннарда-Джонса. При этом параметры потенциала ϵ и σ для водорода были получены из комбинации дальнегодействующего дисперсионного взаимодействия [14] и короткодействующего отталкивания [15], что дало следующие параметры: $\epsilon = 0.7295$ кДж/моль и $\sigma = 2.64$ Å [16]. Данный потенциал хорошо подходит для описания взаимодействия молекул водорода в полости гидрата [17], так как он лучше описывает экспериментальное равновесное расстояние между молекулами водорода внутри полости гидрата.

Взаимодействие всех частиц в системе можно описать в виде суммы потенциалов Леннарда-Джонса и электростатического:

$$U_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r}. \quad (4)$$

Для определения силовых параметров потенциала Леннард–Джонса между различными типами частиц были использованы комбинаторные правила Лоренца–Берселота:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j), \quad (5)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}. \quad (6)$$

Начальная кристаллическая решетка фазы C_0 была взята из работы [18], описание гидратов на основе льдов можно найти в работе [10], гидратов водорода КС-II [9].

Для описания газовой фазы использовалась модель реального газа ван-дер-Ваальса [19].

3. Результаты. Используя метод решеточной динамики была подтверждена динамическая стабильность гидратной фазы C_0 , так как все собственные частоты колебаний данной структуры являются действительными.

На рисунке 1 приведена зависимость химического потенциала молекул воды в различных гидратных фазах от давления при фиксированной температуре 250 К. При других температурах характер зави-

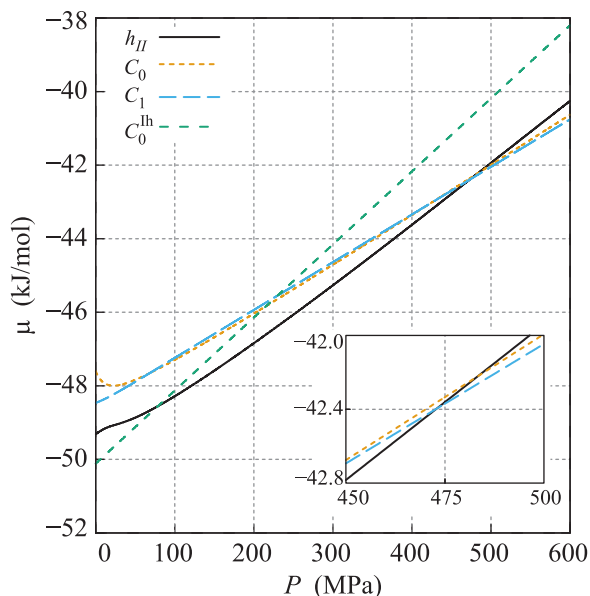


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость химического потенциала молекул воды в фазах C_0^{lh} , C_0 , C_1 , h_{II} от давления при температуре 250 К

симости не изменяется. Наименьшее значение химического потенциала показывает наиболее термодинамически стабильную гидратную фазу. Можно обна-

ружить, что при температуре 250 К и давлении 0–82 МПа фаза C_0^{lh} является наиболее стабильной, ее химический потенциал является минимальным, все остальные фазы являются метастабильными по отношению ко льду I_h . При давлении 82–472 МПа химический потенциал молекул воды в фазе h_{II} становится минимальным, что свидетельствует о стабильности фазы h_{II} . При дальнейшем повышении давления термодинамически стабильной становится фаза C_1 . Таким образом, при любом давлении фаза C_0 остается термодинамически метастабильной. Для температур выше 200 К не было обнаружено области, где химический потенциал молекул воды в фазе C_0 является минимальным, что позволяет говорить о том, что данная фаза не должна реализовываться с термодинамической точки зрения, однако, значение химического потенциала молекул воды в фазах C_0 и C_1 очень близки при давлении более 50 МПа. Подобная термодинамическая близость может служить причиной реализации в экспериментах [5, 18, 20] фазы C_0 в системе вода–водород, несмотря на то, что она является метастабильной.

4. Заключение. Используя единый подход для всех фаз в системе вода–водород, были рассчитаны области их термодинамической стабильности. Было обнаружено, что фаза C_0 является метастабильной по отношению к другим фазам. Однако значения химического потенциала молекул воды в данной фазе близки к значениям в стабильной фазе C_1 , что может служить причиной экспериментальной реализации данной фазы.

Авторы благодарны В. С. Ефимченко за предоставление предварительных данных по новой фазе.

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект номер V.44.4.9.

1. A. Y. Namiot and E. B. Bukhgalter, J. Struct. Chem. **6**(6), 873 (1965).
2. W. L. Mao, H. K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, and Y. Zhao, Science **297**(5590), 2247 (2002).
3. W. L. Vos, L. W. Finger, R. J. Hemley, and H. K. Mao, Phys. Rev. Lett. **71**, 3150 (1993).
4. W. L. Vos, L. W. Finger, R. J. Hemley, and H. K. Mao, Chem. Phys. Lett. **257**(5), 524 (1996).
5. V. S. Efimchenko, M. A. Kuzovnikov, V. K. Fedotov, M. Sakharov, S. Simonov, and M. Tkacz, J. Alloys Compd. **509**, S860 (2011).
6. G.-R. Qian, A. O. Lyakhov, Q. Zhu, A. R. Oganov, and X. Dong, Sci. Rep. **4**, 5606 (2014).

7. V. R. Belosludov, O. S. Subbotin, D. S. Krupskii, R. V. Belosludov, Y. Kawazoe, and J. Kudoh, *Mat. Trans.* **48**(4), 704 (2007).
8. O. S. Subbotin, T. P. Adamova, R. V. Belosludov, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, J. Kudoh, P. M. Rodger, and V. R. Belosludov, *J. Chem. Phys.* **131**(11), 114507 (2009).
9. R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov, *J. Chem. Phys.* **131**(24), 244510 (2009).
10. R. V. Belosludov, Y. Y. Bozhko, O. S. Subbotin, V. R. Belosludov, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, and V. M. Fomin, *J. Phys. Chem. C* **118**(5), 2587 (2014).
11. V. R. Belosludov, M. Y. Lavrentiev, and S. A. Syskin, *Phys. Status Solidi B* **149**(1), 133 (1988).
12. R. V. Belosludov, I. K. Igumenov, V. R. Belosludov, and V. P. Shpakov, *Mol. Phys.* **82**(1), 51 (1994).
13. H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**(24), 6269 (1987).
14. K. Murata, K. Kaneko, H. Kanoh, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **106**(43), 11132 (2002).
15. M. S. Bahramy, M. H. F. Sluiter, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **73**, 045111 (2006).
16. R. V. Belosludov, R. K. Zhdanov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov, *J. Renew. Sustain. Energy* **6**, 053132 (2014).
17. T. M. Inerbaev, V. R. Belosludov, R. V. Belosludov, M. Sluiter, and Y. Kawazoe, *Comput. Mater. Sci.* **36**(1–2), 229 (2006).
18. T. A. Strobel, M. Somayazulu, and R. J. Hemley, *J. Phys. Chem. C* **115**(11), 4898 (2011).
19. R. Zhdanov, O. Subbotin, L.-J. Chen, and V. Belosludov, *Int. J. Comput. Mat. Sci. Eng.* **1**(02), 1250017 (2012).
20. T. A. Strobel, M. Somayazulu, S. V. Sinogeikin, P. Dera, and R. J. Hemley, *J. Am. Chem. Soc.* **138**(42), 13786 (2016).