

ПРИОРИТЕТНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ Ш.18.

АТОМНАЯ, ТЕРМОЯДЕРНАЯ, ВОДОРОДНАЯ И КОСМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Программа Ш.18.1. Перспективные исследования получения водорода в солнечной и ветровой энергетике и использования в топливных элементах (координатор акад. В. Е. Накоряков)

В Институте теплофизики им. С. С. Кутаева при молекулярно-динамическом моделировании нейтральных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n \leq 100$ с использованием потенциалов взаимодействия различного типа получены данные о перманентной дипольной поляризации кластеров при изменении их размера и температуры, а также величины внешнего электрического поля. Показано, что при малых напряженностях поля наведенная поляризация определяется ориентационной поляризуемостью «жесткого» кластера, а не внутрикластерной переориентацией молекул. В рамках теории линейного отклика рассчитаны абсолютные сечения поглощения дальнего ИК-излучения отдельными кластерами воды и кластеризованным водяным паром, прослежены размерный и температурный эффекты. Установлено, что при кластеризации вращение молекул «замораживается»

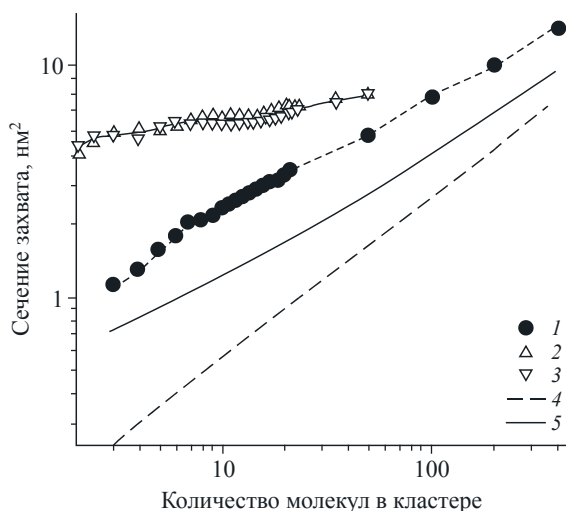


Рис. 17. Сечение захвата молекулы воды кластером $(\text{H}_2\text{O})_n$ (1), кластером $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (2) и кластером $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ (3) при температуре 200 К в зависимости от размера кластера n . Для сравнения приведены геометрическое сечение кластера в жидкокапельной модели (4) и сечение столкновения молекулы с кластером в модели твердых сфер (5).

уже в кластерах размером около десятка молекул; это приводит к резкому ослаблению поглощения газовой фазой в оптической области ($50\text{—}300\text{ см}^{-1}$). Одновременно усиливается поглощение излучения межмолекулярными либрационными колебательными модами, что сдвигает сечение в сторону максимума спектра теплового излучения Земли, в частности, окна прозрачности земной атмосферы $760\text{—}1000\text{ см}^{-1}$. Методом классических траекторий исследованы столкновения молекулы воды с кластером. Обнаружено, что при радиусе действия межмолекулярных сил, существенно меньшем размера кластера, сечение захвата при низких температурах в несколько раз превышает величину, оцениваемую по модели твердых сфер (рис. 17). Соответственно увеличивается поток молекул на кластер. Эффект связан с короткодействующими (дисперсионным и дипольным) взаимодействием и должен учитываться при построении адекватных моделей нуклеации и роста наночастиц в газовой фазе. Полярность кластеров воды увеличивает их физико-химическую активность в природных и технологических процессах. Полученные результаты носят приоритетный характер.

В том же Институте в результате экспериментальных исследований впервые показано, что при взаимодействии твердых массивных образцов циркония $\langle\text{Zr}\rangle$ или вольфрама $\langle\text{W}\rangle$ со сверхкритической водой (СКВ) ($T = 647\text{—}1015\text{ К}$, $P = 30\text{ МПа}$) образуются нанокристаллы моноклинных оксидов ZrO_2 или WO_3 (рис. 18) и H_2 . При взаимодействии $\langle\text{Zr}\rangle$ или $\langle\text{W}\rangle$ с СКФ $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ впервые установлено отличие в механизмах образования горючих газов. В частности, при окислении вольфрама CO не обнаружен до появления первого слоя наночастиц $(\text{WO}_3)_n$. В дальнейшем $(\text{WO}_3)_n$ проявляют большую каталитическую активность, чем $(\text{ZrO}_2)_n$. Об этом, в частности, свидетельствует различное содержание CH_4 в составе летучих продуктов: 80 % от равновесного при

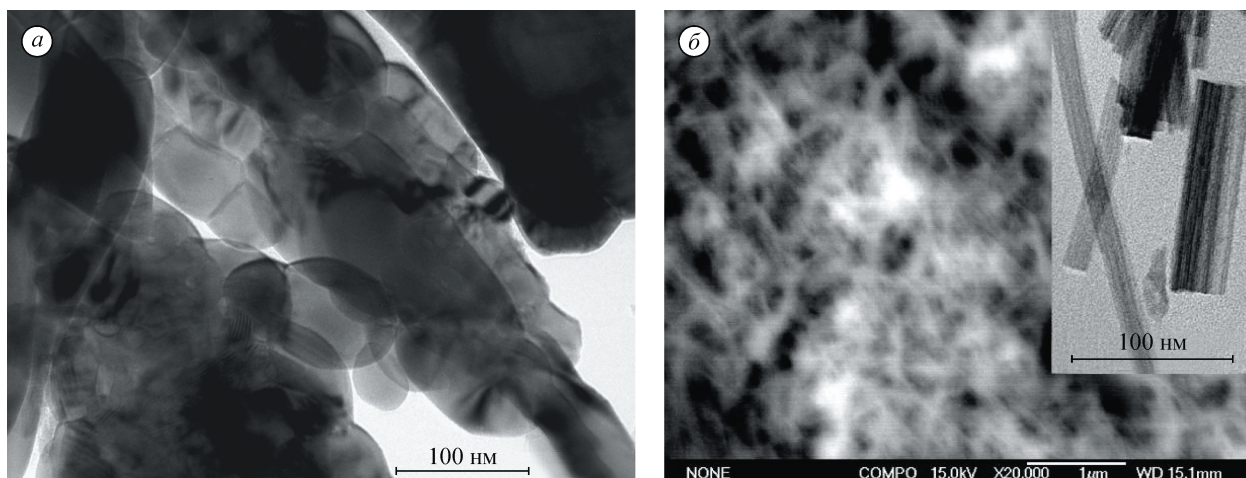


Рис. 18. Наночастицы ZrO_2 (а) и WO_3 (б), полученные в реакции $Me + СКВ$.

окислении W и всего лишь 15 % — при окислении Zr, несмотря на большее отношение CO/H_2 . Важно отметить, что весь массив Zr в СКВ достаточно быстро переходит в наночастицы с образованием водорода и большого количества тепла, что важно для ядерной энерге-

тики. Данные о различии во взаимодействии Zr и W с СКФ H_2O/CO_2 имеют значение для разработки новых катализаторов и при использовании металлов для гидрогенизации в процессах СКВ-конверсии низкосортных топлив.