Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
(повне найменування вищого навчального закладу)

Фізико-енергетичний факультет
(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

Кафедра фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології
(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

# Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)
магістр
(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему «Розрахункова модель отримання водню з сірководню під дією електричного поля змінної напруги»

Виконав: студент 6 курсу, групи НФ-61
напряму підготовки (спеціальності)
8.0402040 - «прикладна фізика»
(шифр і назва напряму підготовки, спеціальності)

Ржевська А.Л.
(прізвище та ініціали)
Керівник: Кулик О.П.
(прізвище та ініціали)
Рецензент
(прізвище та ініціали)

Харків - 2017 року

# Реферат

Ржевська Анастасія Леонідівна. Розрахункова модель отримання водню з сірководню під дією електричного поля змінної напруги (дипломна робота магістра).- Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2017. – 62 с.

Робота складається з вступу, трьох розділів, висновків; містить 13 рисунків, 5 таблиць, список використаних джерел з 41 найменувань.

Розглянуто модель опису реальної молекули сірководню за допомогою її двовимірного аналогу – віртуальної молекули сірководню (ВМС). Довжина зв'язку H-S та маса атома сірки перенормовані за умови рівності власних частот коливань ВМС та реальної молекули. За допомогою комп'ютерного моделювання отримано стійку ВМС, досліджено її лінійну і нелінійну динаміку у зовнішньому електромагнітному полі. Показано, що під дією електричного поля змінної амплітуди на резонансній частоті спостерігається дисоціація ВМС, розрив її зв'язків має граничний характер і залежить від кута дії електричного поля. Встановлено, що в області, де завжди відбувається розрив зв'язку H-S, зв'язок H-H має островки стабільності. Розраховані оптимальні параметри дисоціації ВМС.

***Ключові слова***: водень, сірководень, дисоціація, віртуальна молекула сірководню, електричне поле, розрахункова модель

# Реферат

Ржевская Анастасия Леонидовна. Расчетная модель получения водорода из сероводорода под воздействием электрического поля переменного напряжения (дипломная работа магистра). - Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2017. – 62 с.

Работа состоит из вступления, трех разделов, выводов; содержит 13 рисунков, 5 таблиц, список использованных источников из 41 наименований.

Рассмотрено модель описания реальной молекулы сероводорода с помощью её двухмерного аналога – виртуальной молекулы сероводорода (ВМС). Длина связи H-S и масса атома серы перенормированы при условии равенства собственных частот колебаний ВМС и реальной молекулы. С помощью компьютерного моделирования получена устойчивая ВМС, исследована ее линейная и нелинейная динамика во внешнем электромагнитном поле. Показано, что под действием электрического поля переменной амплитуды на резонансной частоте наблюдается диссоциация ВМС, разрыв ее связей имеет граничных характер и зависит от угла воздействия электрического поля. Установлено, что в области, где всегда происходит разрыв связи H-S, связь H-H имеет островки стабильности. Рассчитаны оптимальные параметры диссоциации ВМС.

***Ключевые слова***: сероводород, диссоциация, виртуальная молекула сероводорода, собственные частоты, длина связи, внешняя сила.

*Зміст:*

Вступ……..7

Розділ 1. Огляд існуючих та перспективних методів отримання водню

1.1 Водень, як паливо……....9

1.2Методи отримання водню……..11

1.2.1 Виробництво водню з природних палив……12

1.2.2 Отримання водню методом електролізу……14

1.3 Сірководень, як джерело водню. Добуток сірководню з Чорного моря...16

1.3.1 Джерела надходження сірководню в води Чорного моря……16

1.3.2 Способи отримання сірководню……18

1.4 Отримання водню з сірководню ($H_2S$)……22

1.4.1 Термічний розклад сірководню……..24

1.4.2 Плазмохімічний метод……24

1.4.3 Радіоліз……..25

1.4.4 Фотоліз……..26

Розділ 2. Модель віртуальної молекули сірководню

2.1 Хімічна модель молекули сірководню……29

2.2 Фізична модель молекули сірководню……34

2.3 Коливання молекули……..36

2.4 Визначення коефіцієнта фіктивного зв'язку Н-Н і параметрів ВМ……...40

Розділ 3. Дисоціація молекули сірководню

3.1 Лінійна динаміка атомів ВМ у полі монохроматичної електромагнітної хвилі……...44

3.2 Нелінійна динаміка ВМ…….47

3.3. Дисоціативні режими ВМ у полі монохроматичної електромагнітної хвилі……...52

3.4 Оптимальні параметри дисоціації……56

Висновок

Список використаних джерел

## Вступ

В наші дні як ніколи актуальним є питання використання відновлювальних джерел енергії. Для України з її потенціалом розвитку альтернативних джерел енергії та нестачею власних енергетичних ресурсів, це питання має стояти особливо гостро.

В Україні частка виробництва енергії з використанням відновлюваних джерел енергії становить менше 1.2% від усіх видів її паливно-енергетичних ресурсів. Необхідність розвитку альтернативної енергетики в Україні також обумовлена крайньою зношеністю енергетичного комплексу, значними витратами на імпорт енергоносіїв, наявністю розвиненої промислової інфраструктури для виробництва енергоустановок, екологічними проблемами, пов'язаними з паливно-енергетичним комплексом.

Актуальність використання екологічно чистого палива полягає і в тому, що в останні десятиліття на планеті виникли глобальні екологічні проблеми (зміна клімату, руйнування озонового шару та ін.). За наявними оцінками, щорічний промисловий викид вуглекислого газу в атмосферу перевищує 5 млрд. тонн, а окису вуглецю - близько 300 млн.тонн. У світі обсяг викидів в порівнянні з 50-ми роками збільшився в 3,5 рази і має стійку тенденцію до зростання.

Таким чином, в даний час проблема пошуку альтернативних, екологічно чистих джерел енергії може бути віднесена до числа найбільш актуальних і перспективних для енергетики. Згідно з однією з робочих гіпотез, активно обговорюваних в даний час, для отримання такого роду палива може бути використаний водень, який є екологічно чистим енергоносієм. Одним з можливих способів отримання водню, поряд з утилізацією перевиробленої електроенергії з атомних електростанцій (електроліз води), може бути використання технології його видобутку з природного сірководню глибинних вод Чорного моря.

Мета роботи: проаналізувати існуючі методи отримання водню, дослідити процес дисоціації молекули сірководню під дією електромагнітного поля змінної напруги.

Об’єкт дослідження: двомірний аналог (ВМС) реальної молекули сірководню.

У першому розділі наведені основні характеристики водню у якості топлива, розглянуті традиційні методи його отримання. Також у якості джерела водню пропонується застосовувати $H_2S$. Розглянуті існуючі методи отримання водню з сірководню. Другий розділ містить теоретичну інформацію про молекулу $H_2S$, опис динаміки віртуальної молекули сірководню (ВМС) та розрахунок параметрів ВМ. У третьому розділі чисельно аналізується динаміка атомів в ВМ, що знаходиться в полі монохроматичної електромагнітної хвилі. Також досліджена нелінійна динаміка і описані дисоціативні режими ВМ в полі електромагнітної хвилі.

*Розділ 1*

## *1.1 Водень, як паливо*

Водень - найпоширеніший елемент у Всесвіті (92%). Він переважно становить міжзоряну речовину, формує основну масу зірок. Наше Сонце, щонайменше, наполовину складається з водню. Власне, зірки світять завдяки безперервному термоядерному «згорянню» водню в їхніх надрах і перетворенню його в інертний гелій.

У природі водень зустрічається переважно в зв'язаному вигляді (вода, мінерали, вугілля, нафта, живі істоти, органічні речовини). У вільному вигляді невеликі кількості водню іноді викидаються вулканами, в результаті дифузії розсіюючись в атмосфері. А так як середня швидкість теплового руху молекул водню через їх малу масу близька до другої космічної, то з шарів атмосфери ці молекули відлітають в космічний простір.

При звичайних умовах водень - газ без кольору і запаху, майже в 15 разів легший за повітря. Має дуже високу теплопровідність, порівняно з теплопровідністю металів. Це відбувається через легкість молекул водню і, отже, через велику швидкість їх руху. Водень добре розчиняється в деяких металах: в одному об’ємі паладію, наприклад, розчиняється до 900 об'ємів водню. У співвідношенні 2:1 з киснем утворює вибуховий гримучий газ. Температура згоряння водню надзвичайно висока – 2800 С. Водень є чудовим відновлювальником.

Водень є одним з найбільш ймовірних замінників мінерального палива в майбутньому. До переваг водню відносяться:

1. Широка поширеність. Води в океані вистачить для будь-якого реально необхідної кількості водню. Крім того, Україна має доступ до самого великому в світі анаеробного резервуару. 92% Чорного моря займають вода з сірководнем і різними водневомісними сполуками (HDO, $D_2O$, HDS, $D_2S$).

Дослідники [1] вважають, що в разі отримання комерційної сірки і водню екологічно чистий метод глибинної аерації може виявитися рентабельним.

2. Відсутність забруднення навколишнього середовища при отриманні енергії (крім того, численні дослідження показали, що завдяки високій фізико-хімічної активності водню досить його 5-10% добавки до вуглеводневого топлива, наприклад бензину, щоб знизити токсичність вихлопних газів на 65-75%, а витрата палива знизити на 30-40%). При згорянні водню в кисні токсичні вихлопи відсутні, а при згорянні в повітрі набагато нижче, ніж у ДВС на бензині [2]. Використання водню дозволить усунути один з основних недоліків автомобільних двигунів: різке зниження ККД з 30 до 10% на часткових навантаженнях в умовах міської експлуатації. Водень навіть при невеликих добавках 1-6% до бензину вже дозволяє підняти паливну економічність на часткових навантаженнях на 30-40%. Це досягається завдяки тому, що гранична величина займання для водню ширша, ніж для бензину. Межі займання у відсотках за обсягом для водню знаходяться в інтервалі 4,7 - 74,2, а для бензину - 0,59-6,0.

3.Широкі масштаби промислового споживання як хімічного реагенту.

4. Як паливо він має високий вміст енергії на одиницю маси 120,7 МДж / кг, що вище за будь-яке органічне паливо [3]. При з'єднанні водню з киснем в електрохімічному генераторі відбувається пряме перетворення хімічної енергії в електричну з високим коефіцієнтом корисної дії.

5. Перспективність використання автономних джерел енергії, заснованих на топливних елементах (ТЕ), в яких водень застосовується як відновник.

Використання водню як моторного палива для автомобілів може здійснюватися за кількома варіантами:

- застосування самого водню;

- застосування водню спільно з традиційними нафтовими паливами;

- використання водню як палива в паливних елементах.

## *1.2 Методи отримання водню*

Водень майже не зустрічається в природі в чистому вигляді і повинен вилучатись з інших з'єднань за допомогою різних хімічних методів. Однією з головних переваг водневої енергетики є різноманітність способів отримання водню, так як вона підвищує енергетичну безпеку і знижує залежність від окремих видів сировини. До основних методів отримання водню відносяться: парова конверсія метану і природного газу, газифікація вугілля, електроліз води, піроліз, часткове окислення, біотехнології [4]. Всі методи отримання водню умовно можна розділити на лабораторні та промислові.

У лабораторних умовах в даний час застосовується:

- взаємодія активних металів з кислотами:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2;$$

- взаємодія алюмінію (або цинку) з водними розчинами лугів:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2.$$

У промисловості:

- електроліз води і водних розчинів лугів і солей:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2,$$

$$2NaCl + 2H_2O = H_2 + Cl_2 + 2NaOH;$$

- пропускання парів води над розпеченим вугіллям при 1000 °С:

$$C + H_2O = CO + H_2;$$

- парова і парокиснева конверсія метану:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

$$CH_2 + O_2 = 2CO + 3H_2;$$

- використання ядерної енергетики;

- використання альтернативних джерел енергії.

З розвитком виробництва водню у великих масштабах зазнали змін і методи його отримання. Так, залізо-паровий процес, газифікація твердого палива і виділення водню з утворенням коксового газу поступилися місцем більш економічним новим способам, однак старі методи і в даний час продовжують ще застосовуватися в промисловості в невеликих масштабах [4].

### *1.2.1 Виробництво водню з природних палив*

Отримання водню із природних органічних палив в даний час є найбільш широко освоєним методом. Основною технологією є парова конверсія метану. За вказаною технологією отримують близько 85% виробленого в світі водню, що обумовлено досить високою (більше 80%) ефективністю процесу, його реалізацією на рівні великомасштабного виробництва, порівняно невисокою (на даний момент) вартістю і налагодженої інфраструктурою транспортування вихідної сировини. В результаті вартість водню для даної технології виявляється найнижчою в порівнянні з вартістю водню, отриманого іншими методами. При цьому вона істотно знижується в міру збільшення продуктивності [4].

*Парова конверсія метану (ПКМ)*

Парова конверсія вуглеводневих газів отримала широке поширення після Другої світової війни і в даний час є найбільш рентабельним способом виробництва водню. Собівартість процесу 2-5 дол. за кг водню. В майбутньому можливе зниження ціни до 2-2,5 дол., включаючи доставку і зберігання.

Процес відділення водню від вуглецевої основи в метані протікає в трубчастих печах (хімічних парових реформерах) при зовнішньому підводі теплоти при температурах 750-850 °С через стінку труби на каталітичних поверхнях (нікель, корунд і ін.).

Основні реакції процесу:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2.$$

*Газифікація вугілля* - найстаріший спосіб отримання водню. Перший газогенератор був побудований у Великобританії в 40-х роках XIX століття. Отримання водню з вугілля пов'язано з термічним розкладанням води, а вугілля використовується в якості енергоресурсу і хімічного реагенту, на вугілля одночасно діють водяною парою з киснем - парокиснева конверсія. Для всіх цих виробництв характерні великі поодинокі потужності агрегатів і відсутність обмежень для потоків енергії. Основні реакції процесу газифікації вугілля:

$$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$$

$$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$$

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$$

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO.$$

Основні недоліки отримання водню з природних палив - викиди в атмосферу великих кількостей $CO_2$, утилізація якого вимагає значних капітальних витрат і експлуатаційних витрат, тим самим істотно підвищуючи вартість кінцевого продукту. Крім цього, будучи ідеальним для великомасштабного виробництва, метод погано адаптується на установки малої продуктивності, необхідні для децентралізованого виробництва водню (наприклад, заправних станцій, автономних енергосистем і т.п.). Ще одним недоліком методу є

наявність в кінцевому продукті домішок CO і $CO_2$, що висуває додаткові вимоги до очищення водню при його використанні в ряді пристроїв [4].

З цих причин отримання водню з природних палив зазвичай розглядається як перехідна технологія від сформованої інфраструктури енергоринку до водневої економіки майбутнього. У далекій перспективі ця технологія, мабуть, буде витіснятися іншими.

Слід зазначити, що з точки зору екології стратегія виробництва водневого палива з викопних вуглеводнів мало чим відрізняється від безпосереднього спалювання природних палив. Якщо в останньому випадку шкідливі викиди в атмосферу з'являються на стадії використання палива, то в першому ми маємо практично ті ж викиди на стадії його отримання. Тому основними компонентами нових технологій виробництва водню з органіки є процеси уловлювання супутніх викидів в атмосферу, включаючи $CO_2$.

### *1.2.2 Отримання водню методом електролізу*

Мабуть, в найближчому майбутньому методи отримання водню з використанням вуглецевої сировини будуть основними. Однак сировинні та екологічні обмеження процесу парової конверсії метану стимулюють розробку процесів виробництва водню з води. Серед способів отримання водню з води найбільший інтерес в контексті атомно-водневої енергетики представляють електроліз, термохімічні і термоелектрохімічних цикли.

Отримання водню і кисню електролізом води здійснюється по порівняно простий технологічній схемі [4]. Підготовка сировини - чистої води - і первинна переробка водню і кисню, які утворюються при електролізі (охолодження, очищення від лужного туману, осушення), не вимагають складного устаткування. Електроліз води протікає за загальним сумарним виразом:

$$H_2O = H_2O + 0{,}5O_2.$$

Для отримання водню електролізом води використовують дистильовану або обезсолену природну воду, що дозволяє уникнути накопичення в електроліті різних домішок. Однак незважаючи на ці заходи, в електроліті при тривалій роботі накопичуються домішки, містяться (хоча і в невеликій кількості) в живильній воді або з'являються в ньому в результаті корозії деталей електролізерів. Звичайними домішками до електроліту є $CO_3^{2-}$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $SiO_3^2$, залізо, продукти руйнування металевих деталей електролізера і діафрагми.

Питома електропровідність звичайної водопровідної води невелика і близька до $10^{-1}$ Ом / м, а дуже чистою дистильованої води - близько $4 \cdot 10^{-6}$ Ом / м. Для збільшення питомої електропровідності води при електролізі застосовують водні розчини електролітів - кислот, лугів, солей. У промисловості в даний час використовують майже виключно лужні електроліти: водні розчини їдкого калію або їдкого натрію.

Лужний електроліз - процес проходження електричного струму через розчин електроліту (20-30% розчин КОН або NaOH) від анода до катода, внаслідок чого на них відповідно утворюються гази водень і кисень:

$$2OH^- \rightarrow 0{,}5O_2 + H_2O + 2e^-$$ катод;

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH-$$ анод;

$$H_2O \rightarrow H_2 + 0{,}5O_2$$ сумарна реакція.

Незважаючи на великий обсяг досліджень і розробок в області електролізерів з ТПЕ, висока вартість мембрани (близько 200 дол. на 1 $м^3$/год водню при 1 А/$см^2$), електрокаталізаторів із застосуванням дорогоцінних металів (Pt, Ir, Ru), високі вимоги до чистоти води і конструкційних матеріалів (в основному, Ti) призводять до відносно високу вартість такого типу електролізерів [4].

## *1.3 Сірководень, як джерело водню. Добуток сірководню з Чорного моря.*

Проблеми підвищення енергетичної і екологічної безпеки вимагають від країн Чорноморського регіону пошуку нових джерел відновлюваної енергії, одним з яких є використання енергетичного потенціалу сірководневої зони Чорного моря. Країни регіону, починаючи з 70-тих років минулого сторіччя і особливо в останні роки, активно займаються цим питанням і вже вийшли на практичні результати.

### *1.3.1 Джерела надходження сірководню в води Чорного моря*

Аналіз літературних відомостей, які є на даний час, дозволяє зробити висновок про те, що існує три основних, різних за своєю значимістю, джерела надходження $H_2S$ у водойми Землі. Вони умовно можуть бути розділені за способом надходження сірководню в воду.

Перше джерело забезпечує його надходження в результаті відновлення присутніх в воді сульфатів, що виникають при розкладанні органічних речовин. Друге джерело поставляє сірководень, який виникає при гнитті органічних речовин. Третє джерело доставляє сірководень з тріщин земної кори, тобто має вулканічне походження (сірководень гідротермальних вод або нафтових пластів) [13].

На думку багатьох дослідників, значна частина чорноморського сірководню утворюється в поверхневому шарі опадів анаеробної зони. У 1960 р Ю.І.Сорокін вперше досліджував інтенсивність сульфатредукції в глибоководних чорноморських відкладеннях [5]. Він встановив, що найбільш інтенсивно процес утворення сірководню відбувається в поверхневому шарі донних опадів товщиною 1-2 см. На глибині 5 см швидкість сульфатредукція зменшувався в 20-30 разів у порівнянні з поверхнею, а на глибині 10 см в

поверхневому шарі опадів цей процес взагалі не спостерігався. Розподіл інтенсивності сульфатредукції по площі дна моря нерівномірно.

Максимальні значення зафіксовані на схилах в периферійних районах (50-100 мг/м$^2$ добу), мінімальні - в зоні халістаз (1-5 г/м$^2$ добу).

На основі наявних даних були розраховані щорічні продукція відновленої сірки з опадів сірководневої зони ($5{,}53 \cdot 10^6$ т/рік) і кількість акумульованої в опадах відновленої сірки ($0{,}28 \cdot 10^6$ т). Загальний потік сірки $H_2S$ з опадів в воду оцінюють як різниця між всієї виробленої і акумульованої сірої - $5{,}25 \cdot 10^6$ т/рік. У перерахунку на $H_2S$ це становить $5{,}58 \cdot 10^6$ т/рік.

Наявність процесу сульфатредукції в опадах дійсно не викликає сумнівів, але про напрямок і обсяги потоку сірководню через кордон вода-осад можна судити тільки знаючи закономірності його розподілу в мулових і придонних водах [5].

Порівняння даних щодо розподілу сірководню в придонних і мулових водах поверхневих відкладень демонструють, що надходження $H_2S$ з опадів в воду може відбуватися лише в районах схилу і периферії западини. На величезній площі глибоководної частини моря концентрація $H_2S$ в мулових водах значно менше, ніж в придонних, і його дифузія з опадів неможлива. Таким чином, експериментальні дані не підтверджують широко поширеної думки про те, що донні відкладення по всій площі анаеробної зони є джерелом надходження сірководню в водну товщу басейну [5,6].

В цілому, донні відкладення не тільки споживають сірководень з води в кількості близько $4 \cdot 10^6$ т/рік, але ще і самі виробляють приблизно таку саму кількість $(3\text{-}5) \cdot 10^6$ т/рік.

Утворення сірководню за рахунок сульфатрепродукції в Чорному морі здійснюється не тільки в опадах, а й у водній товщі. Найбільш активно цей процес протікає під верхньою межею поширення сірководню в шарі

максимуму інтенсивності його окислення. На глибинах 80-300 м при 9°С утворюється 48,5-111,5 (середнє 80) мг $H_2S$ / ($м^2$ добу) або $8.7 \cdot 10^6$ т $H_2S$ / ($м^2$ рік), а на глибинах 1700-2000 м - 1,35-64,5 (середнє 33) мг $H_2S$ / ($м^2$ добу) або $3,6 \cdot 10^6$ т $H_2S$ / ($м^2$ рік) [7,8]. Приріст сірководню до вод Чорного моря за рахунок процесів сульфатредукції в товщі води є домінуючим і оцінюється на рівні 87-96% від його загального надходження [9]. Концентрація сірководню в поверхневих шарах води регулюється його окисленням [10-12].

Наведені вище данні дозволяють розглядати Чорне море як один з найбільших у світі родовищ сірководню, яке може бути джерелом товарної сірки та енергії. Якщо враховувати той факт, що щорічний приріст сірководню становить щонайменше 4-9 млн. т. [7,8] , то загальні його запаси можна оцінити у 28-63 млрд.т.. Якщо з Чорного моря щорічно видобувати близько 25 млн.т сірководню, то це буде еквівалентно отриманню енергії порядку 9,25 млрд. кВт·год (при згорянні один кілограм сірководню дає енергію 1334 кДж, а кілограм метану - 2044 кДж [13]). Це становить 6,3% від рівня виробництва електроенергії АЕС РФ (147,6 млрд. кВт год. у 2005 році) і 10,4% від рівня виробництва електроенергії АЕС України (88,782 млрд. кВт год. у 2005 році). Отже, Чорне море, як джерело сірководню, може внести вагому добавку в енергобаланс України. Також це зупинить приріст забруднення, викликаного сірководнем. На відміну від інших горючих корисних копалин запаси сірководню є відновлювальними [14].

### *1.3.2 Способи отримання сірководню*

Рішення технічної задачі вилучення $H_2S$ з морської води обумовлено наступними, різними за своєю складністю факторами:

- в морській воді $H_2S$ присутні не тільки у вільному, але і в зв'язаному стані, в складі гідросульфітів. Одна тонна глибинної води містить від 1,2 до 10 г $H_2S$ і його сполук;

- проблема підйому насичених глибинних сірководневих мас морської води;

- виділення сірководню з морської води.

Наявні пропозиції і методи по даному напрямку мають різну ступінь апробації та, як наслідок, варіанти їх реальної технічної реалізації.

*Підйом газоводянної суміші.* Вирішення цього питання має велике значення для подальших розробок способів поділу та використання сірководню. І для вирішення цієї проблеми розглянемо два методи підйому води на той рівень, який необхідний для подальшого технологічного процесу.

Перший метод базується на тому що б прокласти труби до рівня де знаходиться розчинений у воді сірководень і викачувати його з берега, проте, цей метод вимагає великих енерговитрат.

Другий метод вимагає установку платформи в морі. Авторське свідоцтво на спосіб очищення природних водойм від сірководню [15], в якому пропонується використовувати у морі вертикальний канал з жорсткими стінками. Піднявши насосом один раз воду з цього каналу, можна отримати газоводяний фонтан за рахунок різниці гідростатичного тиску у морі на рівні нижнього зрізу каналу і тиску газоводяного суміші на тому ж рівні всередині каналу. При цьому, за твердженням авторів, практично не треба витрачати енергію на перекачку глибинних шарів на поверхню для підйому сірководневих водних мас з глибини завдяки використання так званого ефекту ерліфта (газліфта).

Суть останнього полягає в наступному. Для забезпечення руху води вгору по трубі поміщають в нижню частину труби (каналу) вертикальні пластини, наприклад, з активованого алюмінію, який зазвичай застосовують при протекторного захисту корпусів судів. При взаємодії з морською водою такий сплав частково розкладає воду, виділяючи при цьому водень. Водень, піднімаючись вгору, захоплює вгору і воду в трубі (первинний ерліфт). З

воднево-водяної суміші, що рухается до поверхні води, за рахунок падіння тиску починає виділятися розчинений сірководень, тим самим підсилюючи ефект ерліфта.

*Методи відділення сірководню від води:*

1.Автори проекту Л. І. Гольцова і Л. А. Юткін [16] запропонували придонні шари морської води з районів аномально високий вміст сірководню піднімати на певну технологічну висоту, де їх піддавати дії електрогідравлічних ударів, що забезпечить відділення сірководню, а очищену воду повертати назад у море.

2. У роботі [17] запропоновано використовувати безпосередньо на глибині мембранні абсорбери з високоселективною модифікованою мембраною (наприклад, серагель, сульфосіл), або гліколі і аміни. У цих абсорберах $H_2S$ розчиняється в сотні разів краще, ніж в морській воді, що дозволяє дуже ефективно витягати $H_2S$ з морської води з подальшим його витяганням на поверхні.

3. У цій же роботі [17] запропонований спосіб відділення сірководню з морської води, заснований на тому, що при дії ультрафіолетового випромінювання певної довжини хвилі (180-253 нм) $H_2S$ селективно дисоціює на водень і сірку:

$$H_2S + hv \rightarrow H + HS$$

При цьому пропонується розмістити потужне джерело УФ-випромінювання на необхідній глибині, де буде відбуватися фотодисоціація $H_2S$ і гідросульфатів. Утворений водень підніматиметься вгору разом з нерозчинної у воді сіркою.

4. Перспективним представляється використання озону, що бомбардують в морську воду на необхідну глибину для окислення сірководню та

гідросульфідів. Спосіб заснований на відомій [17] технології очищення пластових і дренажних вод сірчаних підприємств. Він полягає в окисленні сірководню у воді озонованим повітрям з утворенням води і сірки.

Для обробки морської води УФ або озоном без підйому її на поверхню автори [17] пропонують досить оригінальне рішення: на глибину опустити трубу з закритим дном, в котрому пророблені спеціальні профільні отвори, з яких під впливом гідростатичного тиску на рівні дна труби і вібратора розпорошуються струменя води (V ~ 100 м/с). У трубі за рахунок таких фізичних впливів відбувається виділення і дисоціація $H_2S$ і гідросульфітів. Газ, що утворився, відкачується на поверхню, аерозолі конденсуються на стінах, стікають в спеціальні відсіки, з яких конденсат нагнітається на поверхню або в море.

Утилізація газоподібного сірководню може бути реалізована одним з методів:

- спалювання газоподібного сірководню

з отриманням теплової енергії;

- розкладання газоподібного сірководню на водень і сірку;

- спалювання газоподібного сірководню з отриманням теплової енергії для термокаталітіческого розкладання сірководнь на водень і сірку.

Безпосереднє спалювання сірководню є найбільш невигідним пропроцесом з екологічних наслідків, тому попутні гази будуть викидатися в навколишнє середовище.

Одним з можливих рішень безпечної утилізації сірководню є його розкладання на водень і полімерну сірку. Таке розкладання сірководню може бути здійснено за допомогою плазмохімічної, радіаційної, термічної або фотолізних дисоціації.

В енергетичному відношенні (по теплоті згоряння) 1 м$^3$ сірководню еквівалентний 0,65 м3 метану. Однак, якщо при спалюванні останнього крім води утворюється діоксид вуглецю -$CO_2$, який нині розглядається як один з основних факторів глобального потепління, то продуктом безпосереднього спалювання сірководню є діоксид сірки -$SO_2$, подальша переробка якого дозволяє отримати, крім додаткової теплоти, цінний продукт неорганічного синтезу - сірчану кислоту.

При розкладанні сірководню і подальшому спалюванні водню виходить 14-кратний енергетичний виграш

$$H_2S + Q > H2 + S;$$

$$2H_2 + O_2 > 2H_2O + 14Q.$$

Сірководень - це готова енергоакумулююча речовина до того ж, на відміну від нафти - це заповнювати джерело енергії.

## *1.4 Отримання водню з сікроводню ($H_2S$)*

При спалюванні водню єдиним продуктом реакції є вода, тому безперервно ведеться пошук нових джерел отримання водню, переважно з поновлюваних ресурсів. Одним з таких, практично невичерпних, джерел водню може бути сірководень, запаси якого обчислюються мільярдами тон, а його щорічне отримання в видобувних і переробних галузях промисловості оцінюється сотнями мільйонів тон. Водночас, сірководень є одним з найбільш токсичних речовин, тому він повинен бути вилучений з газів, що відходять і стічних вод промислових виробництв до рівня нижче допустимих меж. Усі способи утилізації сірководню, що використовуються нині в промисловості, зводяться до окислення його киснем повітря з отриманням твердої сірки і води або сірчаної кислоти, при цьому водень необоротно зв'язується у вигляді води, тим самим виключається можливість його використання в якості екологічно чистого енергетичного палива.

Прямий термічний розклад сірководню на водень і сірку здійснюється по реакції:

$$H_2S = H_2 + S - Q$$

Процес повного розкладання сірководню на водень і сірку є ендотермічним (ентальпія реакції при кімнатній температурі становить 0,25 кВт год/м$^3$ $H_2S$) і для ефективного розкладання $H_2S$ потрібні температурі 1500 ÷ 2000 K.

В [30] викладаються фізико-технологічні основи виробництва електроенергії з чорноморської води шляхом вилучення сірководню і спалювання його в газотурбінних установках. Тут наведені характеристики і схема енергетичної установки потужністю 10 МВт, а також оцінка економічної ефективності. Розрахунки показують, що при спалюванні в повітрі 1 кг сірководню в секунду при ККД процесу, що дорівнює 20%, забезпечується отримання електричної потужності ~ 10 МВт. Величина потоку спалюваного сірководню визначається розмірами і формою кожного газозбірника, їх кількістю, характеристиками і концентрацією каталізатора. При спалюванні сірководню утворюється сірчана кислота. Оцінки показують, що при роботі енергоустановки потужністю 10 МВт можна виробляти дві залізничні цистерни 96% -ної сірчаної кислоти на добу.

Вартість кожної установки разом з платформою оцінюється в 2,5 млн.дол. США. Термін виготовлення однієї установки 9 місяців, прогнозований термін окупності - два роки. Однак, безпосереднє спалювання сірководню не є єдиним способом отримання енергії. Крім того, у цього методу є істотний недолік: попутні гази потрапляють в навколишнє середовище і вимагають застосування очищення високої вартості.

Одним з можливих рішень цієї проблеми є дослідження таких методів дисоціації сірководню, як плазмохімічний [19], радіаційний [20-23], термічний [24-25], фотолізних [26-28].

### *1.4.1 Термічний розклад сірководню*

Існує спосіб термічного розкладання сірководню на водень і сірку. Він включає в себе пропускання газу, який містить $H_2S$, через реакційну зону за температури 850-1600°С, де відбувається розкладання сірководню на $H_2$ та S. Далі газ охолоджується до температури 110-150°С для того, щоб устворена сірка сконденсувалась (US 4302434, C 01 B 17/04, 24.11.81). До недоліків цього способу відносяться: висока температура (яка необхідна для отримання високого проценту розкладання сірководню); велике споживання енергії, що необхідна для перебігу реакції і компенсацію можливих тепловтрат; ймовірність зниження ступеня розкладання $H_2S$ за рахунок повторної взаємодії водню і сірки під час охолодження газу; неможливість використання даного способу для переробки газів, які у своєму складі містять вуглеводні та інші домішки, що можуть піддаватися піролізу за високих температур; мала ефективність процесу при зменшенні концентрації $H_2S$ у вихідному газі, що містись сірководень; необхідність застосування спеціальних дорогоцінних конструкційних матеріалів з високою термостійкістю для забезпечення високотемпературної реакційної зони. Окрім того, проведення реакції розкладу сірководню за високих температур призводить до утворення газоподібної сірки, що складається з енергонасичених молекул $S_2$. Останнє погано впливає на загальну термодинаміку усього процесу.

### *1.4.2 Плазмохімічний метод*

У плазмохімічній реакції водень з сірководню можна отримати практично з тим же енерговитратами, що і з метану. Економічно це може виявитись навіть вигідніше, оскільки побічний продукт реакції - сірка- дорожча за вуглець.

Процес розкладу сірководню в нерівноважній плазмі СВЧ-розряду.

$$H_2S \rightarrow HS + H$$

$$HS \rightarrow H + S$$

На базі плазмохімічного розкладання сірководню можливе створення безвідходної екологічно чистої технології його переробки. Тверді і рідкі відходи в процесі переробки не утворюються. Після розкладання в продуктах присутні сірка в рідкому або газоподібному стані, водень і залишки нерозкладеного сірководню. Сірка відділяється конденсацією. Водень легко може бути виділений з газоподібних продуктів як традиційними методами, наприклад, аміновим, так і з застосуванням полімерних мембран, а залишився сірководень повертають на вхід установки.

### *1.4.3 Радіоліз*

Одним з методів отримання водню, як з води, так і з сірководню, є радіоліз. Значення радіаційного виходу водню G ($H_2$) для чистої води знаходяться в інтервалі від 0,45 до 1,65 мол./100 єВ в залежності від умов і типу радіації. Істотно підвищити G ($H_2$) можливо при радіолізі порошкоподібних гідроокисней або кристалогідратів [20,21], у міру зневоднення відновлюваних водою або водяною парою. В даному випадку радіаційний вихід водню становить в середньому 20,41 мол./100 єВ. В роботі [22] досліджено процес радіаційного розкладання сірководню. Експерименти проводились у два етапи. Перша серія експериментів була проведена на чистому $H_2S$ (температура - 250°С, доза опромінення - 1,5 Мрад). У другій - сірководень розкладався в присутності дрібнодисперсного каталізатора $A1_2O_3$ (при температурах 200 і 25°С, доза опромінення становила 0,5 Мрад). Результати досліджень представлені на рисунку 1.1.

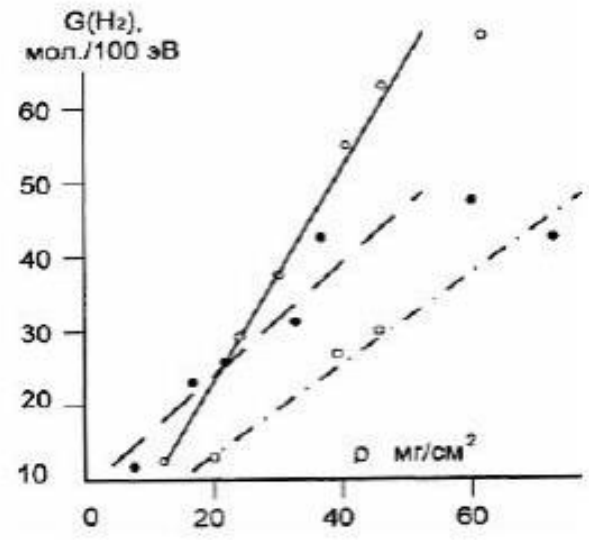



Рис. 1.1 Залежність виходу газоподібного водню від густини сірководню: ●- терморадіоліз; ○- термо-каталітичний радіоліз(200°С); ▫- каталітичний радіоліз (25°С)

Як видно з рис. 1.1 , усі залежності виходу газоподібного водню від густини сірководню в досліджуваній області мають лінійний характер. Зі збільшенням густини $H_2S$ і температури зростає і радіаційний вихід водню.

Суміш сірководню з оксидом вуглецю піддавалася опроміненню іонізуючим випромінюванням з метою збільшення виходу водню [23]. Встановлено, що найбільш оптимальним для даного процесу інтервалом температур є 400-500°С, а доза опромінення становить $(2,5\text{-}3,0)*10^{17}$ єВ/см3. При цьому досягалася ступінь конверсії, що дорівнює 50%.

### *1.4.4 Фотоліз*

Фотохімічній дисоціації сірководню присвячені роботи [26-29]. Основний принцип фотоліза - підбір довжини хвилі світлового опромінення, що підлягає дисоціації речовини , щоб це опромінення відповідало (або було близько) до максимуму (піку) поглинання світла. Такий максимум відповідає частотам

коливання атомів в молекулах даної речовини. Ці коливання посилюються під впливом світла з близькою до них довжиною хвилі, входять з нею в резонанс (цим і пояснюється сильне поглинання світла з такою довжиною хвилі), що і стимулює розрив зв'язків між атомами, які коливаються з даної частотою.

Молекула $H_2S$ має структуру близьку до рівнобедреного трикутника з атомом S у вершині. Кут між зв'язками S з атомами H дорівнює 92°06', міжатомні відстані 2(S-H) рівні 1,336 Å. Довжина хвилі коливань атомів водню по відношенню до атому сірки приблизно 2730 Å (Точніше 2721,92 Å і 2733,36Å) [26]. Ці частоти лежать в інтервалі довжин хвиль спектра випромінювання ртутної лампи (2483-5770 Å), причому найбільш інтенсивна лінія в цьому спектрі має довжину хвилі λ = 2537 Å близьку по частоті коливань атомів водню в молекулі $H_2S$.

В роботі [27] підтверджено раніше висловлене зарубіжними авторами твердження, що первинний акт фотохімічного впливу на $H_2S$ полягає у відриві атомарного водню з утворенням вільного радикала SH:

$$H_2S \rightarrow H + SH.$$

Надалі радикали SH і атоми H реагують між собою утворюючи молекулярний водень і сірку. Показано, що з усіх можливих реакцій, в основному реалізуються пов'язані з диспропорціонуванням (зміною співвідношення компонент) радикалів SH:

SH + SH → H2S + S (87%) і диспропорціонування радикалів SH тільки 13% радикалів утворюють водень, а 87% реагують з регенерацією молекул $H_2S$ і утворенням сірки.

Розглядаючи наведені варіанти вилучення і утилізації (дисоціації) сірководню, необхідно відзначити наступне:

-описані способи є досить складними і ресурсо- і енерговитратними;

-при їх описі практично відсутні дані про економічну ефективність та оцінку їх використання в замкнутому комплексі отримання енергії;

Отже є необхідність у пошуку нових екологічно чистих, ефективних та менш складних методів отримання водню з сірководню. Сама ідея активного управління перебігом хімічних реакцій на мікрорівні з метою отримання нових або збільшення виходу певних продуктів реакції досить нова і досить плідна. Оптичне управління в молекулярних системах є одним з напрямків, що бурхливо розвиваюся у сучасної хімії. Цілеспрямований вплив на внутрішньо-молекулярну динаміку став можливим, перш за все, з появою можливості генерувати інтенсивні світлові імпульси дуже малої тривалості з вузьким спектром [30]. Інтенсивний розвиток подібних фемтосекундних технологій послужив причиною настільки ж бурхливого розвитку фемтосекундної лазерної хімії, основним завданням якої є управління виходом хімічних реакцій за допомогою фемтосекундних лазерних імпульсів [30,031].

Лазери нових поколінь дозволяють генерувати імпульси когерентного випромінювання тривалістю порядку одиниці фемтосекунд (ФС) (1 фс = 10-15с). Тривалість фемтосекундного імпульсу можна порівняти з періодом власних коливання молекули, що в принципі робить фемтосекундний лазер засобом управління поведінкою окремих атомів і молекул.

Однією з найбільш важливих і цікавих завдань управління в молекулярних системах є завдання селективної дисоціації багатоатомних молекул в слабких змінних електромагнітні поля в інфрачервоному діапазоні частот (що приблизно відповідає молекулярним коливанням).

У даній роботі розглядається комп’ютерне моделювання процесу дисоціації молекули сірководню у електромагнітних полях змінної напруги з метою отримання водню.

# *Розділ 2*

## *2.1 Хімічна модель молекули сірководню*

Молекула сірководню являє собою трьохатомну молекулу $H_2S$, яка складеться з одного атома сірки та двох атомів водню. Її схематичний вид представлено на рисунку 2.1.

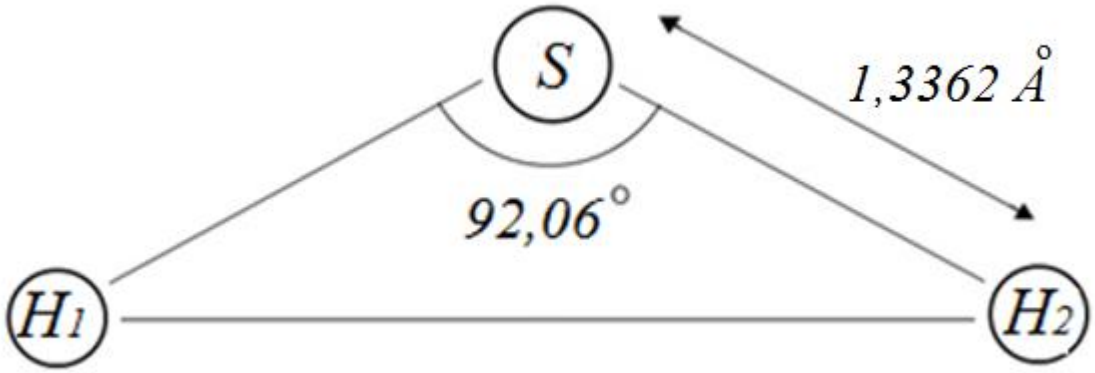



Рис.2.1 Схема молекули сірководню.

Атоми водню з'єднані з атомом сірки ковалентними хімічними зв'язками, в кожному з яких задіяно по одному електрону (на малюнку ці зв'язки зображені лініями).

Рівноважна довжина зв’язку H-S дорівнює 1,3362 Å. Валентний кут (кут між валентними зв’язками) дорівнює 92,06º його відхилення від 180° обумовлено наявністю неспареного електрона у атома водню. Енергія зв’язку H-S дорівнює $6{,}046 * 10^{-19}$Дж. Цю енергію також називають анергією дисоціації молекули, оскільки її перевищення призводить до розриву зв’язку, що відповідає дисоціації молекули [32].

У роботі досліджується коливання даної молекули за допомогою комп’ютерного моделювання під дією зовнішнього змінного електромагнітного поля, що генерується за допомогою лазерного випромінювання.

Управління внутрішньої динамікою молекул може здійснюватися багатьма шляхами, проте один з найперспективніших складається в впливі на молекули за допомогою електромагнітного поля, що осцілює на частотах, близьких до частот коливань атомів в молекулах. Новітні лазерні технології дозволяють не тільки створювати такі поля, але оперативно змінювати форму і тривалість імпульсів. Частоти коливань молекул лежать в інфрачервоній області спектра. Відповідні періоди коливань вимірюються, для двоатомних молекул, десятками фемтосекунд (1 фс = $10^{-15}$ с). Найбільш швидкодіючі сучасні лазери дозволяють створювати імпульси в тому ж часовому діапазоні, дозволяючи тим самим впливати на молекулу в її реальному часі. З цією можливістю пов'язане виникнення так званих фемтосекундних технологій [33,34].

Терагерцовим випромінюванням називається електромагнітне випромінювання в інтервалі частот від 0,3 до 10 ТГц, тобто $0{,}3 \cdot 10^{12}$ - $10 \cdot 10^{12}$ Гц (довжина хвилі 1 мм - 30 мкм). Цей частотний інтервал займає частину електромагнітного спектра між інфрачервоним (ІЧ) і мікрохвильовим діапазонами, тому його часто також називають далеким ІЧ або субміліметровим діапазоном. У терагерцевому діапазоні лежать спектри випромінювання астрономічних об'єктів, а також спектри складних органічних молекул (таких як молекули білків і ДНК, деяких вибухових речовин, шкідливих речовин - забруднювачів атмосфери).

До природних джерел терагерцового випромінювання відноситься, наприклад, космічне реліктове випромінювання.

*Генерація та детектування терагерцового випромінювання ультракороткими лазерними імпульсами.*

Типова схема генерації та детектування терагерцового випромінювання ультракороткими лазерними імпульсами представлена на рис. 2.1. У цій схемі лазерний пучок фемтосекундного (ФС) лазера поділяють на два: пучок накачки і зондуючий (пробний) пучок. Більш потужний пучок накачки використовується для генерації терагерцового імпульсу. Генерація відбувається, як правило, при впливі лазерного імпульсу накачки на деякий кристал або спеціальну структуру. Зондуючий пучок використовується для детектування терагерцового імпульсу. Для детектування може використовуватися кристал або структура, аналогічна тій, що застосовується для генерації. Детектування відбувається за рахунок зміни деякої характеристики (наприклад, поляризації) зондуючого імпульсу в присутності терагерцового імпульсу. Загальним для всіх механізмів детектування є когерентність оптичних імпульсів (накачки і зондуючого) і терагерцового імпульсу. Під когерентністю в даному випадку розуміється зв'язок фази терагерцового імпульсу з деякою характеристикою (зазвичай, інтенсивністю) оптичного імпульсу. Цей зв'язок з високою точністю постійний в часі. Флуктуації частоти повторення лазерних імпульсів або механічні вібрації однакові для терагерцового імпульсу і імпульсу накачки і тому не порушують цієї когерентності. Імпульс накачування і зондючий імпульс є репліками одного і того ж імпульсу і тому також зберігають когерентність. Таким чином, терагерцовий і зондуций імпульси виявляються прив'язані один до одного по фазі. Завдяки такій прив'язці зондуючий імпульс взаємодіє в детекторі кожен раз з однією і тією же ділянкою терагерцового імпульсу. Тривалість зондуючого імпульсу становить, як правило, десятки фемтосекунд, що значно менше періоду терагерцового імпульсу (300 - 1000 фс), тому можна вважати, що зондуючий імпульс взаємодіє з деякими постійним полем. Вносячи

тимчасову затримку зондуючого імпульсу по відношенню до імпульсу накачки (і пов'язаного з ним терагерцовий імпульсу), можна підбирати відносний час приходу в детектор зондуючого і терагерцового імпульсів і детектувати різні ділянки імпульсу з часовим дозволом, що відповідають тривалості зондуючого імпульсу. Скануючи інтервал часових затримок за допомогою механічної лінії затримки (див. Рис. 2.2), можна отримувати хвильову форму (осцилограму) терагерцового імпульсу. Щоб витягти спектральну інформацію застосовують перетворення Фур'є. Для збільшення чутливості схеми пучок накачування модулюють за допомогою механічного переривника (модулятора), і детектують викликану терагерцовий імпульсом модуляцію пробного пучка за допомогою синхронного підсилювача. [35].

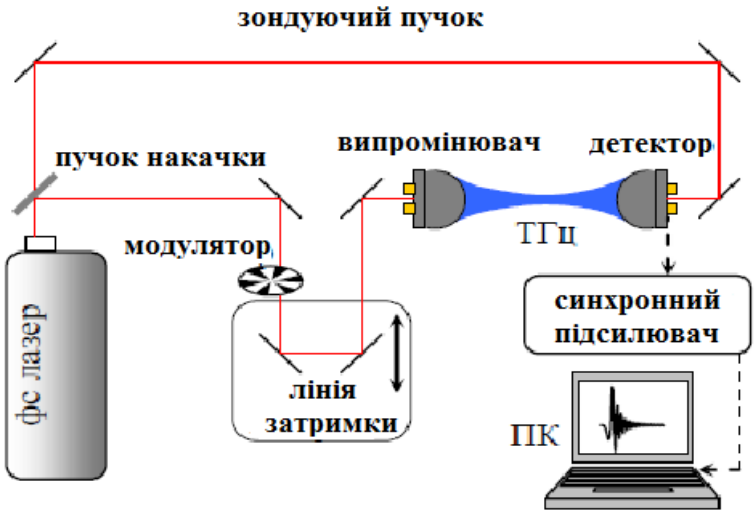



Рис.2.2. Принципова схема генерації та детектування терагерцового випромінювання ультракороткими лазерними імпульсами.

Дослідження процесу дисоціації виконано на моделі молекули сірководню ($H_2S$). В якості моделі молекули розглядається система трьох кінетично пов'язаних осциляторів Морзе, з яких два - однакові (зв’язок HS), а третій - в кілька разів менше (фіктивний зв'язок H-H). Уже в подібній найпростішої моделі багатоатомної молекули виявляються характерні риси складної

динаміки подібних систем. При дослідженні процесу дисоціації існує кілька принципових труднощів:

1) істотна нелінійність задачі і, відповідно, залежність частот коливань від амплітуди (енергії), а також невиконання принципу суперпозиції (оскільки перебіг процесів має місце при великих значеннях енергій), внаслідок чого коливання не можна вважати малими і лінійними;

2) достатня кількість обмінів енергією між різними ступенями свободи внаслідок їх пов'язаності - енергія окремих зв'язків навіть при відсутності управління не зберігається.

Наведений список труднощів далеко не повний, і стосується лише механічного опису внутрішньомолекулярної динаміки. Проте, перераховані проблеми вже істотно ускладнюють аналіз рівнянь руху (хоча б тому, що неможливо використовувати асимптотичні методи і отримати наближені рішення). Також ускладняються синтез управління (програмного, з використанням зворотного зв'язку або без нього). Крім того, в даній роботі ми не торкаємося питань квантово-механічного моделювання і квантово-механічних ефектів, впливу сильних полів на структуру і динаміку молекули і багатьох інших питань фізичної інтерпретації.

Відзначимо, однак, що в силу припущень про короткочасність і малі амплітуди керуючого поля, воно не повинно істотно змінювати параметри внутрішньомолекулярної динаміки, а те, що процеси відбуваються при великих значеннях енергій, дозволяє говорити про близькість класичного і квантового підходів до моделювання молекулярної динаміки (при коректній постановці задачі).

Таким чином, вихідна задача зводиться до дослідження коливань системи кінетично пов'язаних нелінійних осциляторів при відсутності зовнішніх впливів і при наявності потенційних сил спеціального виду. При цьому

бажано враховувати вимоги малості управління і його робастності (тобто стійкості результатів по відношенню до зміни початкових даних і параметрів системи).

## *2.2 Фізична модель молекули сірководню*

Розглянемо двовимірну модель молекули. Атоми моделюються точковими масами, де $m_H$ - маса атома водню, $m_S$ - маса атома сірки. У положенні рівноваги конфігурація молекули має вигляд рівнобічного трикутника. Позначимо: $a_{HS}$ - рівноважну відстань між атомами водню і сірки, $a_{HH}$ - рівноважну відстань між атомами водню.

Проведемо з центру мас системи радіус-вектори . Позначимо $\overrightarrow{R_S}$ -радіус-вектор сірки, а $\overrightarrow{R_{H_1}}$ і $\overrightarrow{R_{H_2}}$ - радіус-вектори атомів водню. Знайдемо координати атомів сірки та водню у системі центра мас. Для цього скористуємось наступною формулою:

$$\frac{m_{H_1}\vec{R}_{H_1}+m_{H_2}\vec{R}_{H_2}+m_S\overrightarrow{R_S}}{m_{H_1}+m_{H_2}+m_S}=0 \qquad (1)$$

Це можна записати через координати x,y атомів молекули. Оскільки:

$$\overrightarrow{R_{H_1}}=\{X_{H_1};Y_{H_1}\},\ \overrightarrow{R_{H_2}}=\{X_{H_2};Y_{H_2}\},\ \overrightarrow{R_S}=\{X_S;Y_S\}$$

Маємо:

$$\frac{m_{H_1}X_{H_1}+m_{H_2}X_{H_2}+m_SX_S}{m_{H_1}+m_{H_2}+m_S}=0 \qquad (2)$$

$$\frac{m_{H_1}Y_{H_1}+m_{H_2}Y_{H_2}+m_SY_S}{m_{H_1}+m_{H_2}+m_S}=0 \qquad (3)$$

Для зручності розташуємо центр мас у точці з координатами (0;0). Знаючи рівноважну відстань між атомами і скориставшись формулами (2),(3) можна знайти їх координати. Тоді координати атомів $H_1, H_2, S$ відповідно дорівнюють (-1.814;-0.572), (1.814;-0.572), (0; 0.231).

Нехай $\vec{F}_{H_1}$, $\vec{F}_{H_2}$ і $\vec{F}_S$ – вектор сили, з якою електромагнітне поле діє відповідно на атоми водню і сірки, а $\vec{F}_{H_1S}$, $\vec{F}_{H_1H_2}$, $\vec{F}_{SH_1}$, $\vec{F}_{SH_1}$, $\vec{F}_{H_2S}$, $\vec{F}_{H_2H_1}$ – вектори сил впливу атомів, позначених першими, на атоми, позначені другими. Тоді система рівнянь руху має вигляд:

$$\begin{cases} m_H \frac{d^2\overrightarrow{R_{H_1}}}{dt^2} = \vec{F}_{H_1} + \vec{F}_{H_1S} + \vec{F}_{H_1H_2} \\ m_S \frac{d^2\overrightarrow{R_S}}{dt^2} = \vec{F}_S + \vec{F}_{SH_1} + \vec{F}_{SH_1} \\ m_H \frac{d^2\overrightarrow{R_{H_2}}}{dt^2} = \vec{F}_{H_2} + \vec{F}_{H_2S} + \vec{F}_{H_2H_1} \end{cases} \quad (4)$$

Вважаємо, що електромагнітне поле описується монохроматичною хвилею, що поширюється у заданому напрямку. Крім електричного, на молекулу має впливати і магнітне поле від зовнішнього джерела, проте оцінки показують, що його вплив значно слабкіший, тому в даній роботі магнітне поле розглядатися не буде [38,39].

Оскільки розрахунки проводиться у системі центру мас і молекула нерухома, то сумарна дія напруженості електричного поля на молекулу дорівнює нулю. В такому випадку для модулів зовнішніх сил можна записати наступні рівняння:

$$\left|\vec{F}_{H_1}\right| = \left|\vec{F}_{H_2}\right| = -\frac{1}{2}|\vec{F}_S| = |F| \quad (5)$$

Напрямок дії зовнішньої сили задається ортом $\vec{e}$ : $\vec{F} = \left|\vec{F}\right|\vec{e}$, а її величина співвідношенням $\left|\vec{F}\right| = d'\,E(t)$, $d'$- похідна від дипольного моменту зв'язку H-S по відстані між атомами, $E(t)$- амплітуда електричного поля, яка задається ззовні.

Для сил всередині молекули справедливе співвідношення: $\vec{F}_{AB} = -\vec{F}_{BA}$.

Визначимо величину сил всередині молекули. Припустимо, що внутримолекулярні сили парні та центральні. Це припущення відповідає потенціалу Морзе для поля силової взаємодії [8]:

$$\Pi_{AB}(\vec{r}) = D_{AB}(\exp(-2\alpha_{AB}(r - a_{AB})) - 2\exp(-\alpha_{AB}(r - a_{AB}))) \quad (6)$$

де $D_{AB}$ - енергія зв'язку між атомами A і B, $a_{AB}$ - рівноважна відстань між ними, $\alpha_{AB}$- параметр, що характеризує ширину потенційної ями.

З рівняння (6) випливає визначення величини і напрямку сили між атомами A і B:

$$\vec{F}_{AB} = -\frac{d}{dr}\Pi_{AB}(\vec{R}_A - \vec{R}_B)\frac{\vec{R}_A - \vec{R}_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (7)$$

## *2.3 Коливання молекули*

Ступінь свободи - термін з математики. У вузькому сенсі число ступенів свободи - це різниця кількості незалежних змінних і кількості незалежних рівнянь їх зв'язку. У більш широкому сенсі ступінь свободи - це незафіксована координата, від якої залежать властивості системи. В даному випадку число ступенів свободи - кількість незалежних координат, необхідних для опису того чи іншого виду руху молекули в загальному випадку.

Для опису поступального руху будь-якої молекули газу в тримірному просторі в загальному випадку потрібно три координатні осі (x, y, z). Тому молекула будь-якого газу має 3 поступальні ступені свободи.

Число обертальних ступенів свободи молекули газу визначається її будовою. У одноатомних молекул немає обертальних ступенів свободи. Якщо один атом встановити на початку координат - його обертання не призводить до змін. Лінійні молекули мають дві обертальні ступені свободи, так як одну з трьох осей координат, наприклад, x - можна провести уздовж осі молекули і, тим самим, виключити її (до змін буде приводити обертання навколо двох осей y і z, що залишилися). Нелінійні молекули мають три обертальні ступеня свободи. Число коливальних ступенів свободи $n$ залежить від числа атомів в молекулі ($N$) і визначається за формулами:

$n = 3N - 5$ (Для лінійних молекул)

$n = 3N - 6$ (Для нелінійних молекул)

Ці вирази легко обґрунтувати наступним чином. У частинок одноатомного газу кінетична енергія розподілена за трьома ступенями свободи поступального руху. Якщо молекула утворена з N атомів, вона зберігає 3N ступенів свободи, які мали N вільних атомів, проте розподіляються вони по різним видам молекулярного руху. Три з них будуть припадати на поступальний рух молекули, дві (для лінійних) або три (для нелінійних) - на обертальний рух молекули як цілого. Решта (3N-5 або 3N- 6) припадають на зміну форми молекули, на її згинання або розтягнення її зв'язків, тобто на коливальний рух. Це і є число коливальних ступенів свободи молекули або число незалежних коливальних координат, що описують коливальний рух атомів в ній [ 36].

Будь-який коливальний рух молекули подається як накладання її нормальних (власних) коливань. Число нормальних коливань дорівнює числу осциляторів, числу ступенів свободи.

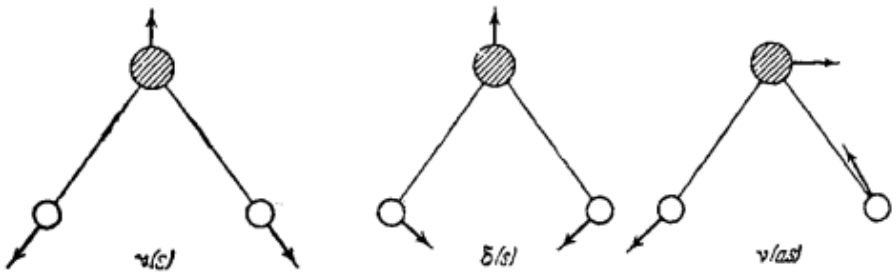


Рис.2.3.1 Схематичне зображення коливань молекули сірководню.

Молекула сірководню має два симетричних коливання і одне антисиметричне, як показано на рисунку.

Дослідження нелінійних диференціальних рівнянь істотно важче і складніше, ніж лінійних. Тому в тих випадках, коли це можливо, завжди прагнуть

лінеаризувати нелінійне диференціальне рівняння, тобто замінити його наближено деяким лінійним диференціальним рівнянням, рішення якого досить близько до рішення вихідного нелінійного рівняння.

Оскільки система рівнянь (4), нелінійна, для подальших розрахунків її треба лінеаризувати. Найпростіший спосіб лінеаризації заснований на розкладанні нелінійної функції в ряд Тейлора з подальшим відкиданням нелінійних членів розкладання. Лінеаризація нелінійного рівняння завжди проводиться відносно деякого, заздалегідь обраного рівноважного стану [37]. В даному випадку рівноважний стан визначається координатами атомів $H_1, H_2, S$ в молекулі :

$$r_{H_1} = (-1.814;\ -0.572)$$

$$r_{H_2} = (1.814;\ -0.572)$$

$$r_S = (0;\ 0.231).$$

Далі необхідно застосувати розкладання у ряд Тейлора, яке у загальному випадку для функції $f(x)$ у точці $x_0$ має вигляд :

$$f(x) = f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!}(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2 + \cdots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!}(x - x_0)^n$$

Аналіз лінеаризованої системи рівнянь (4) під час відсутності зовнішнього електромагнітного поля і з урахуванням міжатомної взаємодії призводить до наступних рівнянь для частот власних коливань молекули:

$$(2m_s a_{HS}^2 + m_H a_{HH}^2)C_{HS} - 2m_S m_H a_{HS}^2 \omega^2 = 0 \quad (8)$$

$$2a_{HS}^2 m_S m_H^2 \omega^4 + (m_H^2 a_{HH}^2 C_{HS} - 4m_H^2 a_{HS}^2 C_{HS} - 4m_H m_S a_{HS}^2 C_{HH} - 2m_S m_H a_{HS}^2 C_{HS})\omega^2 + 4m_S a_{HS}^2 C_{HS} C_{HH} + 8m_H a_{HS}^2 C_{HS} C_{HH} - m_S a_{HH}^2 C_{HS} C_{HH} - 2m_H a_{HH}^2 C_{HS} C_{HH} = 0 \quad (9),$$

де $C_{AB} = 2a_{AB}^2 D_{AB}$- коефіцієнт жорсткості зав'язків в молекулі.

Якби в цих рівняннях усі параметри були задані, то тоді з них можна було б визначити власну частоту антисиметричних (8) і симетричних (9) коливань молекули [38,39].

Однак в нашому розпорядженні є тільки експериментально виміряні власні частоти, розміри молекули, і енергія зв'язку.

Для спрощення подальших обчислень зручно перейти до системи одиниць Хартрі. Система одиниць Хартрі - одна з природних систем одиниць, в якій за основні одиниці прийняті: радіус Бора $a_0 = 0{,}52917706\,(44)\cdot 10^{-10}$ м (одиниця довжини), маса електрона $m_e = 0{,}9109534\,(47)\cdot 10^{-30}$ кг (одиниця маси), заряд електрона $e = 1{,}6021892\,(46)\cdot 10^{-19}$ Кл, стала Планка $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1{,}0545887\,(57)\cdot 10^{-34}$ Дж*с. Застосування Х. с. о. дозволяє спростити написання рівнянь квантової механіки. Х. с. о. запропонована Д. Хартрі (D. Hartree) в 1928 році [40].

Рівноважні параметри молекули сірководню приведені у таблиці.

Таблиця 2.3.1. Рівноважні параметри молекули сірководню.

| Параметр | Позначення | Значення | |
|---|---|---|---|
| | | Одиниці СІ | Одиниці Хартрі |
| Маса атома водню | $m_H$ | $1.674\cdot10^{-27}$ кг | 1837,3 |
| Маса атома сірки | $m_S$ | $5.3\cdot10^{-26}$ кг | 58450 |
| Енергія дисоціації зв’язку H-S | $D_{HS}$ | $6.046\cdot10^{-19}$ Дж | 0,1386 |
| Рівноважна довжина зв’язку H-S | $a_{HS}$ | $1{,}3362\cdot 10^{-10}$ м | 2,525 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Рівноважна довжина зв’язку H-H | $a_{HH}$ | $1.92\cdot 10^{-10}$ м | 3.628 |
| Частота антисиметричних коливань | $\omega_0 = \omega_a$ | 2625 $см^{-1}$ | $11.957^* 10^{-3}$ |
| Частоти симетричних коливань | $\omega_1 = \omega_s^{(1)}$<br>$\omega_2 = \omega_s^{(2)}$ | 2614.56 $см^{-1}$<br>1182.68 $см^{-1}$ | $11.909\cdot 10^{-3}$<br>$5.387\cdot 10^{-3}$ |

## *2.4 Визначення коефіцієнта фіктивного зв'язку H-H і параметрів ВМ*

Якщо важати, що параметри: $C_{HS} * m_H^{-1}, C_{HH} * m_H^{-1}$ задані, то система рівнянь (8), (9) однозначно встановлює власні частоти $\omega = \omega_i$ , де $i = 0,1,2$ . Але, якщо власні частоти експериментально пораховані, то, на перший погляд, їх підстановка у первинну систему дозволить порахувати значення невідомих параметрів. Точно такі розрахунки були зроблені у роботі [4]. Проте, в результаті цього було одержано від'ємне значення для коефіцієнта жорсткості. Такий результат не є фізичним та будь-які зміни в моделі (перехід від лінійної пружини до кутової) потребують змін моделі в цілому.

Для усунення такої несумісності пропонується наступний метод [38,39].

Адже власні частоти виміряні для реальної молекули, то для переходу від її тривимірної моделі до плоскої треба перенормувати деякі параметри, тобто змінити таким чином, щоб рівняння для частот (8) та (9) стали сумісними. За допомогою таких дій можна визначити параметри двовимірної віртуальної молекули сірководню (ВМС), за допомогою якої можна моделювати процеси у реальній молекулі [38,39].

У такому випадку вважаємо, що задані власні частоти $\omega_i$ . У якості величин, що необхідно визначити, тобто знайти їх нові значення (перенормовувати), задамо:

$$x = \frac{m_H}{m_S}$$

$$y = \frac{1}{2}(\frac{a_{HH}}{a_{HS}})^2$$

Коефіцієнти жорсткості $C_{HS} * m_H^{-1}, C_{HH} * m_H^{-1}$ , записані через власні частоти $\omega_i$ та x,y , мають наступний вигляд:

$$G_{HS} = \frac{C_{HS}}{m_H} = \frac{{\omega_0}^4}{1+xy} \quad (10)$$

$$G_{HH} = \frac{C_{HH}}{m_H} = \frac{1}{2}({\omega_0}^2 + {\omega_1}^2 + {\omega_2}^2) - {\omega_0}^2(\frac{1+x}{1+xy}) \quad (11)$$

Для того, щоб отримати рівняння, яке встановлює зв'язок між перенормаваними значеннями x та y перетворимо рівняння для симетричних коливань з урахуванням коефіцієнтів жорсткості. Отримуємо:

$$Z^2(x,y) - Z(x,y)(1+x)(1+y) + 1 + x(2-y) - \left(\frac{1+xy}{2}\right)^2 ((\frac{\omega_1}{\omega_o})^2 - (\frac{\omega_2}{\omega_o})^2)^2 = 0 \quad (12)$$

$$Z(x,y) = \frac{1+xy}{2}\ (1 + (\frac{\omega_1}{\omega_o})^2 + (\frac{\omega_2}{\omega_o})^2) - x - 1$$

На Рис. 2.4.1 наведені графіки залежностей y і коефіцієнтів жорсткості (10), (11) від, x, отримані з рівняння (12).

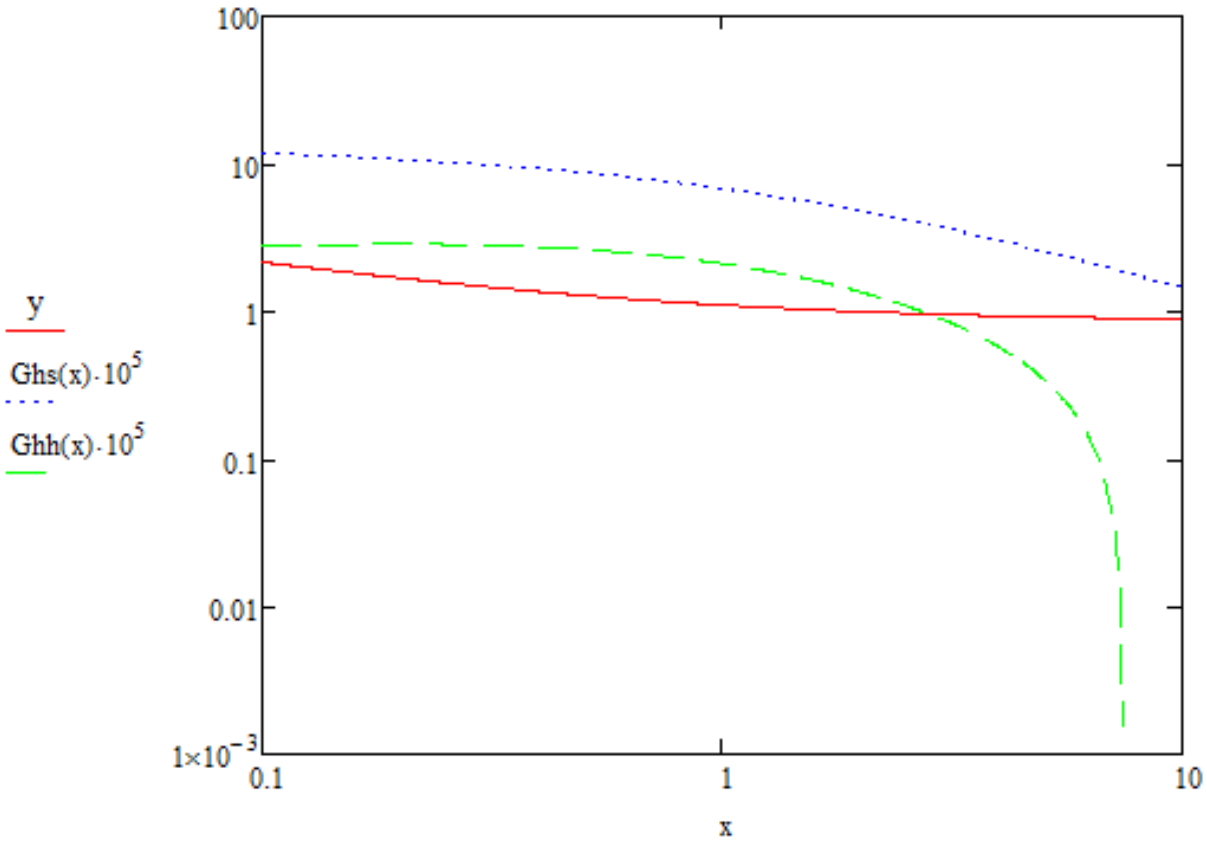



Рис 2.4.1 Залежність параметрів $y$, $G_{HS} * 10^5$, $G_{HH} * 10^5$ від $x$

З розрахунків випливає, що жорсткість зв'язку Н-Н має максимум при $x = 0.216$. Тому в подальших розрахунках будемо використовувати параметри ВМС, що відповідають максимуму коефіцієнта жорсткості зв'язку Н-Н.

Для однозначного визначення параметрів ВМ сірководню вважаємо заданими параметри $m_H$ і $C_{HH}$ .

У цьому випадку значення параметрів ВМ можна звести в таблицю 2.4.1.

У таблиці також наведені значення ширини потенційних ям $\alpha_{AB} = \sqrt{C_{AB} * (2D_{AB})^{-1}}$ у представленні Морзе. Причому, для обчислення невідомої ширини потенційної ями зв'язку Н-Н вважаємо справедливим співвідношення [41]

$$D_{HH} = 0.2 * D_{HS}$$

Таблиця 2.4.1 Параметри ВМ.

| Параметр | Позначення | Одиниці Хартрі |
|---|---|---|
| Маса атома сірки (перенормована) | $m_S^*$ | 9051 |
| Маса атома водню | $m_H$ | 1837 |
| Коефіцієнт жорсткості зв'язку H-S | $C_{HS}$ | 0.196 |
| Коефіцієнт жорсткості зв'язку H-H | $C_{HH}$ | 0.052 |
| Рівноважна довжина зв'язку H-S (перенормована) | $a_{HS}^*$ | 1.921 |
| Рівноважна довжина зв'язку H-H | $a_{HH}$ | 3.628 |
| Ширина потенційної ями для зв'язку H-S | $\alpha_{HS}$ | 0.841 |
| Ширина потенційної ями для зв'язку H-H | $\alpha_{HH}$ | 1.881 |
| Валентний кут | $\psi$ | 132.27 ° |

Таким чином, проведенні в цьому розділі розрахунки дозволили визначити рівноважні значення параметрів ВМС. Для такої молекули власні частоти являються резонансними. Тому наступним етапом для вирішення поставленої задачі є дослідження лінійної динаміки ВМС у зовнішніх електромагнітних полях змінної напруги.

# *Розділ 3*

## *3.1 Лінійна динаміка атомів ВМ у полі монохроматичної електромагнітної хвилі*

Для розв'язання системи диференційних рівнянь другого порядку (4) в роботі використовується метод Рунге-Кутти. Методи Рунге-Кутти можна використовувати не тільки у випадку розв'язання диференціальних рівнянь першого порядку:

$$y' = f(x, y)$$

але і для розв'язку диференціальних рівнянь вищих порядків:

$$y'' = f(x, y, y')$$

$$y''' = f(x, y, y', y'')$$

...

$$y^{(m)} = f(x, y, y', y'', \dots, y^{(m-1)}$$

Кожне диференціальне рівняння m-го порядку

$$y^{(m)} = f(x, y, y', y'', \dots, y^{(m-1)}$$

можна звести до системи, яка містить $m$ рівнянь першого порядку за допомогою замін.

$$y_1 = y'$$

$$y_2 = y'' = y_1{}'$$

$$y_3 = y''' = y_2{}'$$

...

$$y_m = y^{(m)} = y_{m-1}{}'$$

У задачах моделювання динамічних систем найбільш часто доводиться розв’язувати диференціальні рівняння другого порядку.

У загальному випадку диференціальні рівняння другого порядку мають вид:

$$F(x, y, y', y'') = 0$$

Нормальна форма диференціальних рівнянь другого порядку:

$$y''' = f(x, y, y', y'')$$

Диференціальне рівняння другого порядку можна звести до системи, що складається з двох диференціальних рівнянь першого порядку за допомогою замін

$$\begin{cases} y_1 = y' \\ y_2 = y'' = y_1{}' \end{cases}$$

Розв’язком системи, а значить і диференціального рівняння другого порядку є 2 табличні функції $y, y_1$.

Отже систему (4) можна звести до 8 диференційних рівнянь першого порядку.

Усі розрахунки проводяться у Mathcad. Mathcad - це програма для математичних і інженерних обчислень. У Mathcad розв’язати систему ОДУ першого порядку можна за допомогою функції rkfixed (y, x1, x2, npoints, D) - розв’язування задачі на відрізку методом Рунге-Кутти з постійним кроком.

Для розв’язання системи ОДУ першого порядку, необхідно:

-встановити вектор, що містить початкові значення для кожної невідомої функції;

-встановити функцію, що повертає значення в вигляді вектора з n елементів, які містять перші похідні кожної з невідомих функцій.

-вибрати точки, в яких потрібно знайти наближене рішення.

-передати всю цю інформацію в функцію rkfixed.

Функція rkfixed використовує універсальний метод для розв’язання диференціальних рівнянь. Хоча метод Рунге-Кутти, який використовується цією функцією, не завжди є самим швидкодіючим, але він майже завжди призводить до шуканого результату.

Зовнішню силу, створювану електромагнітним полем хвилі, що діє на атоми молекули, представимо у наступному виді:

$$\vec{F} = d' * E(t) * \vec{e} = d' * E_0 * e^{-i(\omega t+\theta)} * \vec{e} \quad (13)$$

Де $E_0, \omega, \theta$ - відповідно, амплітуда, частота і фаза напруженості електричного поля хвилі, а $d'$- це похідна від дипольного моменту зв'язку H-S по відношенню до міжатомної відстані.

Розглянемо лінійний відгук молекули на дію зовнішнього електромагнітного поля. Для цього виведемо рівняння, яке описує зміну подовження зв'язку у часі $X_{H_1S} = \delta\vec{R}_{H_1}\vec{e}_{H_1S}$, яке характеризує малі відхилення атома водню $H_1$ від рівноважного положення уздовж S-$H_1$ зв'язку.

В данному випадку треба використовувати параметри ВМС, що представлені у таблиці 2.4.1.

Оскільки в запропонованій моделі атоми молекули сірководню описуються трикутником з відповідними коефіцієнтами жорсткості, щоб оцінити динамічну міцність цієї структури, досить мати інформацію про подовження одного із зв’язків, наприклад, S - $H_1$.

Після лінеаризації вихідної системи рівнянь (4), з урахуванням того, що пікове значення сили $\left|\vec{F}_d\right| = d' * E_0(t)$ слабо залежить від часу ($\frac{dE_0}{dt} \ll \omega E_0$), одержуємо рівняння, що описує зміну подовження зв'язку у часі під дією зовнішнього поля з частотою $\omega_0$

$$\frac{d}{dt}X_{H_1S} = -\frac{F_d}{2}\frac{C_{HS}\left(1+2\frac{m_H}{m_S^*}\right)}{{m_H}^2{\omega_0}^3}\cos\varphi_0\cos\varphi \qquad (14)$$

де $\varphi_0 = 23.865°$ - перенормований кут біля основи ВМС, $\varphi$ - кут між напрямом дії зовнішньої сили і напрямком $H_1 – H_2$, $t$ - час, в одиницях Хартрі, $\theta = -\frac{\pi}{2}$ [38,39].

Подовження зав'язків сірки з іншими атомами молекули записується у такий спосіб:

$$\delta\vec{R}_{H_1}\vec{e}_{H_2S}\gamma^{-1} = \delta\vec{R}_{H_1}\vec{e}_{H_1H_2}\beta^{-1} = -\delta\vec{R}_{H_2}\vec{e}_{H_1S}\gamma^{-1} = -\delta\vec{R}_{H_2}\vec{e}_{H_2S} =$$
$$\delta\vec{R}_{H_2}\vec{e}_{H_1H_2}\beta^{-1} = \delta\vec{R}_{H_1}\vec{e}_{H_1S} \qquad (15)$$

де $\beta = \frac{a_{HH}}{2\,a_{HS}^*} = 0.944$ , $\gamma = 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{a_{HH}}{a_{HS}^*}\right)^2 = 0.7834$.

З рівняння (14) випливає, що довжина зв'язку S – $H_1$ лінійно зростає з часом при кутах дії $\frac{\pi}{2} < \varphi < \frac{3\pi}{2}$ . Довжина інших зв'язків також змінюється з часом за лінійним законом у відповідності до співвідношень (15) [38].

Таким чином, у рівнянні (14) наявні секулярні режимі. Вони являються результатом дії зовнішнього електромагнітного поля на молекулу на резонансній частоті. Це вказує на адекватність запропонованої моделі до фізичних процесів, що повинні мати місце в реальній молекулі.

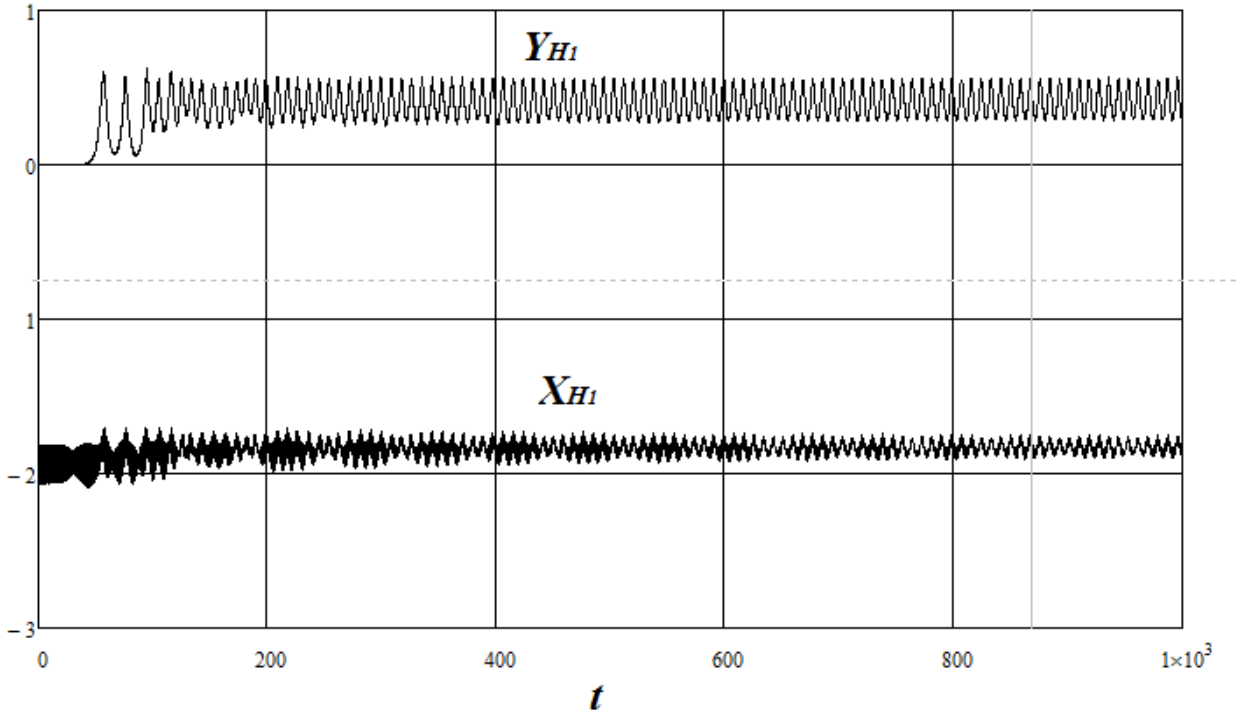
Оскільки лінійна динаміка молекули відображає її резонансні властивості, має сенс розглянути поведінку ВМС при великих амплітудах зміщень атомів, тобто, дослідити нелінійні коливання ВМС аж до розриву зв'язку.

## *3.2 Нелінійна динаміка ВМ*

Дослідження нелінійної динаміки ВМ у зовнішніх полях треба починати з регулювання нелінійних коливань вільної молекули, тобто, від вихідних

даних, встановлених у вихідних рівняннях (4) за відсутності зовнішніх сил. В результаті такого коригування, спектр коливань ВМС повинен містити в собі власні частоти $\omega_i$. У такому випадку початкове розташування атомів ВМС має відповідати лінійній теорії [38,39].

Дані числових розрахунків для зміни координат атомів з часом наведені на рис.3.1. Як випливає з цих рисунків, з часом атоми молекули укладаються в параметри потенціалу Морзе, тобто атом сірки осцилює відносно точки з координатами $X_S \approx 0.0$; $Y_S \approx 0.1618$, а атоми водню осцилюють відносно точок з координатами $X_{H1,H2} \approx \pm 1.81819$; $Y_{H1,H2} \approx -0.4489$.



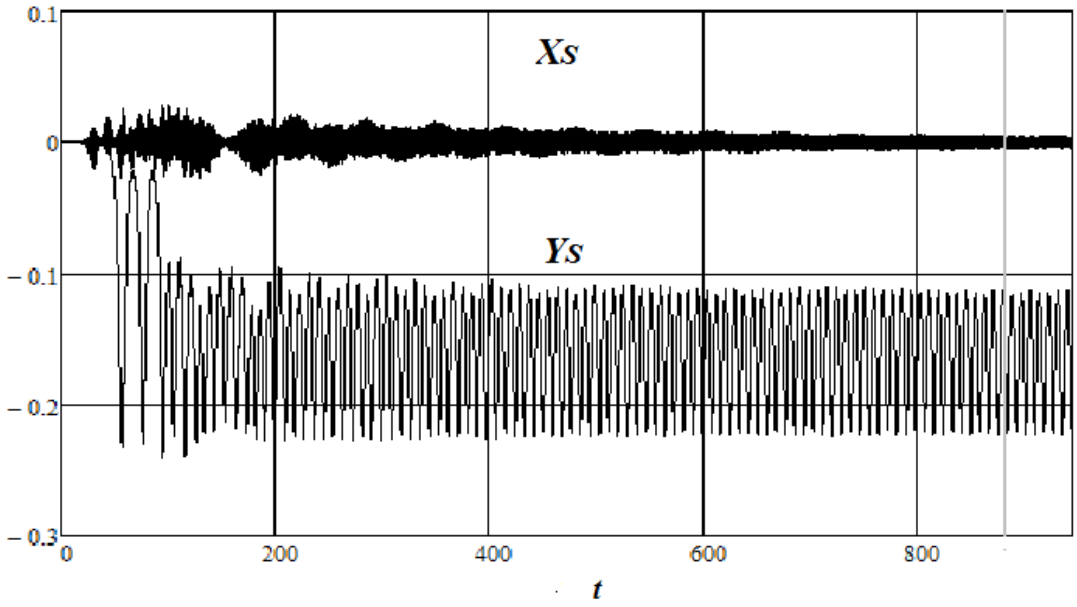



Рис. 3.1. Залежність координат атомів водню та сірки в молекулі від часу.

Щоб отримати інтенсивності $I_\Omega$ спектру коливань ВМС скористаємось швидким Фур’є - перетворення проекцій атомних зміщень в координатах x,y.

Перетворення Фур'є - інтегральне перетворення, що розкладає вихідну функцію на базисні функції, в якості яких виступають синусоїдальні функції або уявні експоненти, тобто представляє вихідну функцію у вигляді інтеграла синусоїд (уявних експонент) різної частоти, амплітуди і фази.

В основі перетворення Фур'є (ПФ) лежить дуже проста, але ефективна ідея - майже кожну періодичну функцію можна замінити сумою окремих гармонійних складових (синусоїд та косинусоїд з різними амплітудами A, періодами T і частотами ω). В загальному випадку перетворення Фур'є для неперервної функції $f(x)$ має вигляд:

$$\hat{f}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ix\omega} dx$$

Кожну періодичну функцію $f(t)$ з періодом T можна представити у вигляді дискретного ряду Фур'є.

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_n \exp\,(i\beta\omega_n t)$$

При цьому:

$$C_n = \frac{1}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{-\frac{T}{2}} f(t)\exp\,(-i\omega_n t)dt$$

Найпростіший спосіб розрахунку дискретного перетворення Фур'є (ДПФ) - пряме додавання, воно призводить до N операцій на кожен коефіцієнт. Всього коефіцієнтів N, так що загальна складність O ($N^2$). Такий підхід не представляє практичного інтересу, так як існують набагато більш ефективний спосіб обчислення ДПФ, що називається швидким перетворенням Фур'є (ШПФ), що має складність O (NlogN). БПФ застосовується тільки до послідовностей, які мають довжину (число елементів), кратну показникам 2. Найбільш загальний принцип, закладений в алгоритм БПФ, полягає в розбитті вхідної послідовності на дві послідовності половинної довжини. Перша послідовність заповнюється даними з парними номерами, а друга - з непарними. Це дає можливість обчислення коефіцієнтів ДПФ через два перетворення розмірністю N / 2.

На рис 3.2 та 3.3 наведені результати комп’ютерних розрахунків для інтенсивності спектра коливань атомів ВМ сірководню.

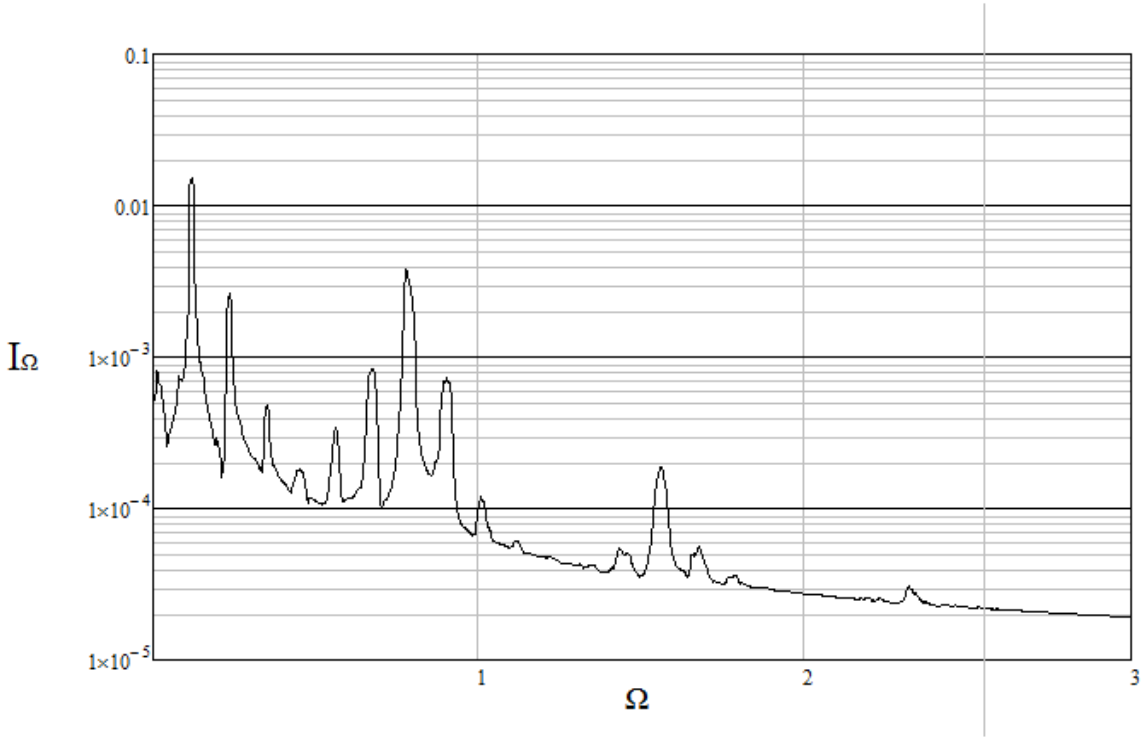



Рис 3.2 Усереднена інтенсивність спектра коливань атомів ВМ сірководню.

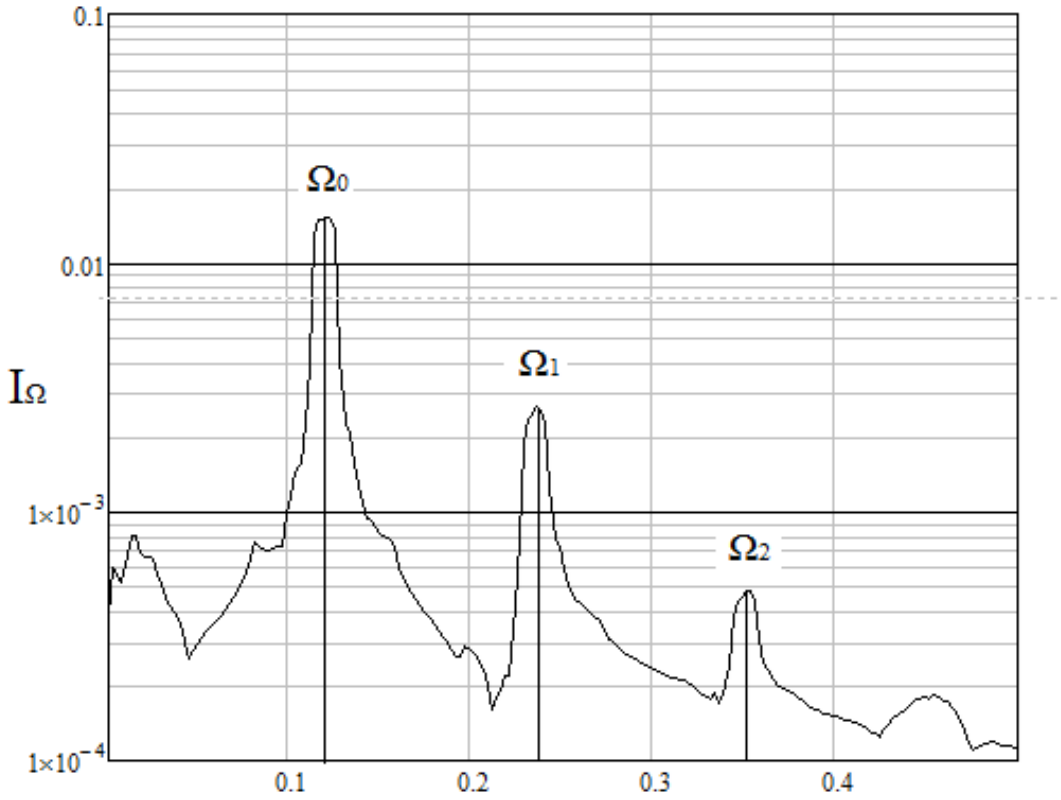



Рис 3.2 Згладжена інтенсивність спектра коливань атомів ВМ сірководню

Піки, які позначені лінією, після відповідних перетворень, відповідають резонансним частотам реальної молекули сірководню.

Для того, щоб ідентифікувати піки отриманого спектра треба використати той факт, що максимальна резонансна частота $\Omega_0$ повинна мати пікову інтенсивність, а мінімальна резонансна частота $\Omega_2$ повинна мати більш низьку інтенсивність [38].

З врахуванням вищесказаного, спектральний аналіз позволяє вирізнити наступні резонансні частоти коливань ВМС: $\Omega_0 \approx 0.12207$; $\Omega_1 \approx 0.23926$; $\Omega_2 \approx 0.35156$ котрі при відповідному виборі нової маси атома сірки еквівалентні власним частотам (із виду виразів (10) - (12) випливає, що нова маса повинна вдовольняти співвідношенням $\Omega_i m_S^* = \omega_i m_S$).

Отже, дані, що наведені на рис. 3.2, показують, що запропонована модель адекватно відображає нелінійні коливання молекули сірководню: власні частоти коливань ВМ відповідають частотам симетричних і антисиметричних коливань реальної молекули сірководню.

## *3.3. Дисоціативні режими ВМС у полі монохроматичної електромагнітної хвилі*

Розглянемо дисоціативні режими ВМС у полях зовнішніх електромагнітних хвиль. Для цього потрібно у момент встановлення власних коливань ВМС ввести зовнішню силу. Її величина визначається виразом (13), де керуюча фаза може дорівнювати нулю, а напрям дії сили задається ортом $\vec{e}$ [38,39].

Як видно з розрахунків, у момент включення зовнішньої сили атоми молекули осцилюють близько вершин рівнобедреного трикутника з координатами $X_S \approx 0.0$; $Y_S \approx 0.1618$ ;$X_{H1,H2} \approx \pm 1.81819$; $Y_{H1,H2} \approx -0.4489$. Такий стан ВМС будемо характеризувати як рівноважний.

Гармонійну складову зовнішньої сили у чисельних розрахунках запишемо у вигляді $\sim F \cdot sin(\Omega t)$, де амплітуда $F$ змінюється в діапазоні $0 \leq F \leq 3$, а кут дії сили φ змінюється в межах $0 < \varphi < 2\pi$. Реальне значення зовнішньої сили в одиницях Хартрі $F_X$ пов'язане з величиною сили $F$ співвідношенням $F_X = F * 1.818 * 10^{-6}$ [39].

У розрахунках вважаємо , що збільшення довжини зв’язку H-H або H-S більш ніж у два рази призводить до розриву зв'язку. Враховуючи той факт, що усі розрахунки проводяться у СЦМ, то розрив хоча б одного із зв’язків дає таку реактивну силу для інших атомів ВМС, що неодмінно призводить до дисоціації ВМС в цілому [38].Цей висновок також підтверджується чисельним моделюванням.

Головне питання чисельного моделювання динаміки ВМС у полі зовнішніх сил полягає лише у тому, який із зв'язків зруйнується першим і при яких умовах. Відповідь на це питання дається при чисельному моделюванні динаміки атомів трьохатомної ВМС в області зовнішньої електромагнітної хвилі.

На рисунках 3.3-3.6 відображені результати чисельного моделювання для дисоціації зв'язку ВМС в залежності від амплітуди $F$ і кута $\varphi$ дії зовнішньої сили, зазначеної електромагнітної хвилі.

На рисунках, нижня площина відповідає параметрам розриву зв'язку H-H, а верхня площина - розриву зв'язку H-S. Області в площинах, що позначені невеликими квадратами з довжиною сторони 0.1, відповідають зруйнованим зв’язкам.

З рис. 3.3-3.6 випливає, що для усіх резонансних частот дисоціація зв'язку не відбувається при зовнішній силі нижче певного значення $F < 0.2$, причому величина діапазону цих значень залежить від кута $\varphi$. З рисунків можна бачити, що при $F > 0.7$ розрив H-S зв'язку завжди відбувається, в той

час як H-H зв'язок, може виявляти острови стабільності. Це особливо помітно для резонансної частоти $\Omega_0$, що характеризується максимальною амплітудою коливань. При $F \geq 0.5$ зміна частоти зовнішнього електромагнітного поля не дає ніяких резонансних ефектів, зазначених наявністю виділених частот молекули.

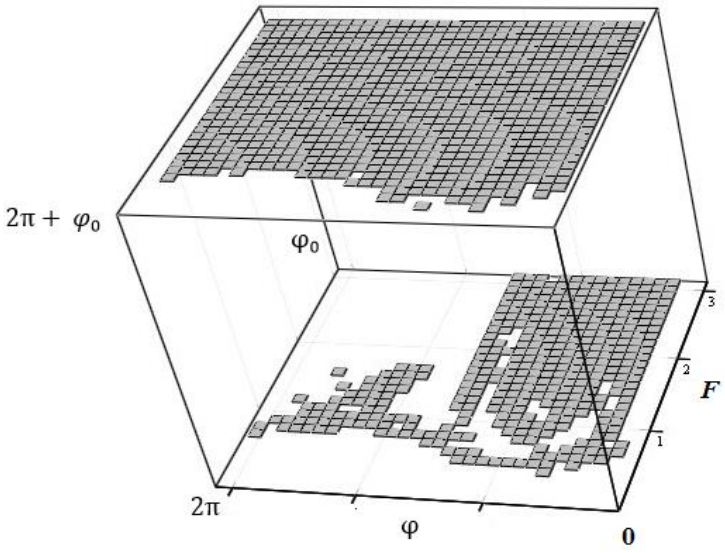



Рис. 3.3 Частота електромагнітного поля $\Omega_0$

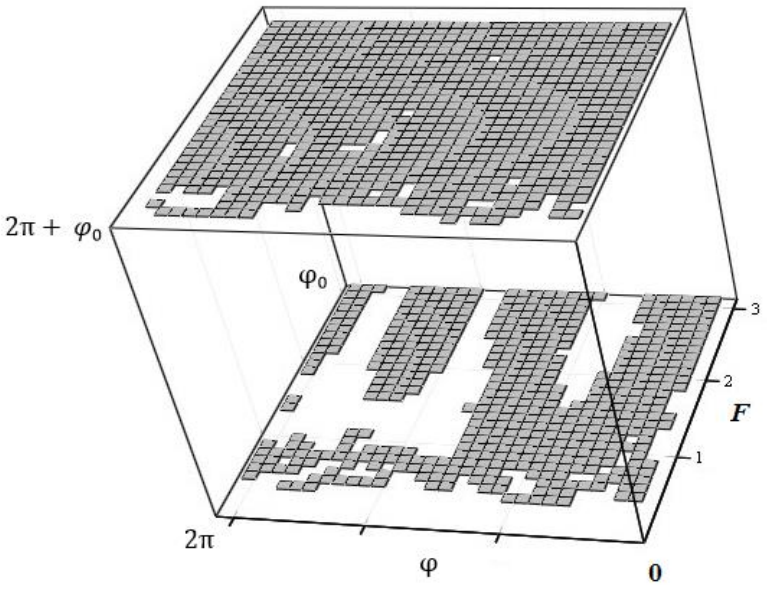



Рис. 3.4 Частота електромагнітного поля $\Omega_1$

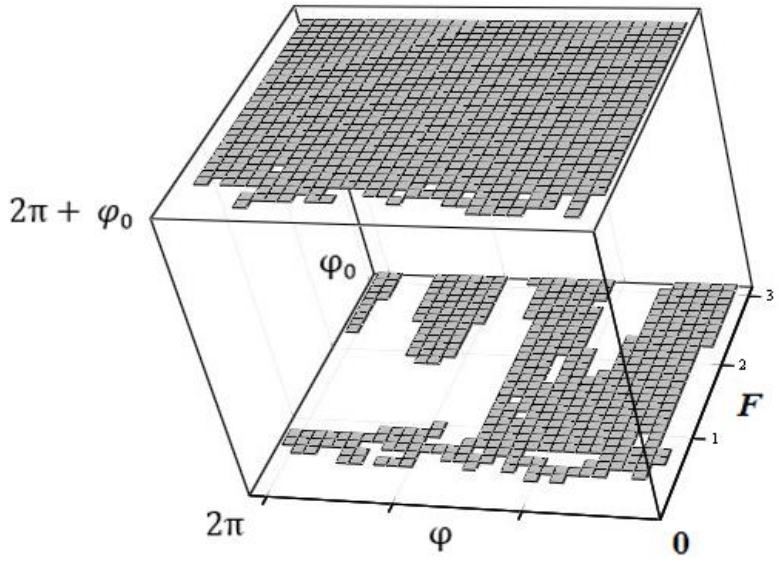



Рис. 3.5 Частота електромагнітного поля $\Omega_2$

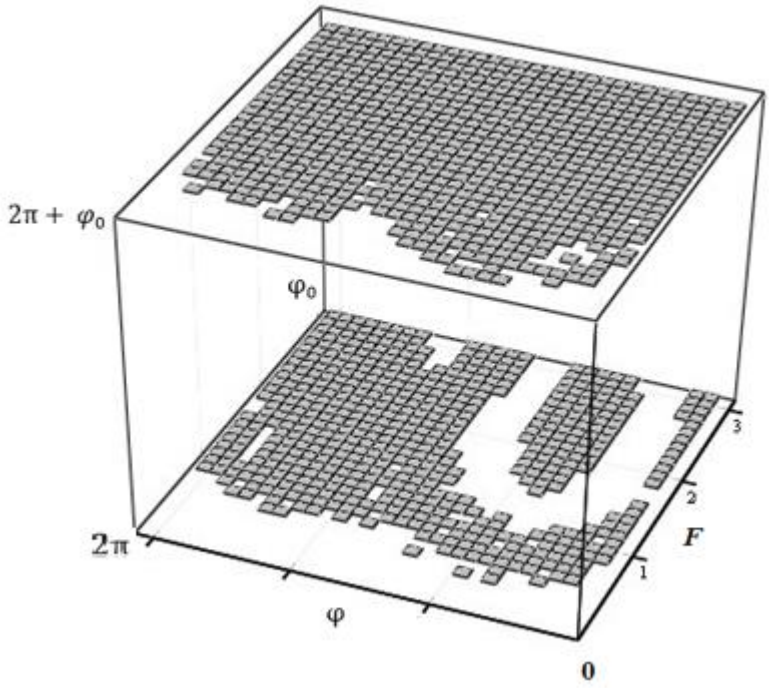



Рис. 3.6 Електромагнітне поле постійне

Оскільки дисоціація ВМС відбувається при розриві будь-якого зв'язку, являє інтерес, знайти оптимальні параметри для дисоціації, а саме, мінімум сили і відповідний йому кут дії зовнішнього електричного поля на молекулу.

## *3.4 Оптимальні параметри дисоціації*

Результати чисельного моделювання оптимальних параметрів дисоціації представлені у Таблиці 3.1.

Таблиці 3.1 Оптимальні параметри режиму дисоціації ВМ $H_2S$

| Частота електромагнітної хвилі | Сила $F$ | Кут взаємодії $\varphi$ |
|---|---|---|
| $\Omega_0$ | 0,3 | $\frac{4}{15}\pi \leq \varphi \leq \frac{8}{15}\pi$<br>$\frac{12}{15}\pi \leq \varphi \leq \frac{13}{15}\pi$ |
| $\Omega_1$ | 0,2 | $\frac{23}{15}\pi \leq \varphi \leq \frac{29}{15}\pi$<br>$\frac{6}{15}\pi \leq \varphi \leq \frac{9}{15}\pi$ |
| $\Omega_2$ | 0,2 | $\frac{6}{15}\pi \leq \varphi \leq \frac{9}{15}\pi$ |
| Постійне поле | 0,2 | $\frac{7}{15}\pi \leq \varphi \leq \frac{10}{15}\pi$ |

Аналізуючи таблицю, видно, що для досягнення оптимальної дисоціації необхідно застосовувати електромагнітне поле сили $F = 0.2$, з частотою $\Omega_1$, $\Omega_2$, або постійне поле з відповідними значеннями кута дії електромагнітної хвилі.

Аналогічні роботи були проведені на молекулах $H_2O$ та $NO_2$ [38, 39]. Результати цих робіт наведені у таблиці 3.2 та 3.3.

Для енергії дисоціації зав'язків у молекулах можна записати наступне співвідношення:

$$D_{H_2S} = 0.1386 < D_{H_2O} = 0.1614 < D_{NO_2} = 0{,}179$$

Щоб зруйнувати зв'язок з меншою енергією дисоціації необхідно менше енерговитрат. Звідси випливає:

$$F_{H_2S} < F_{H_2O} < F_{NO_2}$$

Це підтверджується результатами, що були отримані в даній роботі, адже $F_{H_2S} = 0.2 \div 0.3$, $F_{H_2O} = 0.3 \div 0.4$, $F_{NO_2} = 0.6 \div 0.7$.

Таблиці 3.2 Оптимальні параметри режиму дисоціації ВМ $H_2O$

| Частота електромагнітної хвилі | Сила $F$ | Кут взаємодії $\varphi$ |
|---|---|---|
| $\Omega_0$ | 0.4 | $\pi(4/15) \le \varphi \le \pi(2/5)$ |
| $\Omega_1$ | 0.4 | $\pi(23/15) \le \varphi \le \pi(49/30)$ |
| $\Omega_2$ | 0.4 | $\pi(16/15) \le \varphi \le \pi(61/30)$<br>$\pi(26/15) \le \varphi \le \pi(61/30)$ |
| Постійне поле | 0.3 | $\pi(46/30) \le \varphi \le \pi(49/30)$ |

Таблиці 3.2 Оптимальні параметри режиму дисоціації ВМ $NO_2$

| Частота електромагнітної хвилі | Сила $F$ | Кут взаємодії $\varphi$ |
|---|---|---|
| $\Omega_0$ | 0,6 | $2\pi(2/3) \le \varphi \le 2\pi(21/30)$ |
| $\Omega_1$ | 0,7 | $2\pi(7/30) \le \varphi \le 2\pi(3/10)$<br>$2\pi(11/30) \le \varphi \le 2\pi(2/5)$<br>$2\pi(13/30) \le \varphi \le \pi$ |
| $\Omega_2$ | 0,7 | $2\pi(1/3) \le \varphi \le 2\pi(2/5)$ |
| Постійне поле | 0,6 | $2\pi(23/30) \le \varphi \le 2\pi(4/5)$ |

Отже, в даному розділі була досліджена лінійна динаміка ВМС, виявлені секулярні режими молекули і розглянута нелінійна динаміка ВМС. За

допомогою компьютерного моделювання були визначені резонансні частоти для ВМС та досліджені дисоціативні режими. Розраховані оптимальні параметри режиму дисоціації ВМС. Проведено порівняльний аналіз отриманих результатів з результатами для молекул $H_2O$ та $NO_2$.

# Висновки

В дипломній роботі розглянуто один із способів найбільш оптимального отримання водню. Запропонована розрахункова модель отримання водню з сірководню під дією електричного поля змінної амплітуди.

Для вирішення поставленої задачі реальна молекула сірководню замінена її двовимірним аналогом – віртуальною молекулою сірководню (ВМС). В результаті перенормування параметрів реальної молекули визначені параметри віртуальної молекули. Розраховано, що ВСМ стійко існує у час при перенормаваних параметрах:$m_S^* = 9051,\ a_{HS}^* = 1.921.$ Виявлені резонансні частоти для ВМС: $\Omega_0 \approx 0.12207$; $\Omega_1 \approx 0.23926$; $\Omega_2 \approx 0.35156$. Розглянуто вплив на віртуальну молекулу зовнішнього електромагнітного поля, напрямок вектора напруженості електричного поля якого по відношенню до осі симетрії віртуальної молекули міг змінюватися від 0 до $2\pi$. В результаті чисельного моделювання, було встановлено, що дисоціація не спостерігається при величині зовнішньої сили, яка нижче певного значення $F < 0.2$. В діапазоні сил, що перевищують значення, $F > 0.5$ зміна частоти зовнішнього електромагнітного поля нечутлива до резонансних ефектів, які обумовлені наявністю виділених частот ВМС. Було показано, що при $F > 0.7$ розрив H-S зв'язку завжди має місце, в той час як H-H - зв’язки можуть проявляти островки стабільності. Визначено, що для досягнення оптимальної дисоціації необхідно застосовувати електромагнітне поле сили $F=0.2$, з частотою $\Omega_1$, $\Omega_2$, або постійне поле з відповідними значеннями кута дії електромагнітної хвилі.

Результати даної роботи можуть бути використані при дослідженні процесу дисоціації молекул сірководню в реальних умовах з метою отримання водню. Успішна реалізація досліджуваного способу генерації водню може знайти втілення у створенні енергоустановок як стаціонарного, так і мобільного типу, які за своїми параметрами можуть виявитися більш енергоефективними за аналогічні установки по генеруванню водню з води.

*Список використаних джерел:*

1. В.Г. Кашня. Экологически чистые методы освоения водородосодержащих компонентов Черного моря // Второй Международный симпозиум «Безопасность и экономика водородного транспорта». IFSSEHT. 2003, с.26-27

2. А.Л. Дмитриев. Экономические и технические проблемы развития водородного транспорта // Второй Международный симпозиум «Безопасность и экономика водородного транспорта». IFSSEHT. 2003, 51 с.

3. Н.Н. Пономарев-Степной. Атомно-водородная энергетика // Атомная энергия. 2004, т.96, в.6, с.412-425.

4. Водород в энергетике : учеб. пособие / Р.В. Радченко, А.С. Мокрушин, В.В. Тюльпа. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, с. 22

5. Комплексные исследования Черного моря: Сборник статей. Севастополь. 1984. С. 143.

6. Полевич О. В., Марченков А. В., ТитоваС. П. Экспресс-анализ состава железо-марганцевых конкреций и донных отложений рентгеноспектральным методом. // Всесоюзный семинар «Современные методы аттестации методик выполнения измерений». Тез. докл., Харьков, 1990. С. 88.

7. Сорокин Ю. И. Микрофлора грунтов Черного моря // Микробиология. 1962. Т. 31. № 5. С.889–893.

8. Сорокин Ю. И. Экспериментальное исследование бактериальной редукции сульфатов в Черном море при помощи 35S // Микробиология. 1962. Т. 31. № 3. С. 463–467.

9. Кравец В. Н. Многолетняя изменчивость и оценка баланса сероводорода в Черном море //Наук.праці УкрНДГМІ. 2002. Вип. 250. С. 354–363.

10. Кравец В. Н., Губанов В. И. Структура сероводорода в Черном море в условиях усиленного и ослабленного антропогенного пресса // Экология моря. 2000. Вып. 51. С. 91–95.

11. Димитров Д. П., Генов И. Д., Кожухаров Е. Д. Алтернативни суровинни и енергийни ресурси от дъното на Черно море // Трудове на Института по океанология. Т. 4. Варна. 2003. С. 42–51.

12. Полевич О. В., Сироко Г. В., Шперер А. В. Исследование гидрохимического рентгено-флуоресцентного комплекса для определения содержания хлора, калия, кальция и серы в морской воде // Океанология. 1990. Т. 30. Вып. 5. С. 858–862.

13. Dimitrov D., Dimitrov P. Alternative resources and energy from the Black Sea bottom // Varna workshop of Assemblage Project. 22–26 October 2004. P. 24.

14. И.М. Неклюдов, Б. В. Борц, О.В. Полевич, В.И. Ткаченко, Б.А. Шиляев.// «Альтернативная сероводородная єнергетика Черного моря. Состояние, проблемы, перспективы» 2006.

15. А. С. РФ № 2123476. Способ очистки природных водоемов от сероводорода / Варшавский И.Л., Максименко А. И., Терещук В. С. Описание изобретения к патенту Российской Федерации. 20.12.1998.

16. Гольцова Л. И., Юткин А. Л. Ай, Черное море, хорошее море! // Изобретатель и рационализатор. 1996. №2. С. 7.

17. Гуцевич Е. И., Русанов В. Д. Проблемы сероводорода и его переработки в Черном море//Материалы III Международной конференции ICHMS-2003 «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» г. Судак (Крым, Украина). 14–20 сентября 2003 г. С. 1077–1079.

18. Нечай А. Ф., Родионов Б. Н. Электроэнергия из Черного моря // Информационный научно-технический журнал «Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века». 2000. №1(10). С. 20

19. Знак З. О., Яворский В. Т., Оленыч Р. Р. Получение водорода в технологии полимерной серы // Второй международный симпозиум «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ» Москва.01.10.2005. Сборник документов и материалов, С. 206–209.

20. Garber R. I., Neklyudov I. M., Borts B. V. Productionoh hydrogen by radiolysis // Editor: T. O.Saetre. Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions. Kluwer Academik Publishers. 1998. P.197–205.

21. А. С. № 731670001. Способ получения водорода / Гарбер Р. И., Волощук А. И. и др. В 1/07.1978.

22. Гришин С. Г., Калинников А. А., Красноштанов В. Ф. и др. Экспериментальное исследование радиолиза сероводорода // ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1987. Вып.2. С. 43–44.

23. А. С. № 1455556 A1 C01 B 3/4. Способ получения водорода / Курбанов М. А., Мамедов Х. Ф.,Рустамов В. Р. и др. // 1986.

24. Борц Б. В., Гарбер Р. И., Неклюдов И. М. и др. Возможности получения водорода из

природных ресурсов // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационноематериаловедение. 1998. Вып. 5(71). С. 58–60.

25. Richard B., Driver and Edward, A. Fletcher. Hydrogen and sulfur from H2S. The economics of quench process // Energy. 1985. Vol. 10. № 7. P. 831–842.

26. Ефимов А. И. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. Химия. Л. 1983.

27. Дзантиев Б. Г., Шишков А. В.. Фотолиз сероводорода. Влияние добавок эти лена // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 8. С. 192–196.

28. Махмадмуратов А., Груздков Ю. А., Савинов Е. Н., Парамонов В. Н. Фотокаталитическое разложение сероводорода на иммобилизованных на катионно-обменной пленке сульфидах кадмия и цинка // Кинетика и катализ. 1986. Т. XXVII. Вып. 1. С. 133–136.

29. Савинов Е. Н., Груздиков Ю. А., Парамон В. Н. Суспензии полупроводников с микрогетропереходами — новый тип высокоэффективных фотокатализаторов получения водорода из водных растворов сероводорода или сульфидиона // Химическая физика. 1988. Т. 7. № 8. С.1070–1081

30. Rice S. A., Zhao M. Optical control of molecular dynamics. A Wiley-Interscience Publication, 2000.

31. Саркисов О. М., Петрухин А. Н., Гостев Ф. Е., Титов А. А. Управление элементарными химическими реакциями с помощью фемтосекундных импульсов света. Квантовая электроника, 31, №6, 2001.

32. Краснов К.С. Молекулярные постоянные неорганических соединений Л. Химия. 1979. 448 с.

33. Zewail A. Femtochemistry: Atomic-Scale dynamics of the chemical bond. (Adapted from the Nobel Lecture) // J. Phys. Chemistry. A, 2000, 104, P. 5660–5694.

34. Фрадков А.Л. Кибернетическая физика: принципы и примеры. СПб.: Наука. 2003. 208 с.

35. Царев М.В. ГЕНЕРАЦИЯ И РЕГИСТРАЦИЯ ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ: Учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2011. –75 с.

36. Лабораторный практикум по физической химии. Спектрохимия Гребенник А.В., Крюков А.Ю. 2016 стр 26.

37. Основы автоматического регулирования и управления. Под ред. Пономарева В. М. и Литвинова А. П. Учебн. пособие для неэлектротехн. специальностей вузов. М., «Высшая школа», 1974 - 439 с.

38. А.В.Алферова, Б.В.Борц , В.И.Ткаченко// «Диссоциация молекулы воды во внешних электромагнитных полях», ХНУ – ИПМаш НАН Украины, Научно-техническая конференция «Физико-технические проблемы энергетики и пути их решения 2011» (ФТПЭПР-2011), 2011.

39. Virtual nitgrogen dioxide molecule dissociation in external electromagnetic fields / A.V. Alforova, B.V. Borts, V.I. Tkachenko // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. – 2011. – № 979. Сер.: Фізична. «Ядра, частинки, поля». – Вип. 4(52). – С. 46 – 55

40. Физическая энциклопедия : [в 5 т.] / Гл. ред. А. М. Прохоров. — М.: Советская энциклопедия (тт. 1—2); Большая Российская энциклопедия (тт. 3—5), 1988—1999. — ISBN 5-85270-034-7.

41. Волковец И. Б., Ефимов А. А., Кривцов А. М., Ткачев П. В. Труды СПбГПУ. 2004. № 489. 152-161.