

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

М.Л. Антипова¹, Н.А. Абакумова², Д.Л. Гурина³, В.Е. Петренко¹

*Институт химии растворов РАН, г. Иваново (1);
кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ», (2) ver@isc-ras.ru;
ГОУ ВПО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», (3)*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: водородная связь; молекулярно-динамическое моделирование; сверхкритическая вода; среднее время жизни водородной связи.

Аннотация: Проведено комплексное исследование водородного связывания в сверхкритической воде. Получены изобарические и изотермические зависимости среднего времени жизни водородной связи в сверхкритической воде в широком диапазоне температур и давлений.

Водородные связи (ВС) во многом определяют микроструктуру воды и ее уникальные, по сравнению с другими жидкостями, свойства. Особый, присущий только воде, механизм таких процессов, как растворение и транспорт протонов, является результатом движений молекул в постоянно меняющейся структуре сетки ВС.

Явление водородного связывания в сверхкритической воде на молекулярном уровне неоднократно исследовано экспериментально. Методы рентгеновского [1] и нейтронного [2] рассеяния, ИК- и рамановской спектроскопий [3], ядерно-магнитной релаксации (ЯМР) [4] дают информацию о статической картине водородного связывания в сверхкритической воде, усредненной по времени и по различным водородносвязанным состояниям. Динамические свойства сверхкритической воды, исследованные на различных временных интервалах методами ЯМР [4], диэлектрической релаксации [5] и квазиупругого нейтронного рассеяния [6], характеризуют промежуточное преобразование микроскопических состояний. Одним из наиболее важных результатов, вытекающих из этих исследований, является доказанный факт существования водородных связей в сверхкритической воде, причем верхний предел водородного связывания не достигается даже при температурах выше 823 К [7], а также изменение степени водородного связывания меняется в зависимости от условий состояния.

Компьютерному моделированию сверхкритической воды посвящено большое количество работ. Получены такие динамические свойства, как времена переориентационной корреляции [8], времена диэлектрической и дипольной релаксации [9], коэффициент самодиффузии [7], моды молекулярных колебаний (заторможенного вращения) и внутримолекулярных колебаний [7], времена присутствия молекулы воды в первой координационной сфере [8]. Тем не менее, расчет базовой динамической характеристики водородного связывания – среднего времени жизни ВС проводили лишь немногие авторы [9–11], причем для небольшого набора параметров состояния T , P и ρ (рис. 1). Однако даже систематизировав имеющиеся в литературе результаты, в том числе и достаточно

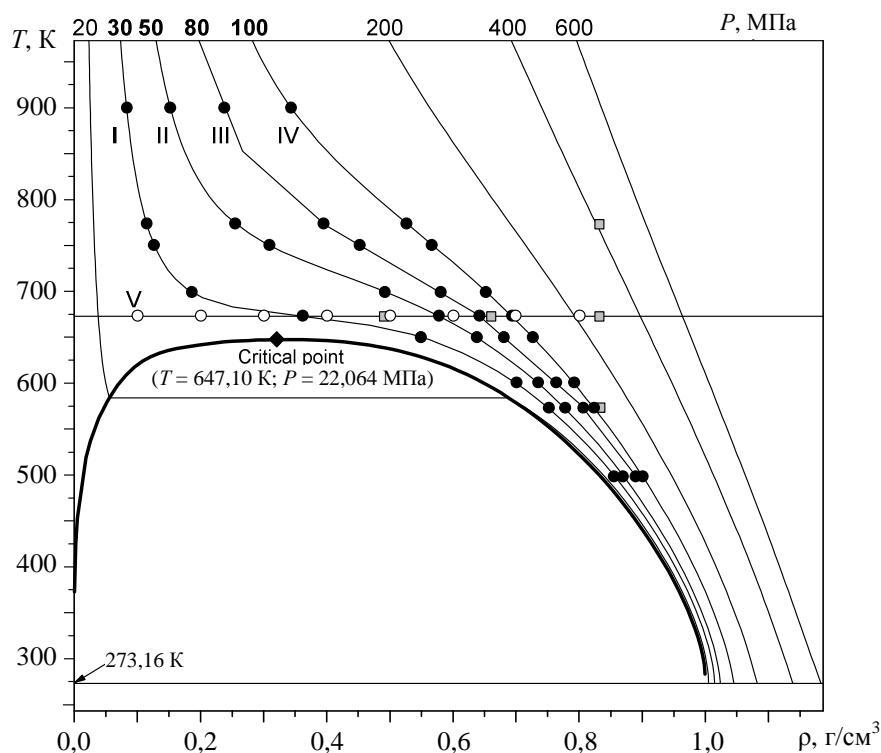


Рис. 1. Исследуемые состояния на фазовой диаграмме воды:

- – по изобарам: $P = 30$ МПа (I); $P = 50$ МПа (II); $P = 80$ МПа (III); $P = 100$ МПа (IV);
- – по изотерме $T = 673$ К (V); ■ – состояния, рассмотренные в работе Марти [11];
- ◆ – критическая точка

емкие работы [10, 11], мы не смогли составить общую картину влияния параметров состояния на среднее время жизни ВС. Чтобы получить ее, мы сочли целесообразным провести комплексное исследование изменения времени жизни ВС с ростом температуры и плотности (давления) в широкой области диаграммы состояния. Нами был выполнен расчет среднего времени жизни ВС для ряда сверхкритических состояний (см. рис. 1): в диапазоне температур 500...900 К вдоль изобар 30, 50, 80 и 100 МПа; в диапазоне плотностей 0,1...0,8 г/см³ вдоль изотермы 673 К.

Моделирование проводилось в NVT-ансамбле для кубической ячейки, содержащей 216 молекул воды, с использованием периодических граничных условий и суммирования по Эвальду для электростатических взаимодействий дальнего порядка. Продолжительность моделирования составляла 500 пс после достижения состояния равновесия с шагом по времени 1 фс.

В расчетах использовались как популярные эмпирические модели SPC и TIP4P [12], так и параметризованный для сверхкритических условий состояния эмпирический потенциал TIP4P-HB [13], в явном виде учитывающий вклад неэлектростатических взаимодействий кислород-водород в энергию образования ВС.

Был применен комбинированный критерий ВС, в соответствии с которым две молекулы воды считались соединенными водородной связью, если $R_{OH} \leq 0,26$ нм, $R_{OO} \leq 0,33$ нм, $E_{HB} \leq -9,4$ кДж/моль.

Для расчета времени жизни ВС был использован метод построения автокорреляционной функции $C_{HB}(t)$ параметра существования ВС между молекулами i и j $S_{ij}(t)$, которая имеет вид [14]

$$C_{\text{HB}}(t) = \frac{\langle S_{ij}(0)S_{ij}(t) \rangle}{\langle S_{ij}^2(0) \rangle},$$

где параметр $S_{ij}(t) = 1$, если ВС между молекулами i и j существовала в начальный момент времени, продолжает существовать в данный момент времени t и за истекший период не разрывалась более, чем на заранее определенный интервал времени t^* , и в противном случае $S_{ij}(t) = 0$. Промежуточные разрывы, если их продолжительность не превышала t^* , игнорируются. В зависимости от значения t^* получают различные времена жизни ВС. При $t^* = 0$ результатом будет короткое (continue) время жизни $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ [14], при $t^* = \infty$ – продолжительное (intermittent) время жизни $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$ [14].

В работах [9–11] для сверхкритической воды в разных точках фазовой диаграммы был выполнен расчет $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ при использовании различных критериев ВС, различных модельных потенциалов, с разным шагом по времени. Полученные значения среднего времени жизни ВС составили около 0,08...0,50 пс.

В своем исследовании динамики воды мы остановили выбор на продолжительном времени жизни ВС. На рис. 2 полученные нами для 44 точек сверхкрити-

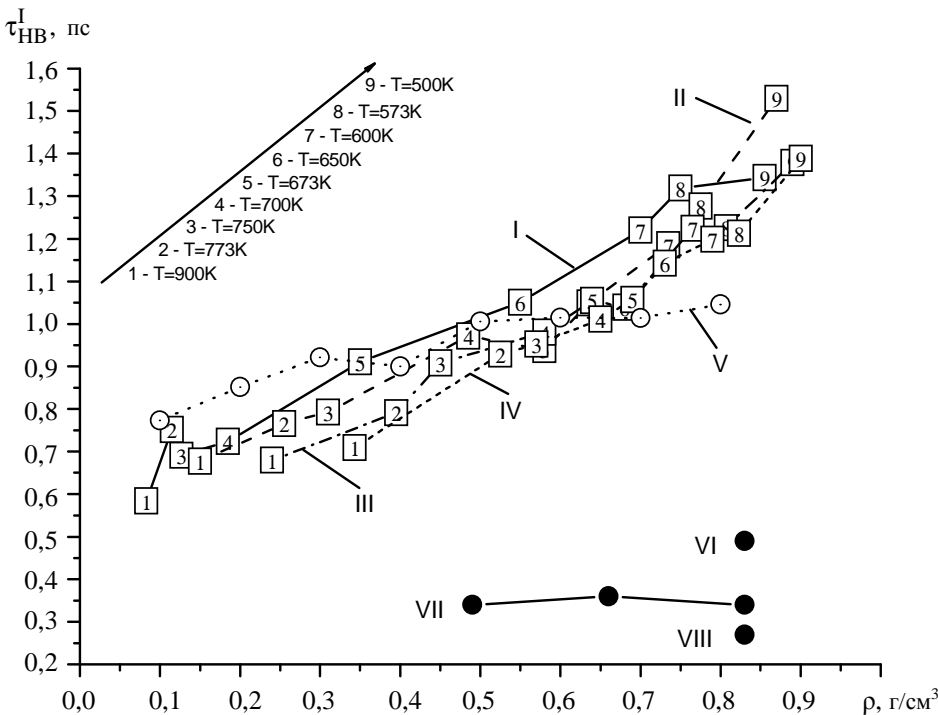


Рис. 2. Зависимость продолжительного времени жизни ВС $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$ в сверхкритической воде от плотности ρ при различных давлениях P и температуре T :

I–V – экспериментальные расчеты: I – $P = 30$ МПа; II – $P = 50$ МПа; III – $P = 80$ МПа; IV – $P = 100$ МПа; V – $T = 673$ К. Номера точек на зависимостях I–IV соответствуют значениям температур; VI–VIII – значения $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$, полученные Марти [11] в расчетах с моделью SPC-F и с использованием геометрического критерия $R_{\text{OO}} \leq 4,6 R$, $R_{\text{OH}} \leq 2,4 R$, $\alpha \leq 30^\circ$;
VI – $T = 573$ К; VII – $T = 673$ К; VIII – $T = 773$ К

ческой области фазовой диаграммы времена жизни $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ сопоставлены с результатами Марти [11] (5 точек). Расчеты [11] проведены с моделью SPC-F и с использованием геометрического критерия $R_{\text{OO}} \leq 4,6 R$, $R_{\text{OH}} \leq 2,4 R$, $\alpha \leq 30^\circ$. Если наши времена лежат в диапазоне 0,6...1,5 пс, то в [11] интервал изменения $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ составляет 0,27...0,49 пс. Эти различия связаны с расхождениями в используемых моделях, критериях ВС и даже в деталях моделирования. Аналогичный факт мы неоднократно наблюдали при исследовании времен жизни ВС при нормальных условиях [15]; это было отмечено и другими авторами [10, 16]. Известно, что при нормальных условиях $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$ и $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ различаются, в зависимости от потенциальной функции, в 5–20 раз [11, 12, 14, 17]. Ясно, что при переходе в сверхкритическую область это соотношение изменится. Однако встает вопрос – в какой мере? Короткое время жизни ВС в сверхкритической воде, рассчитанное Марти в работе [11], составляет 0,13...0,20 пс, то есть всего в 2–2,5 раза меньше продолжительного. Если сравнивать наши $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ с $\tau_{\text{НВ}}^{\text{C}}$, полученными в работах [9–11], то имеем расхождение в 3–7 раз. К сожалению, нельзя оценить корректность полученных нами и другими авторами результатов, поскольку не существует определенного способа получить времена жизни ВС экспериментальным путем [18]. Другие характеристики динамики ВС: времена диэлектрической и дипольной релаксации, полученные экспериментально и в моделировании, также неоднозначны [8, 19].

Влияние изменения плотности на $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ иллюстрирует рис. 2. Зависимости I – IV получены при изменении температуры и постоянном давлении (соответствуют кривым на рис. 3), зависимость V – при постоянной температуре 673 К. Как можно видеть, влияние плотности на время жизни ВС менее существенно, чем влияние температуры. При этом явно выражена общая тенденция увеличения $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}$ с ростом ρ как при постоянном давлении, так и при постоянной температуре. Вместе с тем, каждая из зависимостей немонотонна в своем поведении. Наблюдаются не только перегибы, но и экстремумы. Можно отметить, что при высоком давлении (100 МПа) зависимость становится более ровной, экстремумы исчезают. При более низком давлении сокращение времени жизни ВС с ростом температуры происходит быстрее, зависимость $\tau_{\text{НВ}}^{\text{I}}(T)$ не столь линейна, появляются особые точки. При 30 МПа наблюдается максимум при $\rho = 0,115 \text{ г/см}^3$, который сдвигается в сторону больших плотностей при повышении давления.

Такую же неоднородность, с наличием экстремумов и перегибов, мы наблюдали и на температурных зависимостях градиентов долей молекул с n-водородными связями [13]. Эти величины также характеризуют динамику водородного связывания в сверхкритической воде – скорость уменьшения или увеличения доли водородносвязанных молекул с ростом температуры. При этом температурные зависимости самих долей водородносвязанных молекул монотонны [13].

Таким образом, резкие изменения в динамическом поведении частиц в сверхкритических условиях не находят отклика в усредненных статических характеристиках водородного связывания. Например, при увеличении температуры и при уменьшении плотности в определенный момент доля несвязанных молекул начинает преобладать над долей связанных, и молекулы приобретают большую подвижность и быстроту переориентации. На температурных зависимостях статических величин, таких как доли n-связанных молекул и среднее число ВС,

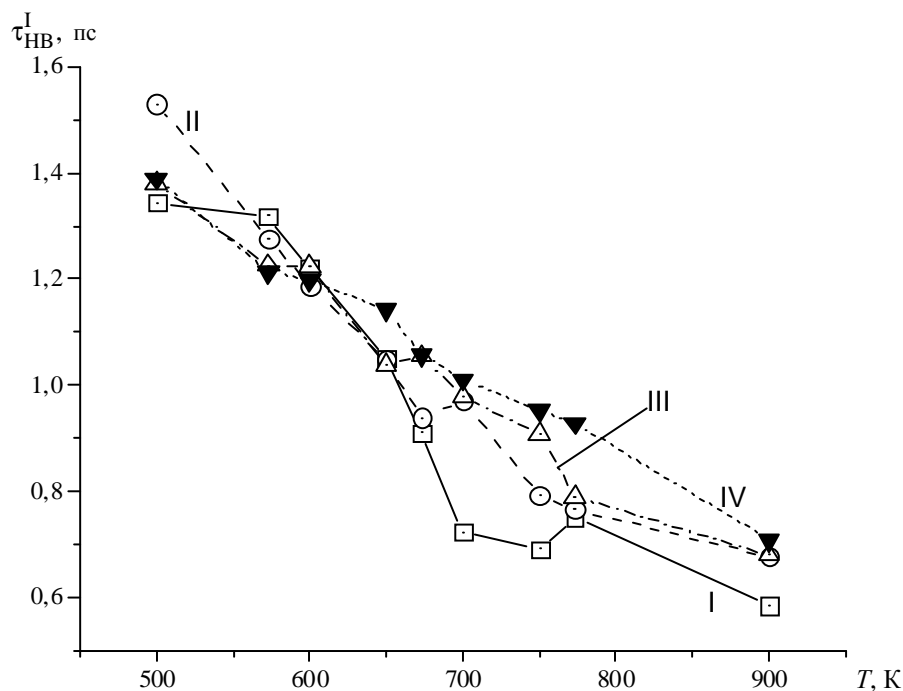


Рис. 3. Зависимость продолжительного времени жизни ВС τ_{HB}^I в сверхкритической воде от температуры T :
 I – $P = 30$ МПа; II – $P = 50$ МПа; III – $P = 80$ МПа; IV – $P = 100$ МПа

это событие не отражается, тогда как на зависимости $\tau_{HB}^I(T)$ будет наблюдаться перелом. Следовательно, особенности изменения среднего времени жизни ВС с температурой и плотностью не связаны с какими-либо кардинальными изменениями структуры воды. Их можно рассматривать как количественные последствия длительных конкурирующих процессов, которые сопровождают усиление или ослабление водородного связывания [20].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, № проекта 07-03-00646-а, и Фонда содействия отечественной науке.

Список литературы

1. Yamanaka, K. Structure of water in the liquid and supercritical states by rapid x-ray diffractometry using an imaging plate detector / K. Yamanaka, T. Yamaguchi, H. Wakita // J. Chem. Phys. – 1994. – Vol. 101, part 11. – P. 9830–9936.
2. Tromp, R.H. Neutron diffraction studies of H₂O/D₂O at supercritical temperatures / R.H. Tromp, P. Postorino, G.W. Neilson // J. Chem. Phys. – 1994. – Vol. 101, part 7. – P. 6210–613.
3. Walrafen, G.E. Raman spectra from saturated water vapor the supercritical fluid / G.E. Walrafen, W.H. Yang, Y.C. Chu // J. Phys. Chem. – 1999. – Vol. 103, part 8. – P. 1332–1338.
4. Matubayasi, N. Structural study of supercritical water. III. Rotational dynamics / N. Matubayasi, N. Nakao, M. Nakahara // J. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 114, part 9. – P. 4107–4115.

5. Yoshida, K. A new high-temperature multinuclear-magnetic-resonance probe and the self-diffusion of light and heavy water in sub- and supercritical conditions / K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 123. – P. 164506(1)–164506(11).
6. Tassaing, T. The dynamics of supercritical water: A quasielastic incoherent neutron scattering study / T. Tassaing, M.-C. Bellissent-Funel // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113, part 8. – P. 3332–3337.
7. Kalinichev, A.G. Molecular Simulations of Liquid and Supercritical Water: Thermodynamics, Structure, and Hydrogen Bonding / A.G. Kalinichev // *Rev. Mineralogy and Geochem.* – 2001. – Vol. 42. – P. 83–129.
8. Guardia, E. Density and temperature effects on the orientational and dielectric properties of supercritical water / E. Guardia, J. Marti // *Phys. Rev. E.* – 2004. – Vol. 69. – P. 011502(1)–011502(11).
9. Mizan, T.I. Molecular Dynamics of Supercritical water Using a Flexible SPC Model / T.I. Mizan, P.E. Savage, R.M. Ziff // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98, part 49. – P. 13067–13076.
10. Mizan, T.I. Temperature Dependence of Hydrogen Bonding in Supercritical Water / T.I. Mizan, P.E. Savage, R.M. Ziff // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98, part 1. – P. 403–408.
11. Marti, J. Dynamic properties of hydrogen-bonded networks in supercritical water / J. Marti // *Phys. Rev. E.* – 2000. – Vol. 61, part 1. – P. 449–456.
12. Топологические и динамические характеристики сеток водородных связей в воде по результатам компьютерного моделирования / В.Е. Петренко [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 2007. – Т. 81, вып. 11. – С. 1989–1994.
13. Петренко, В.Е. Молекулярно-динамическое моделирование суб- и сверхкритической воды с новым потенциалом взаимодействия / В.Е. Петренко, М.Л. Антипова, О.В. Ведь // *Журн. физ. химии.* – 2007. – Т. 81, вып. 12. – С. 2237–2244.
14. Rapaport, D.C. Hydrogen bonds in water. Network organization and lifetimes / D.C. Rapaport // *Mol. Phys.* – 1983. – Vol. 50, part 5. – P. 1151–1162.
15. Новый парный потенциал для воды. Влияние учета специфических взаимодействий O...H на топологию и динамику сетки водородных связей / В.Е. Петренко [и др.] // *Журн. общ. химии.* – 2007. – Т. 77, вып. 10. – С. 1633–1640.
16. Bertollini, D. A “microscopic” model for the dynamics of water / D. Bertollini, M. Cassettari, M. Ferrario, G. Sallveti // *Chem. Phys. Lett.* – 1985. – Vol. 62, part 6. – P. 548–553.
17. Padro, J.A. Hydrogen bonding in liquid alcohols: a computer simulation study / J.A. Padro, L. Saiz, E. Guardia // *J. Mol. Struct.* – 1997. – Vol. 416, part 416. – P. 243–248.
18. Luzar, A. Structure and hydrogen bond dynamics of water dimethylsulfoxide mixtures by computer simulations / A. Luzar, D. Chandler // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, part 10. – P. 8160–8173.
19. Yao, M. Dynamics in supercritical fluid water / M. Yao, K. Okada // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1998. – Vol. 10. – P. 11459–11468.
20. Bondarenko, G.V. Structure and Hydrogen Bonding in Liquid and Supercritical Aqueous NaCl Solutions at a Pressure of 1000 bar and Temperatures up to 500 °C: A Comprehensive Experimental and Computational Study / G.V. Bondarenko, Yu.E. Gorbaty, A.V. Okhulkov, A.G. Kalinichev // *J. Phys. Chem.* – 2006. – Vol. 110, part 11. – P. 4042–4052.

Research into Dynamics of Hydrogen Link in Supercritical Water

M.L. Antipova¹, N.A. Abakumova², D.L. Gurina¹, V.E. Petrenko¹

*Institute of Chemistry of Solutions RAS, Ivanovo (1);
Department "Chemistry", TSTU (2), vep@isc-ras.ru
Ivanovo State Chemical Technological University, Ivanovo*

Key words and phrases: average lifecycle of hydrogen link; hydrogen link; molecular dynamic modeling; supercritical water.

Abstract: Complex research into hydrogen linking in supercritical water is carried out. Isobaric and isothermal dependencies of average lifecycle of hydrogen link in supercritical water in wide range of temperature and pressure are produced.

Untersuchung der Dynamik der Wasserstoffverbindung im überkritischen Wasser

Zusammenfassung: Es ist die komplexe Untersuchung der Wasserstoffbindung im überkritischen Wasser durchgeführt. Es sind isobarische und isothermische Abhängigkeiten der Mittelzeitsdauer der Wasserstoffverbindung im überkritischen Wasser im breiten Temperatur- und Druckbereich erhalten.

Etude de la dynamique du pont d'hydrogène dans l'eau ultracritique

Résumé: Est effectuée une étude complexe du pont d'hydrogène dans l'eau ultracritique. Sont obtenues les dépendances isobariques et isothermes du temps de vie moyen du pont d'hydrogène dans l'eau ultracritique dans une large gamme des températures et des tensions.

Etude de la dynamique du pont d'hydrogène dans l'eau ultracritique

Résumé: Est effectuée une étude complexe du pont d'hydrogène dans l'eau ultracritique. Sont obtenues les dépendances isobariques et isothermes du temps de vie moyen du pont d'hydrogène dans l'eau ultracritique dans une large gamme des températures et des tensions.

Авторы: *Антипова Марина Леонидовна* – аспирант Института химии растворов РАН, г. Иваново; *Абакумова Нина Алексеевна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия» ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Гурина Дарья Леонидовна* – студентка ГОУ ВПО «ИГХТУ», г. Иваново; *Петренко Валентина Евгеньевна* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института химии растворов РАН, г. Иваново.

Рецензент: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия» ГОУ ВПО «ТГТУ».
