

## ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ ВБЛИЗИ КРИВОЙ НАСЫЩЕНИЯ: ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

Д.Л. Гурина<sup>1</sup>, Н.А. Абакумова<sup>2</sup>, М.Л. Антипова<sup>1</sup>, В.Е. Петренко<sup>1</sup>

*Институт химии растворов РАН, г. Иваново (1);  
кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ» (2); chemistry@nnn.tstu.ru*

*Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гапановой*

**Ключевые слова и фразы:** сверхкритическая вода; водородная связь; молекулярно-динамическое моделирование.

**Аннотация:** Проведено исследование водородного связывания в суб- и сверхкритической воде в области, близкой к кривой насыщения: при постоянных давлении 30 и 50 МПа и температуре 673 К. Методом молекулярной динамики с использованием модельного потенциала ТР4Р-НВ рассчитаны топологические характеристики водородной связи: среднее число водородных связей на молекулу воды, степень водородного связывания, распределения молекул по числу водородных связей. Исследовано их изменение с изменением температуры, плотности и давления.

---

Для полного понимания свойств и возможностей использования сверхкритической воды (**СКВ**) как растворителя (реагента, катализатора) необходима информация о ее микроструктуре и об особенностях процессов, происходящих на молекулярном уровне. Известно, что вблизи критической точки и кривой насыщения физико-химические свойства СКВ очень чувствительны к изменению параметров состояния. С ростом температуры и давления происходит резкое уменьшение диэлектрической проницаемости, увеличивается растворимость неполярных веществ и снижается растворимость электролитов. Сверхкритическая вода ведет себя подобно органическим жидкостям с высокой растворяющей способностью органических веществ, которые не растворимы в нормальной воде. При этом даже небольшое изменение температуры может привести к полному растворению или осаждению из раствора оксидов и солей. Это свойство породило большой интерес к изучению СКВ, поскольку оно открывает широкие перспективы для ее применения в качестве экологически безопасной среды при окислительном разрушении опасных загрязнений в химической промышленности. Более того, СКВ может быть использована для трансформации органических загрязнений в легкое органическое сырье [1–3]. Согласно теории, разработанной в [4], усиление аномальной растворяющей способности возникает из-за того, что критическая температура бинарной смеси (вода–органическое вещество) может быть немного ниже критической температуры чистой воды. Благодаря небольшой разнице между этими двумя температурами и проявляются необычные свойства СКВ как растворителя.

Вблизи критической точки в структуре воды происходят значительные изменения: разветвленная пространственная сетка водородных связей (**ВС**) разрушается и превращается в отдельные цепочечные структуры – кластеры, состоящие из

2–4 частиц [5, 6]. Число молекул в таких кластерах возрастает с увеличением плотности. При высоких плотностях ( $T = 680 \dots 771$  К;  $\rho = 0,972 \dots 1,284$  г/см<sup>3</sup>) все молекулы вновь переходят в водородносвязанное состояние, но, одновременно с общей бесконечной структурой, продолжают существовать изолированные кластеры [1, 5].

Методом молекулярной динамики (МД) проведено моделирование суб- и сверхкритической воды: вдоль изобар 30 и 50 МПа в диапазоне температур 500...900 К; вдоль изотермы 673 К при изменении плотности от 0,1 до 0,8 г/см<sup>3</sup>. Расчеты выполнялись в NVT-ансамбле для кубической ячейки, содержащей 216 молекул воды, с использованием стандартных процедур: алгоритма Верле и суммирования по Эвальду [7]. Время выхода системы на равновесие составляло 500 пс, продолжительность моделирования после достижения состояния равновесия составляла до 1 нс с шагом 1 фс. Для исследования водородного связывания в СКВ вблизи критической точки и кривой насыщения, а также для анализа влияния параметров состояния на структуру СКВ и сетку ВС был использован потенциал TIP4P-НВ [8], репараметризованный для сверхкритических условий [9] и комбинированный критерий ВС. Пороговое значение энергии водородной связи определялось из статистических распределений парной энергии взаимодействия и составило  $-9,4$  кДж/моль [10], а расстояния между дотируемым протоном и кислородом-акцептором, а также между атомами кислорода двух молекул (0,26 и 0,33 нм, соответственно) совпадают с положениями минимумов на экспериментальных функциях радиального распределения кислород–водород и кислород–кислород [11].

Одной из наиболее часто цитируемых публикаций по экспериментальному исследованию водородных связей в СКВ является работа [12]. Авторы анализируют линейное отношение между химическим сдвигом ЯМР и степенью водородного связывания  $\eta$ , которая представляет собой отношение среднего числа ВС при рассматриваемых параметрах состояния  $\langle n_{\text{НВ}} \rangle$  к среднему числу ВС при нормальных условиях  $\langle n_{\text{НВ}} \rangle^{298\text{K}; 0,1\text{МПа}}$ . В таблице приведены и сопоставлены с

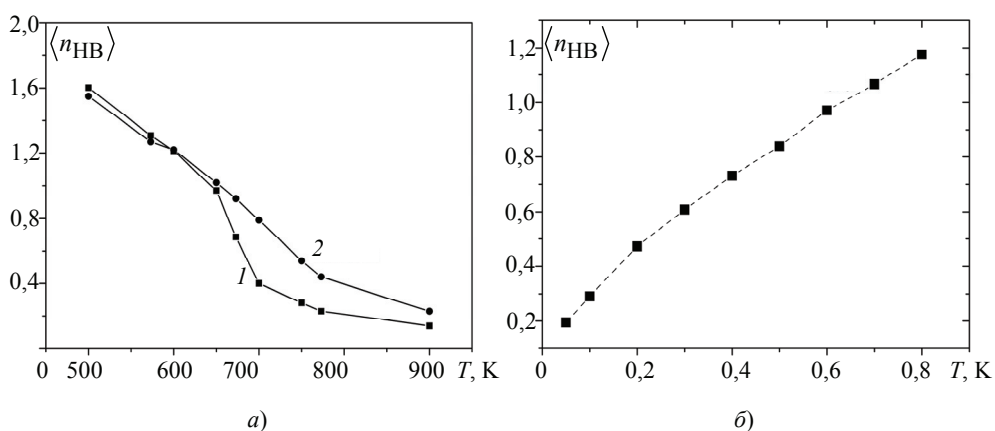
экспериментальными данными рассчитанные нами значения  $\langle n_{\text{НВ}} \rangle_{\text{МД}}$ , а также

$\eta_{\text{МД}} (\langle n_{\text{НВ}} \rangle_{\text{МД}}^{298\text{K}; 0,1\text{МПа}} = 3,42$  [13]). Рассчитанные для  $P = 50$  МПа  $\eta_{\text{МД}}$  можно

сопоставить только с экспериментальными данными  $\eta_{\text{эксп}}$  для  $P = 40$  МПа. Как можно видеть, результаты, полученные при расчете с использованием комбинированного критерия, а также модельного потенциала, адаптированного для сверхкритических условий, хорошо согласуются с экспериментом. Тенденция изменения  $\eta$  с температурой и плотностью отражена корректно. При этом, если при параметрах состояния, близких к кривой насыщения, наблюдаются чуть заниженные по сравнению с экспериментальными значения  $\eta$ , то при температурах выше критической получено не только качественное, но и количественное совпадение. Наблюдается уменьшение  $\langle n_{\text{НВ}} \rangle$  с ростом температуры при постоянном давлении (рис. 1, а). При  $T < 650$  К  $\langle n_{\text{НВ}} \rangle$  для  $P = 30$  МПа и  $P = 50$  МПа близки друг к другу; при дальнейшем повышении температуры характер зависимостей начинает различаться: при 30 МПа  $\langle n_{\text{НВ}} \rangle$  уменьшается стремительнее и приближается к нулю быстрее, чем при 50 МПа. При  $T = 673$  К  $\langle n_{\text{НВ}} \rangle$  монотонно возрастает с увеличением плотности системы; на кривой отсутствуют особые точки или участки, которые свидетельствовали бы о каких-то резких изменениях в характере упаковки молекул (рис. 1, б).

**Зависимости от температуры (плотности) среднего числа водородных связей на молекулу воды  $\langle n_{\text{НВ}} \rangle_{\text{МД}}$  и степени водородного связывания  $\eta_{\text{МД}}$  при  $P = 30$  МПа,  $P = 50$  МПа и  $T = 673$  К в сравнении с экспериментальными данными  $\eta_{\text{эксп}}$  [12]**

$T, \text{ K}$	30 МПа			50 МПа			$\rho, \text{ г/см}^3$	$T = 673 \text{ K}$		
	$\langle n_{\text{НВ}} \rangle_{\text{МД}}$	$\eta_{\text{МД}}$	$\eta_{\text{эксп}}$	$\langle n_{\text{НВ}} \rangle_{\text{МД}}$	$\eta_{\text{МД}}$	$\eta_{\text{эксп}}$		$\langle n_{\text{НВ}} \rangle_{\text{МД}}$	$\eta_{\text{МД}}$	$\eta_{\text{эксп}}$
500	1,60	0,47		1,55	0,45		0,04			0,09
523			0,55			0,56	0,1	0,29	0,09	
573	1,31	0,38	0,47	1,27	0,37	0,49	0,13			0,15
600	1,21	0,35		1,22	0,36		0,2	0,47	0,14	
623			0,39			0,42	0,3	0,61	0,18	
650	0,97	0,28		1,02	0,30		0,37			0,24
673	0,68	0,20	0,24	0,92	0,27	0,29	0,4	0,73	0,21	
700	0,40	0,12		0,79	0,23		0,48			0,28
723			0,12			0,17	0,5	0,84	0,25	
750	0,28	0,08		0,54	0,16		0,53			0,30
773	0,23	0,07	0,08	0,44	0,13	0,12	0,6	0,97	0,28	
823			0,06	0,35	0,10	0,10	0,7	1,07	0,31	
873			0,05			0,07	0,8	1,18	0,35	
900	0,14	0,04		0,23	0,07					

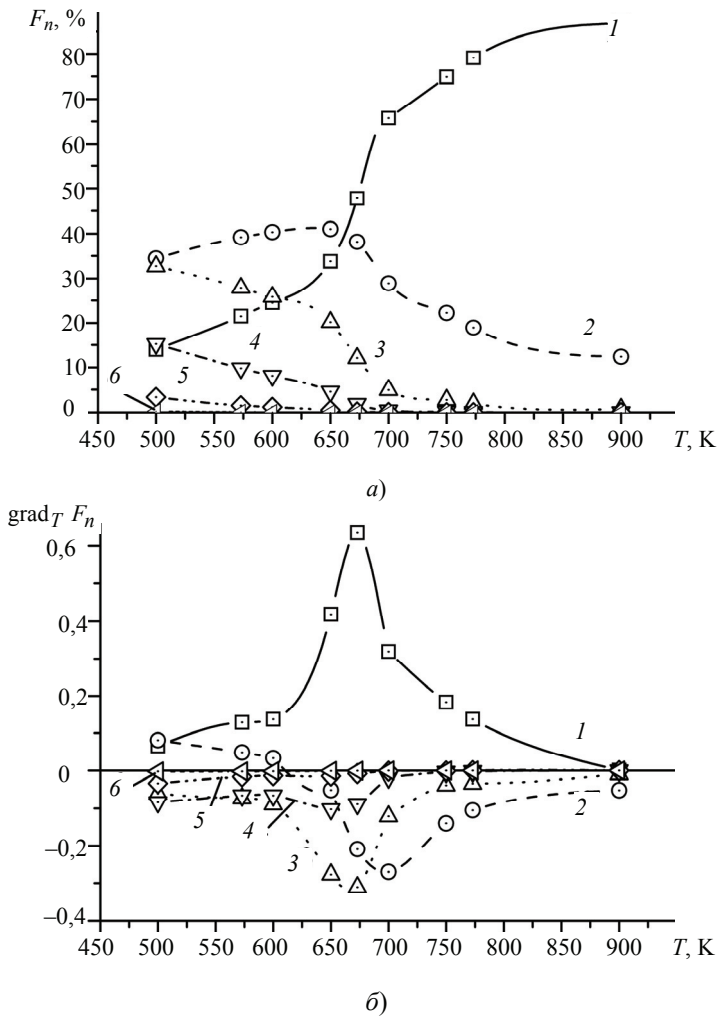


**Рис. 1. Зависимость среднего числа водородных связей на молекулу воды от температуры:**  
*а* – для изобар, МПа: *1* – 30; *2* – 50; *б* – для изотермы 673 К

Величины  $\eta$  и  $\langle n_{\text{НВ}} \rangle$  являются базовыми характеристиками, необходимыми как для установления факта существования водородного связывания в СКВ, так и для получения представления об общей картине межмолекулярных взаимодействий и об изменении этой картины в зависимости от параметров состояния. Однако как и любая усредненная величина, они малоинформативны в отношении микроструктуры флюида и механизма процессов, протекающих на молекулярном уровне. Такие процессы могут быть охарактеризованы величинами, несущими в себе более детальную информацию. В первую очередь, это доли  $n$ -связанных ( $n = 0 \dots 4$ ) молекул воды  $F_n$  (рис. 2, *а*; 3, *а*; 4, *а*). Они показывают, что вблизи кривой насыщения при низких плотностях процент связанных частиц невелик. При повышении плотности число связанных частиц начинает преобладать над числом несвязанных. Появляются даже частицы с четырьмя водородными связями, одна-

ко преобладают односвязанные. Таким образом, возникшая сетка водородных связей носит принципиально иной характер, чем при нормальных условиях.

Закономерности изменения долей  $n$ -связанных молекул воды с температурой и плотностью наиболее ярко отражаются в градиентах  $\text{grad}_T F_n$ ,  $\text{grad}_\rho F_n$  характеризующих скорость изменения  $F_n$  с ростом  $T$ ,  $\rho$ : скорость увеличения числа  $n$ -связанных частиц при  $\text{grad}_{T(\rho)} F_n > 0$  и скорость уменьшения числа  $n$ -связанных частиц при  $\text{grad}_T F_n < 0$ ,  $\text{grad}_\rho F_n < 0$  (см. рис. 2, б; 3, б; 4, б). Можно видеть, что в СКВ присутствуют молекулы с различным числом ВС. При постоянном давлении (см. рис. 2, 3) доля мономеров в системе постоянно растет с увеличением температуры, но градиент ее роста непостоянен. При  $T \leq 600$  К наблюдается рост числа димеров за счет разрыва второй, третьей, четвертой (а при 30 МПа – и пятой) связей, образуемых молекулами. В интервале 650...700 К скорость их разрыва наиболее велика: наблюдаются минимумы на зависимостях градиентов долей двух-, трех-,



**Рис. 2.** Доли  $F_n$  молекул в зависимости от температуры при 30 МПа:

*a* – образующих  $n$  водородных связей; *б* – их градиенты  $\text{grad}_T F_n$ ;

*n*: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5

четырёх- и пятисвязанных молекул. Однако при 30 МПа в этой области  $\text{grad}_T F_1$  резко уменьшается, а при 50 МПа сохраняет почти постоянное значение, начиная уменьшаться при  $T > 700$  К. Аналогичное явление наблюдаем на зависимостях градиентов долей несвязанных молекул: максимум при 30 МПа и замедление скорости возрастания при 50 МПа. Это говорит о том, что процесс разрыва водородных связей протекает неодинаково. При 30 МПа (в условиях, более близких к кривой насыщения) одновременно разрываются все ВС между  $n$ -связанными ( $n > 1$ ) частицами, так что они переходят в несвязанное состояние. Это подтверждает и тот факт, что именно в этой области скорость роста числа мономеров максимальна. С другой стороны, при 50 МПа из-за более плотной упаковки частиц разрыв ВС протекает последовательно: молекулы вначале переходят в односвязанное состояние, и лишь позднее, при более высоких температурах рвутся последние связи (пик на зависимости градиента  $F_0$  при 50 МПа совпадает с минимумом на зависимости градиента  $F_1$ , а не  $F_2$ , как в случае 30 МПа).

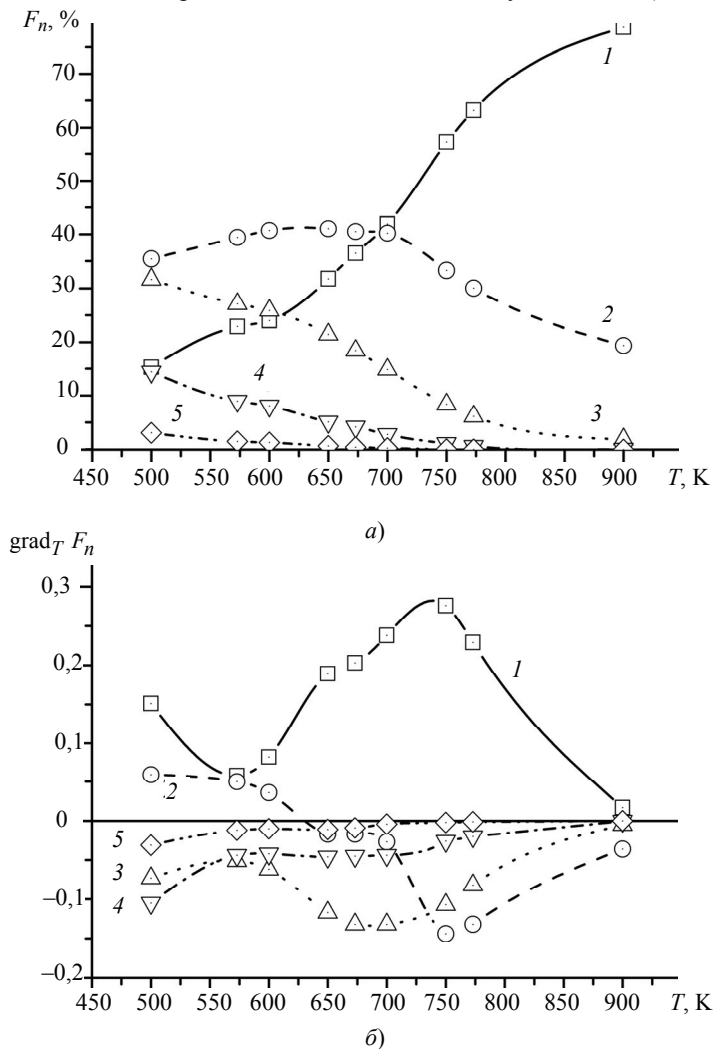
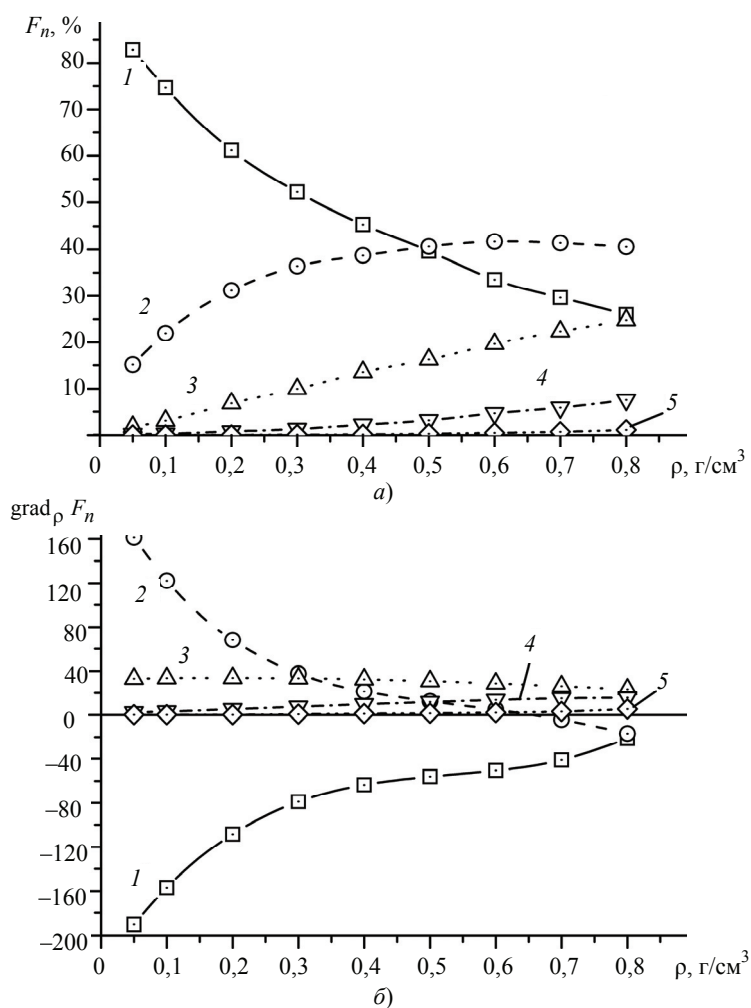


Рис. 3. Доли  $F_n$  молекул в зависимости от температуры при 50 МПа:

*a* – образующих  $n$  водородных связей; *б* – их градиенты  $\text{grad}_T F_n$ ;

$n$ : 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4

На рис. 4 представлены зависимости  $F_n$  от плотности системы при  $T = 673$  К. На зависимости  $F_1$  в рассматриваемом интервале плотностей наблюдается экстремум при  $\rho = 0,6 \dots 0,7$  г/см<sup>3</sup>, свидетельствующий о том, что в этой области фазовой диаграммы процесс перехода частиц из одно- в двухсвязанное состояние начинает преобладать над процессом образования одной ВС ранее не связанными молекулами. Зависимость доли двухсвязанных молекул практически линейна на всем рассматриваемом интервале, что говорит о монотонном возрастании количества молекул с двумя ВС ( $\text{grad}_\rho F_2$  почти постоянен). В то же время число трех- и четырехсвязанных частиц с ростом плотности увеличивается все более стремительно. Что касается доли несвязанных молекул, то скорость ее убывания становится меньше при увеличении плотности, и это свидетельствует о том, что отнюдь не все молекулы системы при сжатии стремятся перейти в связанное состояние, и что не все изменения, происходящие со структурой воды в сверхкритических условиях, связаны с расширением и стабилизацией сетки ВС.

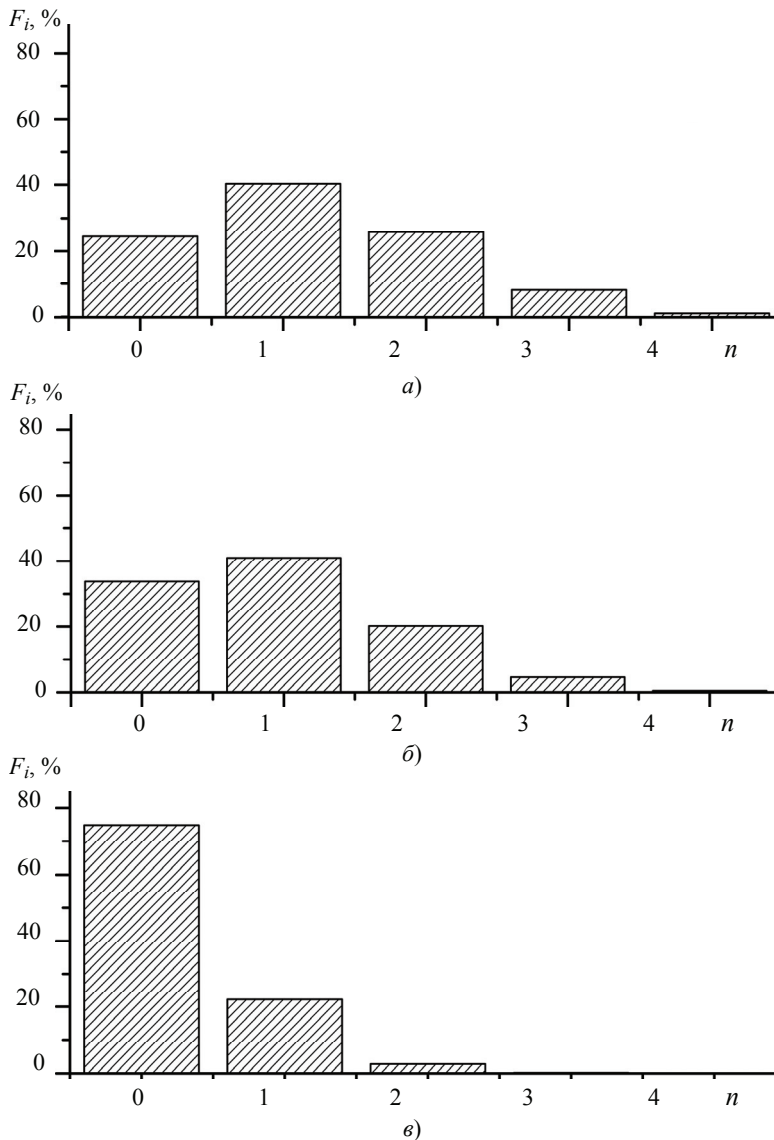


**Рис. 4.** Доли  $F_n$  молекул в зависимости от плотности при 673 К:

*a* – образующих  $n$  водородных связей; *b* – их градиенты  $\text{grad}_\rho F_n$ ;

*n*: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4

Существование водородносвязанных кластеров в сверхкритической воде – установленный факт [5, 14]. Бесконечная сетка ВС, существовавшая при низких температурах, распадается в сверхкритической области на кластеры конечных размеров, то есть система преодолевает порог перколяции. Однако прямые экспериментальные методы не позволяют установить, в какой именно момент происходит этот переход. В литературе высказываются различные предположения относительно порога перколяции воды. Авторы [15] на основе косвенных экспериментальных данных выдвинули предположение, что перколяционный порог для воды достигается вблизи критической изотермы. Теоретическое исследование, проведенное в работе [16], показало, что порог перколяции находится в сверхкритической области фазовой диаграммы и совпадает с виртуальным продолжением кривой сосуществования пар – жидкость.



**Рис. 5.** Распределения молекул по числу водородных связей, при  $P$ , МПа, и  $T$ , К:  
 $a - P = 30$ ;  $T = 600$ ;  $б - P = 30$ ;  $T = 650$ ;  $в - P = 30$ ;  $T = 750$ ;  $i$  – число ВС на молекулу

Мы не ставим целью определить порог перколяции воды. Но проводимое нами исследование ВС в сверхкритической воде дает информацию о превращениях, происходящих в их структуре по мере удаления от кривой насыщения. В частности, о том, что вблизи кривой насыщения система ВС (в ней задействовано большинство частиц) представляет собой устойчивые водородносвязанные кластеры, между которыми постоянно возникают кратковременные ВС, то есть является, по сути, единой пространственной сеткой. С ростом температуры эта система превращается в отдельные и уже менее устойчивые кластеры, изолированные друг от друга большим количеством несвязанных молекул. Как можно видеть, в области, близкой к кривой насыщения, водородносвязанные частицы существенно преобладают над несвязанными. В субкритической области ( $T < T_{кр}$ ,  $P > P_{кр}$ ; для воды  $T_{кр} = 647,10$  К,  $P_{кр} = 22,064$  МПа) доля частиц с двумя ВС  $F_2$  превышает долю несвязанных частиц  $F_0$  (рис. 5, а). При переходе в сверхкритическую область ( $T > T_{кр}$ ,  $P > P_{кр}$ )  $F_2$  заметно уменьшается,  $F_0$  возрастает, однако вблизи кривой насыщения по-прежнему наиболее велика  $F_1$  (рис. 5, б). По мере роста температуры  $F_0$  продолжает увеличиваться, а  $F_1$  снижается. В сверхкритической области, далекой от кривой насыщения, преобладают несвязанные частицы (рис. 5, в). В области, удаленной от кривой насыщения, картина другая. Большинство частиц не участвует в образовании ВС, поэтому существующие кластеры из 2–3 молекул пространственно разделены и друг с другом не связаны. Единая сетка ВС исчезает. Водородносвязанные конфигурации становятся менее устойчивыми, чем вблизи кривой насыщения.

#### Список литературы

1. Галкин, А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций / А.А. Галкин, В.В. Лунин // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 24 – 40.
2. Brand, J.I. In *Supercritical Fluids: Fundamentals for Application* / J.I. Brand, E. Kiran. – Dordrecht : Kluwer Academic, 1994. – 707 p.
3. McHugh, M.A. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice* / M.A. McHugh, V.J. Krukonis. – Amsterdam : Butterworth-Heinemann, 1994. – 282 p.
4. Biswas, R. Anomalous Solubility of Organic Solutes in Supercritical Water: A Molecular Explanation / R. Biswas, B. Bagchi // *Proc. Indian Acad. Chem. Sc.* – 1999. – Vol. 111. – P. 387–394.
5. 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.
6. Guillot, B. A Reappraisal of what We Have Learnt During three Decades of Computer Simulations on Water / B. Guillot // *J. Mol. Liq.* – 2002. – Vol. 101, No. 1–3. – P. 219–260.
7. Allen, M.P. *Computer Simulation of Liquids* / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – London : Clarendon Press, 1987. – 387 p.
8. Новый парный потенциал для воды. Влияние учета специфических взаимодействий  $O \cdots H$  на топологию и динамику сетки водородных связей / В.Е. Петренко [и др.] // *Журн. общ. химии.* – 2007. – Т. 77, № 10. – С. 1633–1640.
9. Петренко, В.Е. Молекулярно-динамическое моделирование суб- и сверхкритической воды с новым потенциалом взаимодействия / В.Е. Петренко, М.Л. Антипова, О.В. Ведь // *Журн. физич. химии.* – 2007. – Т. 81, № 12. – С. 2237–2244.

10. Вель, О.В. Моделирование сверхкритической воды методами классической и квантовой молекулярной динамики : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / О.В. Вель. – Иваново, 2009. – 18 с.
11. Soper, A.K. The Radial Distribution Function of Water and Ice from 200 to 673 K and Pressure up to 400 MPa / A.K. Soper // *Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 258. – P. 121–137.
12. Hoffman, M.M. Are there Hydrogen Bonds in Supercritical Water / M.M. Hoffman, M.S. Conradi // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – P. 3811–3817.
13. Топологические и динамические характеристики сеток водородных связей в воде по результатам компьютерного моделирования / В.Е. Петренко [и др.] // *Журн. физич. химии.* – 2007. – Т. 81, № 11. – С. 1989–1994.
14. Gorbaty, Yu.E. The Physical State of Supercritical Fluids / Yu.E. Gorbaty, G.V. Bondarenko // *J. Supercrit. Fluids.* – 1998. – Vol. 14, No. 1. – P. 1–8.
15. Горбатый, Ю.Е. Сверхкритическое состояние воды / Ю.Е. Горбатый, Г.В. Бондаренко // *Сверхкрит. флюиды : теория и практика.* – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 5–19.
16. Partay, L. Line of Percolation in Supercritical Water / L. Partay, P. Jedlovsky // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 125. – P. 024502 (1)–024502 (5).

---

### Hydrogen Links in Sub- and Supercritical Water around Saturation Curve: Topological Aspect

D.L. Gurina<sup>1</sup>, N.A. Abakumova<sup>2</sup>, M.L. Antipova<sup>1</sup>, V.E. Petrenko<sup>1</sup>

*Institute of Chemistry of Solutions RAS, Ivanovo (1);  
Department "Chemistry", TSTU (2); chemistry@nnn.tstu.ru*

**Key words and phrases:** supercritical water; hydrogen link; molecular dynamic modelling.

**Abstract:** The paper presents the research into hydrogen bonding in sub- and supercritical water in the area close to the saturation curve under the constant pressure of 30 and 50 MPa and constant temperature of 673 K. The method of molecular dynamics using the model potential TIP4P-HB is applied to the calculation of topological characteristics of hydrogen link: the average number of hydrogen links per water molecule, the degree of hydrogen bonding, distribution of molecules by the number of hydrogen links. Their change depending on the temperature, density and pressure is examined.

---

### Wasserstoffverbindungen im Sub- und Überkritischen Wasser neben der Sättigungskurve: topologischer Aspekt

**Zusammenfassung:** Es ist die Untersuchung der wasserstofflichen Verbindungen im Sub- und Überkritischen Wasser neben der Sättigungskurve durchgeführt: bei dem ständigen Druck von 30 und 50 MPa und bei der ständigen Temperatur von 673 K. Von der Methode der Molekulardynamik mit der Benutzung des Modellpotentials TIP4P-HB sind die topologischen Charakteristiken der Wasserstoffverbindung gerechnet: die mittlere Zahl der Wasserstoffverbindungen auf eine Wassermolekül, das Maß der Wasserstoffbindung, die Verteilung der Molekülen nach der Zahl der Wasserstoffverbindungen. Es ist ihre Änderung mit der Temperatur, der Dichte und dem Druck untersucht.

## Liens hydrogènes dans l'eau sous- et surcritique à proximité de la courbe de saturation: aspect topologique

**Résumé:** Est effectuée une étude du liage hydrogène dans l'eau sous- et surcritique dans le domaine proche à la courbe de saturation: avec une pression constante de 30 et 50 MPa lors de la température constante 673 K. Par la méthode de la dynamique moléculaire avec l'emploi du potentiel modèle TIP4P-HB sont calculées les caractéristiques topologiques du liage hydrogène: le nombre moyen des liens hydrogènes sur une molécule de l'eau, le degré du liage hydrogène, de la répartition des molécules d'après le nombre des liens hydrogènes. Est étudié leur changement avec la température, la densité et la pression.

---

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

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

---