

Топология и водородная связанность в сверхкритической воде

© А.Г. Новиков

ГНЦ РФ Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского,
Обнинск, Россия

E-mail: novikov@ippe.ru

В рамках двухкомпонентной структурно-динамической модели, предложенной ранее для интерпретации результатов эксперимента по рассеянию нейтронов сверхкритической водой (СКВ) (на изотерме 400°C , область плотностей $0.005 < \rho < 0.32 \text{ g/cm}^3$), используя данные по водородной связанности в СКВ, полученные методом молекулярно-динамического (МД) моделирования, удалось удовлетворительно описать полученные экспериментально зависимости от плотности относительных долей „жидкоподобной“ и „газоподобной“ компонент СКВ.

В работах [1,2] были представлены экспериментальные данные по рассеянию нейтронов сверхкритической водой (СКВ). Эксперименты проводились с использованием нейтронного спектрометра ДИН-2ПИ [3] при температуре СКВ $t \approx 400^\circ\text{C}$ (673 К), охватывая широкий интервал плотностей ($0.005 < \rho < 0.32 \text{ g/cm}^3$) от примерно критической до плотности, когда водяной пар можно рассматривать как идеальный газ свободных ротаторов (рис. 1)

Для интерпретации полученных данных нами была предложена двухкомпонентная структурно-динамическая модель СКВ, на основе которой были получены относительные доли молекул, соответствующих „жидкоподобному“ и „газоподобному“ состояниям, связанные соотношением

$$C_G + C_L = 1$$

(рис. 2). Физические основы такой модели опирались на разработанные Семенченко представления о физической

природе сверхкритического состояния [4], и теорию гетерогенных флуктуаций Френкеля [5].

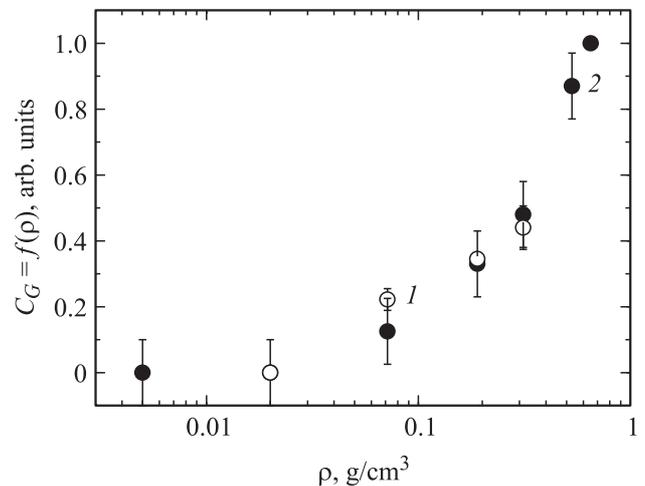


Рис. 2. Относительная доля молекул, относящихся к „жидкоподобному“ состоянию на изотерме $t \approx 400^\circ\text{C}$, полученная на основе двухкомпонентной модели СКВ [1,2] из анализа трансляционной части закона рассеяния (1) и полного закона рассеяния (2).

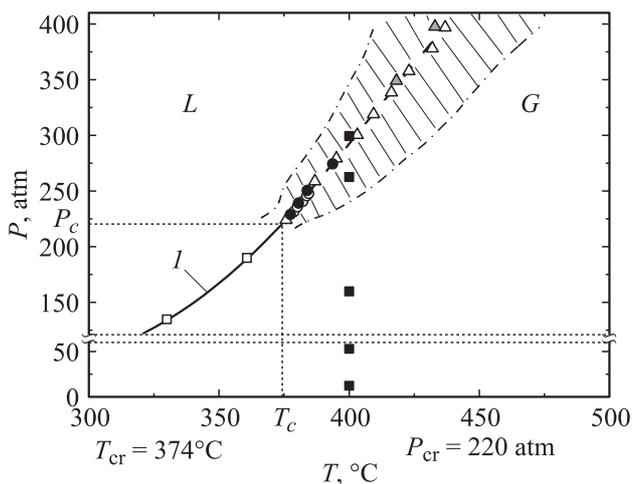


Рис. 1. Фазовая P – T -диаграмма воды в области сверхкритического состояния. 1 — линия насыщения; штрихпунктирные линии — примерные границы мезофазы, разделяющей в сверхкритической области жидкоподобное (L) и газоподобное (G) состояния вещества [4]; темные квадраты — состояния, для которых был выполнен наш эксперимент; кружки и треугольники — состояния, соответствующие максимумам теплопроводности и теплоемкости (подробности см. в [2]).

В момент появления экспериментальных данных и их описания двухкомпонентной моделью, итогом которого стала кривая на рис. 2, мы не смогли найти возможности сравнить эту кривую с какими-либо теоретическими оценками или результатами МД-моделирования. Имевшиеся в нашем распоряжении данные по водородной связанности в СКВ не могли быть напрямую использованы для сравнения с нашими экспериментальными данными. Однако в связи с появлением в последние годы значительного количества работ, посвященных исследованиям структурно-динамических свойств СКВ, что связано с возросшим интересом к природе СКВ, возникшим в связи с обнадеживающими перспективами ее практического использования, такая возможность стала реальной. В этом смысле весьма интересной нам представляется работа [6]. В ней для воды, находящейся в сверхкритическом состоянии, методом МД-моделирования (с потен-

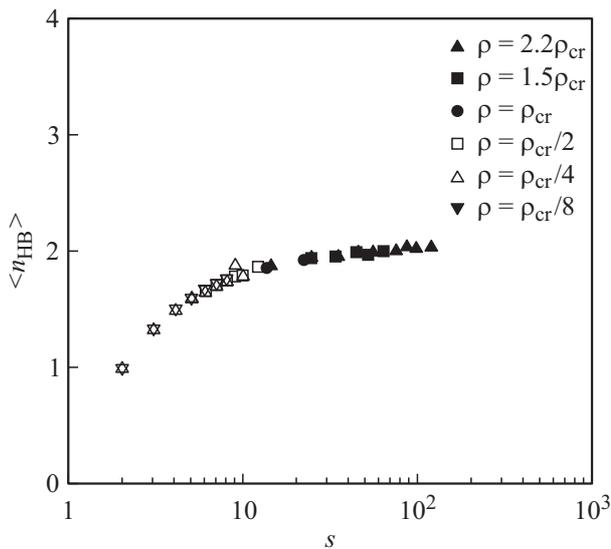


Рис. 3. Среднее число водородных связей на молекулу $\langle n_{\text{HB}} \rangle$ в СКВ различной плотности как функция числа молекул s , образующих кластер (критическая плотность $\rho_{\text{cr}} = 0.322 \text{ g/cm}^3$) [6].

циалом межмолекулярного взаимодействия SPC/E [7]) для $T \sim 666 \text{ K}$, что близко к нашим условиям, в широком интервале плотностей ($1/8\rho_{\text{cr}} < \rho < 2.2\rho_{\text{cr}}$, где критическая плотность $\rho_{\text{cr}} = 0.322 \text{ g/cm}^3$) были проанализированы:

- наличие в СКВ молекулярных кластеров, обязанных своим существованием наличию водородных связей (ВС) между молекулами, их образующими;
- число ВС на молекулу для кластеров, содержащих различное число молекул; было обнаружено, что во всем исследованном интервале плотностей на молекулу СКВ приходится, в среднем, около двух ВС (рис. 3); понижение кривой рис. 3 в области малых плотностей не противоречит этому утверждению, а связано с влиянием конечных молекул на их среднее число на молекулу ($m = (2n - 2)/n$), и чем меньше число молекул в кластере, тем больше это влияние;
- топология водородной связанности в СКВ; оказалось, что в ней практически отсутствует вероятность существования циклических (петлевых) кластеров, а их подавляющее большинство носит цепочечный характер (см. табл. 2 работы [6]); следовательно, согласно этим данным, топология СКВ в широком диапазоне плотностей носит одномерный (возможно, частично квазидвумерный) характер, заполняя пространство „рыхлым клубком“ цепочечных кластеров. Эти соображения приводят к логическому предположению, что для СКВ характерна одномерная (или частично квазидвумерная) пространственная организация в форме „рыхлых клубков“ водородно-связанных нитей, не взаимодействующих друг с другом. Тем самым может найти свое объяснение явление, которое на первый взгляд кажется не вполне понятным: в температурном интервале от точки плавления до критической точки ($273 < T < 645 \text{ K}$), со-

гласно рентген-дифракционным данным [8], расстояние между молекулами воды увеличивается на $\sim 10\%$ (т.е. объем „вещества“ увеличивается на $\sim 30\%$), тогда как экспериментально измеренный удельный объем воды в этом температурном интервале (на линии насыщения) возрастает в ~ 3 раза [9]. Теперь это обстоятельство можно объяснить тем, что резко увеличивающийся удельный объем воды при приближении к критической точке связан с появлением какого-то количества структур, характерных для СК-состояния („рыхлах клубков“), вследствие чего удельный объем воды при приближении к критической точке увеличивается до $\sim 3 \text{ cm}^3$.

Обратимся к рис. 4, на котором показана водородная связанность молекул СКВ, полученная методом МД-моделирования в работах [10,11], дающих близкие результаты. Напомним, что среднее число ВС на молекулу, согласно данным [6] (рис. 3), должно быть ~ 2 , и именно

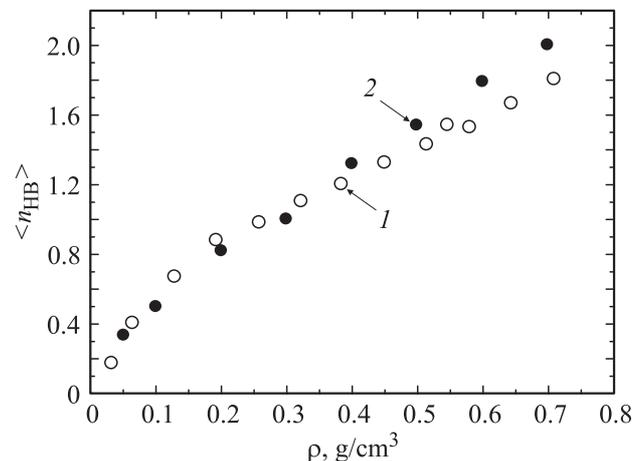


Рис. 4. Среднее число водородных связей на молекулу в СКВ как функция плотности. 1 — 666 K [10], 2 — $(650-670) \text{ K}$ [11].

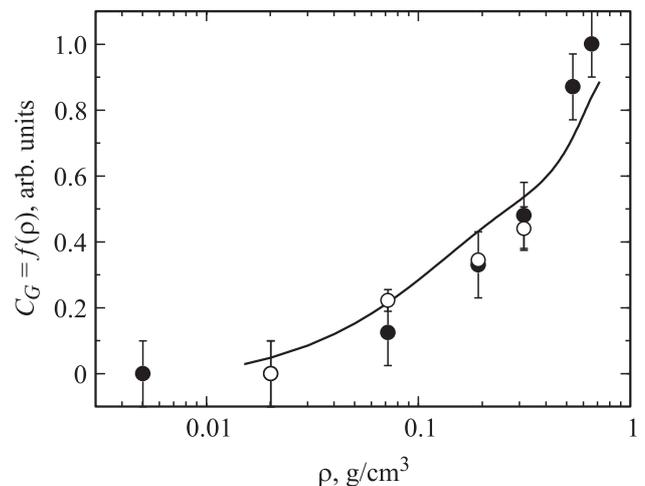


Рис. 5. Относительная доля молекул, относящихся к „жидкоподобному“ состоянию, полученная экспериментально на основе двухкомпонентной модели СКВ (точки) [1,2] и рассчитанная МД-моделированием из данных рис. 4 (кривая).

такие молекулы в условиях СК-состояния в терминологии предложенной нами двухкомпонентной модели СКВ должны считаться водородно-связанными („жидкоподобными“). Поэтому если при данной плотности на молекулу приходится в среднем меньше двух ВС, можно предположить, что часть молекул в этом состоянии таких связей не имеет вообще, и, следовательно, их можно считать свободными (или условно свободными, „газоподобными“), т.е. мономерами. Таким образом, разделив кривые рис. 4 на 2, мы получаем относительную долю молекул, которые в условиях СК состояния могут быть названы связанными, т.е. по нашей терминологии, отнесенными к „жидкоподобной“ компоненте. Тем самым появляется возможность сравнить наши экспериментальные данные, представленные на рис. 2, с МД-расчетами, выполненными в работах [10,11]. Из такого сравнения, представленного на рис. 5, следует, что расчет и эксперимент качественно соответствуют друг другу.

Таким образом можно сделать следующие выводы.

1. Показана близость результатов, относящихся к топологии СКВ, полученных из данных по нейтронному рассеянию и методом МД-моделирования, согласно которым в СКВ отсутствует пространственная трехмерная сетка ВС, а топология СВК носит цепочечный (или частично квазидвумерный) характер.
2. Подтверждена адекватность двухкомпонентной структурно-динамической модели СКВ, сформулированной нами ранее на основе данных нейтронного эксперимента, и способность этой модели отражать существенные черты физических особенностей СКВ.

Список литературы

- [1] Ю.В. Лисичкин, А.Г. Новиков, Н.К. Фомичев. ЖФХ **8**, 7, 1671 (1985).
- [2] Ю.В. Лисичкин, А.Г. Новиков. Изв. вузов, Ядерная энергетика. *1*, 51 (2001).
- [3] User Guide. Neutron Experimental Facilities for Condensed Matter Investigation at JINR / Ed. V. Sikolenko. JINR Press, Dubna. (1997). P. 25.
- [4] В.К. Семенченко. Избранные главы теоретической физики. Просвещение, М. (1966). 396 с.
- [5] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, Л. (1975). 592 с.
- [6] N. Yoshii, Sh. Miura, S. Okazaki. Bull. Chem. Soc. Jpt. **72**, 151 (1999).
- [7] J. Berendsen, J. Grigera, T. Straatsma. J. Phys. Chem. **91**, 6269 (1987).
- [8] Ю.Е. Горбатый, Ю.Н. Демьянец. ЖСХ **24**, 66 (1983).
- [9] М.П. Вукалович, С.Л. Ривкин, А.А. Александров. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Изд-во стандартов, М. (1969). 408 с.
- [10] H. Ma., J. Ma. J. Chem. Phys. **135**, 054 504 (2011).
- [11] R. Mountain. J. Chem. Phys. **90**, 1866 (1989).