

УДК 541.8

С.Ю. НОСКОВ, М.Г. КИСЕЛЕВ, А.М. КОЛКЕР

**ИЗУЧЕНИЕ АНОМАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ В СМЕСИ
МЕТАНОЛ — ВОДА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

Метод молекулярной динамики (МД) применен для изучения аномального поведения теплоемкости в области малых концентраций растворов метанола в воде. Получено качественное совпадение поведения концентрационной зависимости теплоемкости из МД расчетов с экспериментом. Расчет вкладов в теплоемкость от различных типов взаимодействий показал, что наибольший вклад вносит взаимодействие между молекулами метанола. Причина аномалии теплоемкости обсуждалась на основе расчета потенциала средней силы, радиальных функций распределения, параметров сетки водородных связей.

ВВЕДЕНИЕ

Область разбавленных водных растворов неэлектролитов отличается аномальным поведением многих физико-химических свойств. Именно в этой области наблюдаются экстремумы на концентрационных зависимостях парциальных мольных величин. В работах [1, 2] проводили анализ теплоемкостей водно-спиртовых систем на основании калориметрического эксперимента. Зависимости теплоемкостных характеристик от состава смеси имеют максимум при концентрации спирта около 10 мол. % [3]. Некоторые исследователи объясняют подобный эффект в рамках представлений о стабилизации геометрической структуры растворителя (воды) [4, 5]. Однако экспериментальные величины дают усредненные характеристики, а интерпретация термодинамических функций без учета информации о вкладе каждого взаимодействия и динамики частиц в системе представляется неполной. С помощью метода молекулярной динамики можно рассчитать термодинамические величины и разделить по вкладам от индивидуальных молекул как значения энергий, так и динамические характеристики. Таким образом, с использованием метода молекулярной динамики возможно обсуждение изменений теплоемкостных характеристик на атомном уровне [6].

В настоящее время существует много работ, посвященных моделированию системы вода — метанол [7, 8a], однако область малых концентраций метанола, а в особенности, поведение теплоемкости остаются еще не изученными. В данной работе обсуждаются особенности строения разбавленных растворов вода — метанол в области геометрической стабилизации.

МОДЕЛЬ

В настоящее время существует несколько моделей, предложенных как для чистого метанола, так и для смесей метанол — вода [8a, 8b, 8c]. Для работы нами была выбрана модель Н-1 для метанола [8e] и SPC-E для воды [8d]. Выбор данных моделей объясняется следующими причинами: они достаточно хорошо опи-

связают термодинамические и структурные свойства при моделировании чистых компонентов и смесей [8f], кроме этого они просты, что позволяет делать достаточно объемные моделирования (до 1500 пс). Молекулярно-динамический эксперимент был проведен для системы, содержащей 213 молекул в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Изучены 8 растворов метанола в интервале концентраций от 0,8 до 20 мол. %, длина одного прогона равнялась 300 пс. Моделирование велось в *NVT* ансамбле с использованием алгоритма SHAKE [6] и стандартного leap-frog алгоритма. Температура 300 К устанавливалась с помощью термостата Берендсена с шагом по времени 2 фс.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Теплоемкость (C_v) была получена из флуктуаций потенциальной энергии по следующей формуле:

$$\langle \delta H^2 \rangle_{NVT} = k_B C_v T^2,$$

где H — полная энергия; k_B — константа Больцмана; T — температура. Значения рассчитанной зависимости избыточной теплоемкости от концентрации приводятся на рис. 1 совместно с экспериментальными данными [9]. Как можно видеть, статистическая неопределенность изменяется в зависимости от состава растворов и возрастает при уменьшении концентрации метанола. Расчет статистических погрешностей осуществлялся путем повторных (5 раз) моделирований каждой концентрации.

Как можно видеть из рис. 1, рассчитанные значения избыточной теплоемкости имеют максимум при $x \sim 0,13$, изменяясь при этом симбатно с полученной экспериментально кривой. Данный факт говорит о том, что использованные в моделировании потенциалы корректно описывают термодинамические свойства системы. Вклады в теплоемкость от различных взаимодействий (U_{11}, U_{12}, U_{22}) были рассчитаны по формуле, где U_{11} — энергия взаимодействия метанол — метанол, U_{12} — метанол — вода, U_{22} — вода — вода, при разделении флуктуаций полной энергии на две части: потенциальную и кинетическую. При этом формула принимает следующий вид:

$$\langle \delta(U_{11})^2 + \delta(U_{22})^2 + \delta(U_{12})^2 \rangle_{NVT} + \langle \delta(K)^2 \rangle_{NVT} = k_B C_v T^2,$$

где K — вклад кинетической энергии молекул смеси. Результаты расчетов представлены на рис. 1. Очевидно, что основной вклад в величину теплоемкости дает метанол-метанольное взаимодействие. Вследствие этого именно флуктуации энергии взаимодействия метанол — метанол обуславливают наличие максимума на зависимости теплоемкости. Можно предположить, что появление максимума около рассматриваемой концентрации свидетельствует об усилении гидрофобного взаимодействия между молекулами

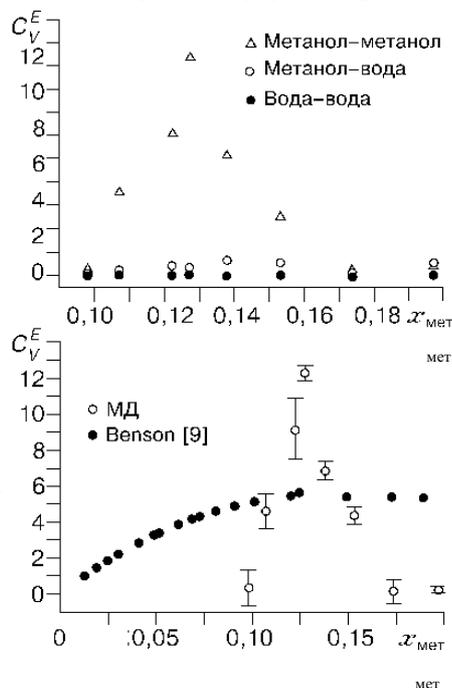


Рис. 1. Избыточная теплоемкость смеси метанол — вода (внизу) в сравнении с экспериментом и вклады в теплоемкость от разных типов взаимодействий (сверху)

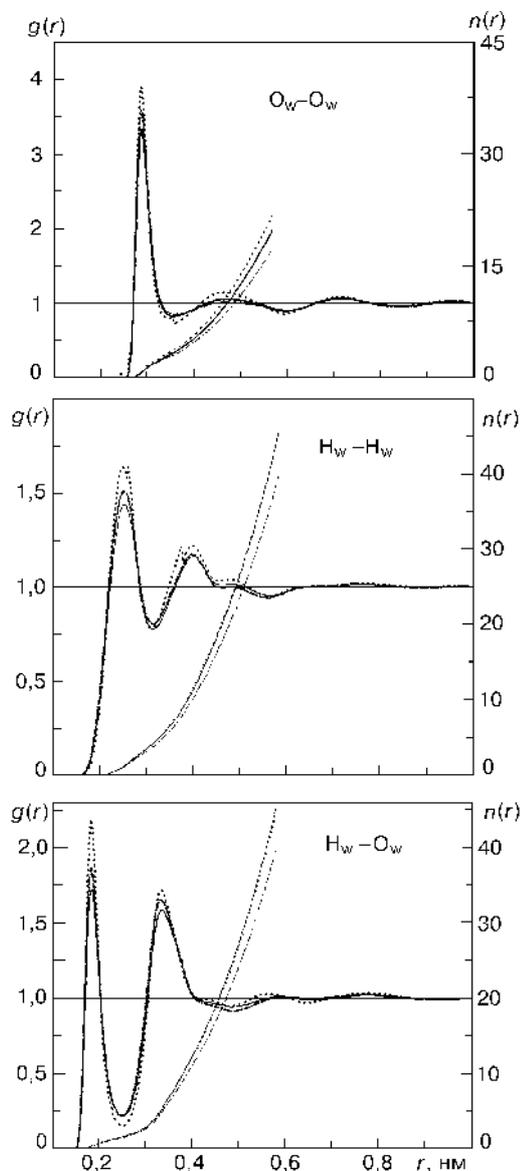


Рис. 2. Атом-атомные радиальные функции распределения $g(r)$ и текущие координационные числа $n(r)$ для воды для трех реперных концентраций (— $x = 0,08$ м.д., - - - $x = 0,2$ м.д., $x = 0,127$ м.д.)

метанола [10, 11]. На рис. 2 представлены радиальные функции распределения ФРР $g(r)$ O — H, O — O, H — H воды для трех концентраций метанола.

Данные функции отражают структурные изменения, происходящие в системе с увеличением концентрации метанола. Положение пиков ФРР не изменяется во всем интервале концентраций, что означает близость геометрической структуры воды в смеси с метанолом к чистой воде. Данный факт хорошо соотносится с рядом работ, посвященных изучению поведения чистой воды под воздействием различных внешних влияний и строению растворов неэлектролитов [12—14]. Для концентрации метанола $x=0,12$ наблюдается возрастание первого максимума и уменьшение первого минимума, что свидетельствует о структурировании в первой сольватной сфере воды при этой концентрации по сравнению с растворами других концентраций. Функции радиального распределения для метанола совместно со значениями текущего координационного числа представлены на рис. 3.

Положение первого пика, так же как и в случае ФРР воды, не меняется, но резко возрастает его высота. Суть этого роста в увеличении локальной плотности метанола около концентрации максимума теплоемкости $x=0,12$. Локальная плотность была рассчитана по следующему уравнению:

$$\rho(x) = N_H - x \cdot N_0,$$

где N_H — число гидратации метанола, а N_0 — число сольватации для чистого метанола, рассчитанные путем интегрирования ФРР. Результаты расчета указанной функции представлены на рис. 4. В области $x=0,12$ наблюдается резко выраженный максимум, а значит, ассоциация метанола при этой концентрации аномально высока. Радиальные функции распределения вода — метанол представлены на рис. 5.

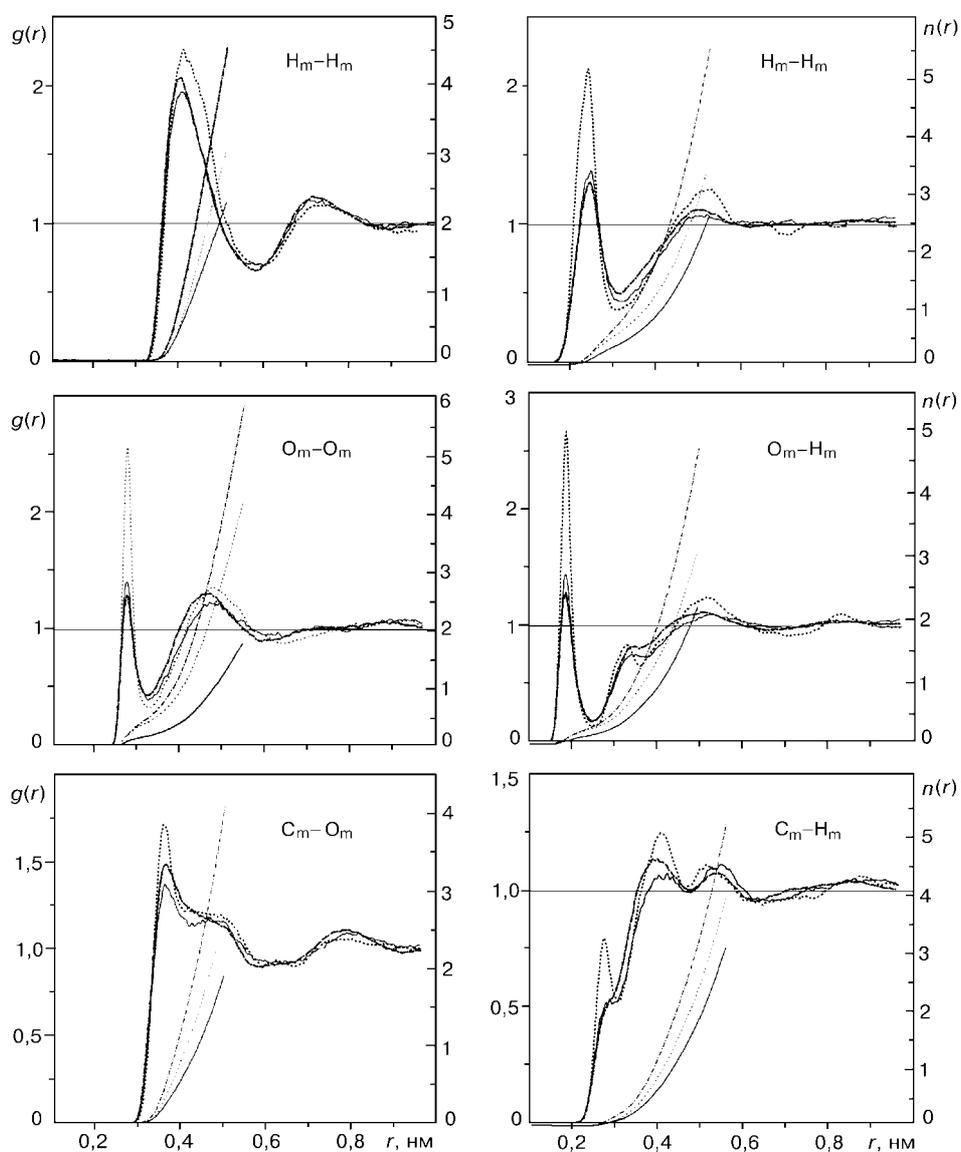


Рис. 3. Атом-атомные радиальные функции распределения $g(r)$ и текущие координационные числа $n(r)$ для метанола в смеси метанол — вода.

O_m — кислород метанола, C_m — метильная группа метанола, H_m — водород метанола. Обозначения см. рис. 2

Относительно изучаемого эффекта можно отметить следующие их особенности: во-первых, при концентрации максимума теплоемкости наблюдается уширение пиков, что находится в соответствии с представлением об увеличении флуктуаций, связанных с переходом молекул метанола из разделенных пар в контактные; во-вторых, первый пик ФРР сдвинут на небольшое расстояние. Этот факт хорошо соотносится с экспериментальными данными для парциального мольного объема воды, который имеет максимум при $x_m \sim 0,1$, и парциального мольного объема метанола, имеющего минимум при этой же концентрации. Стэнли с сотрудниками обнаружили, что структура воды

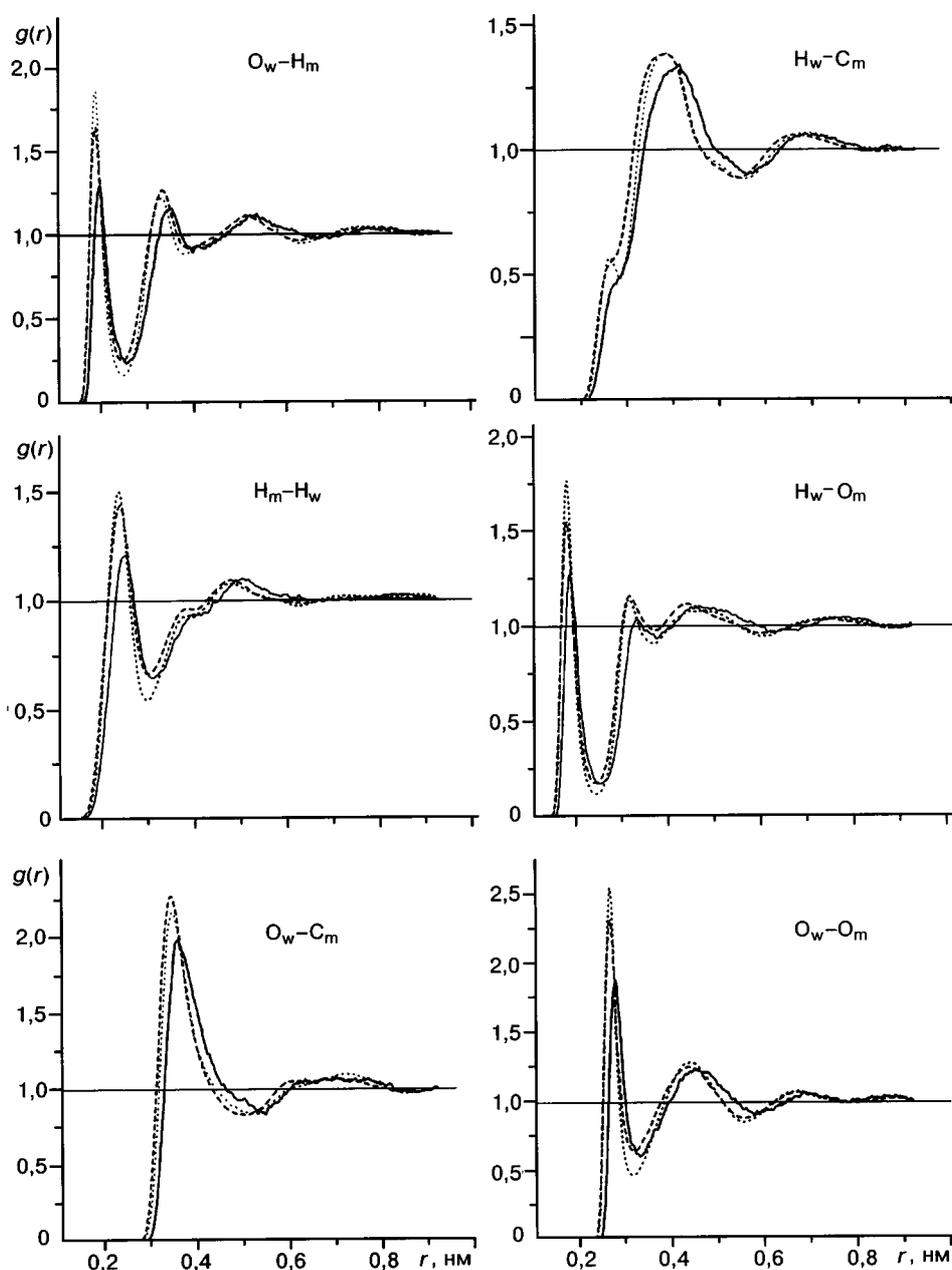


Рис. 4. Атом-атомные радиальные функции распределения метанол — вода.
Обозначения кривых см. на рис. 2

становится более выраженной при уменьшении локальной плотности [15]. Тенденция к уменьшению плотности системы приводит к сокращению расстояния между ближайшими молекулами воды и метанола, это объясняет небольшой сдвиг первого пика ФРР. С другой стороны, уменьшение данного расстояния вызывает для изученной концентрации увеличение отталкивательных взаимодействий, что приводит к понижению потенциального барьера для двух молекул метанола, раз-

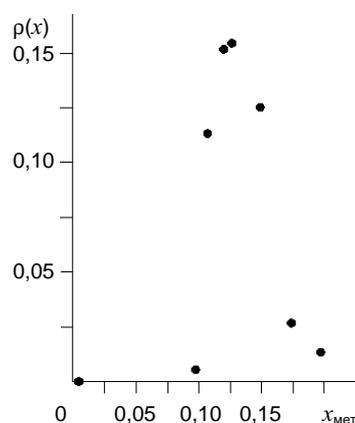


Рис. 5. Локальная плотность метанола в зависимости от концентрации

деленных молекулой воды, и увеличению флюктуаций, связанных с переходом между контактными и разделенными парами.

СТАТИСТИКА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Изучение сетки водородных связей играет важную роль для понимания эффекта гидрофобной гидратации и поведения теплоемкостных характеристик при малых концентрациях спирта [11]. Согласно предположениям Фрэнкса, гидрофобность приводит к клатратообразованию, и, как следствие, к изменению сетки водородных связей. Относительно давно Наберухиным для исследования геометрической структуры простых жидкостей был предложен критерий тетраэдричности симплексов Делоне, который является важным для понимания строения [16]. Позднее появились работы, свидетельствующие о применимости подобного критерия и для воды [17, 18]. В этих работах вместо симплексов Делоне используют координационные симплексы, т.е. тетраэдры с вершинами на четырех молекулах воды, ближайших к данной [26]. Данные о распределении координационных симплексов в зависимости от значений отклонения их от идеально-тетраэдрических, приводятся на рис. 6 для трех реперных концентраций спирта.

При содержании метанола $x = 0,12$ наблюдается рост количества регулярных тетраэдров как по сравнению с раствором меньшей концентрации, так и для более концентрированной композиции. Предыдущие работы, посвященные чистой воде и водным растворам, показали, что распределение координационных симплексов имеет два близких пика, первый из них отражал процент "регулярных" тетраэдров, а второй — "разрушенных". Спида и Анжел [19] показали, что "разрушенные" тетраэдры имеют бифуркатные водородные связи, в которых центральная молекула связана с двумя соседями посредством слабых флюктуирующих водородных связей. Для указанной концентрации максимума два соседних тетраэдра имеют по крайней мере одну молекулу метанола внутри. Таким образом, место пятой молекулы воды в сольватной оболочке занимает молекула метанола, и как следствие, на распределении отсутствует плечо, соответствующее "разрушенным" координационным тетраэдрам. Важную роль для понимания статистики водородных связей в системе несет знание среднего числа водородных связей в расчете на одну молекулу (см. рис. 6) [21]. Среднее число водородных связей характеризуется максимумом при концентрации метанола $x = 0,12$, так что большая часть молекул воды при данной концентрации имеет четыре водородно-связанных соседа; с другой стороны,

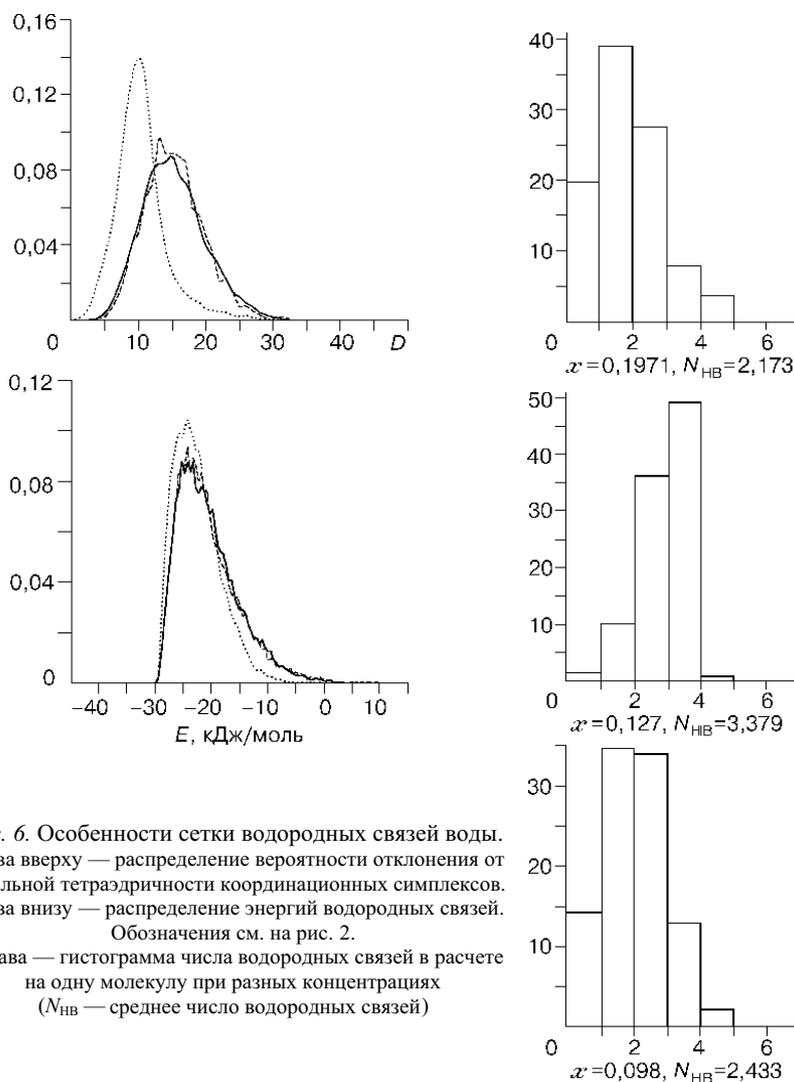


Рис. 6. Особенности сетки водородных связей воды. Слева сверху — распределение вероятности отклонения от идеальной тетраэдричности координационных симплексов. Слева внизу — распределение энергий водородных связей. Обозначения см. на рис. 2. Справа — гистограмма числа водородных связей в расчете на одну молекулу при разных концентрациях (N_{HB} — среднее число водородных связей)

средняя энергия водородных связей (см. рис. 6) практически не изменяется с ростом концентрации метанола. Таким образом, при концентрации, соответствующей максимуму теплоемкости $x \sim 0,13$, при росте числа водородных связей на одну молекулу воды энергетические характеристики самой водородной связи практически не изменяются, что говорит о структурировании растворов данной концентрации по сравнению с другими.

АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ МЕТАНОЛА

Как следует из рис. 1, основной вклад в величину теплоемкости дают флуктуации энергии взаимодействия метанол — метанол. Бен-Наим [22] предложил разделить работу по переносу молекул растворенных веществ друг к другу на три части. Первая из них определяется взаимодействием между молекулами растворителя, вторая — прямым взаимодействием между парами молекул растворенного вещества и третья состоит из двух вкладов: растворитель — растворитель и растворенное вещество — растворитель. Функцией, позволяющей оценить эту работу,

является потенциал средней силы (ПСС), который и был рассчитан. ПСС $W(r)$ является одной из наиболее важных функций в теории сольвофобного взаимодействия [23, 24], поскольку содержит все вклады в работу по переносу растворенной молекулы на некоторое расстояние по отношению к выбранной другой молекуле растворенного вещества. Для определения $W(r)$ в данной работе применялась методика, базирующаяся на прямом вычислении межмолекулярных сил [25]. ПСС рассчитывался по следующей формуле:

$$W(r) = \int_r^{r'} F(r') dr',$$

где $F(r')$ — силы взаимодействия между молекулами. Результаты расчета приведены на рис. 7.

Для концентраций, далеких от максимума теплоемкости ($x \sim 0,13$), на зависимости потенциала средней силы от расстояния наблюдается глубокий минимум при $r = 0,45$ нм и небольшое плечо при $r = 0,35$ нм, однако при концентрации максимума зависимость резко изменяется. Прежде всего наблюдается сдвиг максимума ПСС с $r = 0,45$ до $r = 0,49$, данная дистанция ($r = 0,49$) равна среднему расстоянию между ближайшими молекулами растворенного вещества ($x \sim 0,127$). Кроме того, данное расстояние соответствует минимуму свободной энергии. Отличия от других концентраций, как выше так и ниже концентрации максимума, следующие: во-первых, второй минимум свободной энергии меньше, во-вторых, плечо при $r = 0,35$ трансформировалось в первый минимум, глубина которого равна глубине второго минимума при $r = 0,49$. Таким образом, изменение свободной энергии при переходе из ассоциата с расстоянием между молекулами метанола $r = 0,35$ в конфигурацию с $r = 0,49$ близка к нулю. Вероятность такого перехода значительно выше для данной концентрации по сравнению с остальными.

Для понимания ориентаций молекул метанола относительно друг друга были рассчитаны распределения (n) косинусов углов между дипольными моментами (d_1, d_2) соседних молекул метанола, представленные на рис. 7, для концентрации максимума теплоемкости $x \sim 0,127$. Как следует из рис. 7, для распределения дипольных моментов при

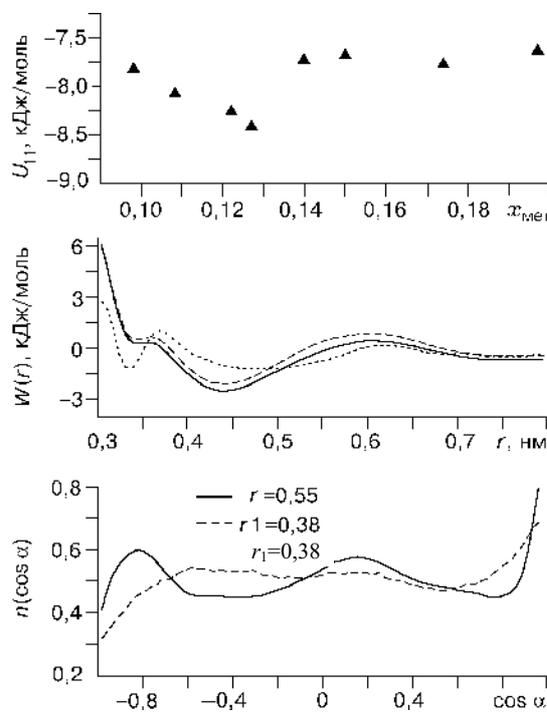


Рис. 7. Функции, характеризующие ассоциацию молекул метанола.

U_{11} — внутренняя энергия взаимодействия между молекулами метанола от концентрации; $W(r)$ — потенциал средней силы между молекулами метанола (обозначения см. на рис. 2), n — распределение косинусов углов между дипольными моментами двух молекул метанола в контактной паре при расстояниях между молекулами метанола, меньших r и r_1 , для первой и второй кривых соответственно

расстоянии, соответствующем первому минимуму ПСС, наблюдается лишь один экстремум. Этот максимум отражает конфигурацию М1, отвечающую сильным водородным связям между молекулами метанола. При расстояниях между молекулами, меньших $r = 0,6$, наблюдается другое распределение дипольных моментов, где присутствуют три различных максимума, соответствующих конфигурациям М2, в которых метанол связан водородными связями с водой. По этой причине наблюдается увеличение энергии взаимодействия между водородно-связанными молекулами метанола и, как результат, увеличение общей энергии при $x \rightarrow 0,127$ (см. рис. 7). Таким образом, переход между конфигурациями М1, соответствующими первому минимуму ПСС, и М2, соответствующими второму минимуму, сопровождается, с одной стороны, изменением внутренней энергии (2 кДж/моль), а с другой — свободная энергия практически не изменяется (см. рис. 7), что приводит к увеличению вероятности таких переходов и, как следствие, к изменению теплоемкости.

В итоге основной причиной, приводящей к появлению максимума на зависимости теплоемкости от концентрации, является ассоциация молекул метанола. Зависимость ПСС от расстояния соответствует данному предположению. Механизм перехода молекул метанола из одного минимума в другой будет обсужден в последующих работах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-33237).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakayama R., Shinoda K. // J. Chem. Thermodyn. – 1971. – **3**. – P. 401 – 412.
2. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983.
3. Колкер А.М., Клопов В.И., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. – 1976. – **50**, № 9. – С. 2432 – 2434.
4. Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 1972. – **13**, № 1. – С. 20 – 31.
5. Корсунский Н.В., Наберухин Ю.И. // Там же. – 1977. – **18**, № 3. – С. 587 – 592.
6. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. – L.: Clarendon Press, 1987.
7. Okazaki S., Nakanishi K., Touhara H. // J. Chem. Phys. – 1983. – **78**. – P. 454 – 469.
8. (a) Palinkas G., Hawlicka E., Heinzinger K. // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**. – P. 4334 – 4341. (b) Skaf M.S., Fonseka T., Ladanyi B.M. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 8929 – 8945. (c) Svishchev I.M., Kusalik P.G. // Ibid. – 1994. – **100**. – P. 5165 – 5171. (d) Caldwell J.W., Kollman P.A. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 6208 – 6217. (e) Tanaka H., Gubbins K.E. // J. Chem. Phys. – 1992. – **97**. – P. 2626 – 2635. (f) Chandrasekhar J., Spellmeyer D.G., Jorgensen W.L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – **106**. – P. 903 – 912.
9. Benson G.C., Arcy P.J. D. // J. Chem. Eng. Data. – 1982. – **27**. – P. 439 – 442.
10. Lumry L. // Faraday. Symp. Chem. Soc. – 1982. – **17**. – P. 79.
11. Franks F. Water: a comprehensive treatise / Ed. F. Franks. – N.Y.: Plenum Press, 1973. – **4**. – P. 91.
12. Kiselev M., Heinzinger K. // J. Chem. Phys. – 1996. – **105**. – P. 650 – 657.
13. Puhovski Y.P., Rode B.M. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 1566 – 1576.
14. Vaisman I.I., Berkowitz M.I. // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – **114**. – P. 7889 – 7896.
15. Sciortino F., Geiger A., Stanley H.E. // Nature. – 1991. – **354**. – P. 218 – 221.
16. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. – 1987. – **28**, № 3. – С. 117 – 132; Naberukhin Y.I., Voloshin V.P., Medvedev N.N. // Mol. Phys. – 1991. – **73**. – P. 917 – 936.

17. *Kiselev M., Poxleitner M., Seitz-Beywl J., Heinzinger K.* // *Z. Naturforsch.* – 1993. – **48a**. – P. 806 – 810.
18. *Vaisman I.I., Brown F.K., Tropsha A.* // *J. Phys. Chem.* – 1994. – **98**. – P. 5559 – 5564.
19. *Speedy R.J., Mezei M.* // *Ibid.* – 1985. – **89**. – P. 171 – 175.
20. *Angell C.C.* // *Water: a comprehensive treatise* / Ed. F. Franks. – N.Y.: Plenum Press, 1983.
21. *Киселев М.Г., Вайсман И.И., Пуховский Ю.П., Кесслер Ю.М.* // Термодинамика растворов неэлектролитов / Под. ред. Г.А. Крестова. – Иваново: Институт химии неводных растворов, 1989. – С. 79.
22. *Marcus Y., Ben-Naim A.* // *J. Chem. Phys.* – 1985. – **83**. – P. 4744 – 4759.
23. *Gao J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. – **115**. – P. 2930 – 2935.
24. *Friedman R.A., Mezei M.* // *J. Chem. Phys.* – 1995. – **102**. – P. 419 – 425.
25. *New M.H., Berne V.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1995. – **117**. – P. 7172 – 7179.
26. *Наберухин Ю.И., Лунников В.А., Маленков Г.Г., Желиговская Е.А.* // *Журн. структур. химии.* – 1997. – **38**, № 4. – С. 713 – 722.

*Институт химии растворов РАН
153045 Иваново
ул. Академическая, 1
E-mail: mgk@ihnr.polytech.ivanovo.su*

*Статья поступила
27 июня 1997 г.,
с доработки —
18 мая 1998 г.*