

УДК 532.783:548.0

Л. В. Ельникова

**ТЕРМОДИНАМИКА ЛИОТРОПНОГО МЕЗОМОРФИЗМА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И СХЕМЫ СМЕШИВАНИЯ КОГИ**

**THERMODYNAMICS OF LYOTROPIC MESOMORPHISM IN AQUEOUS SOLUTIONS OF APROTIC SOLVENTS AND KOGA'S MIXING SCHEMES**

ФГУП ГНЦ РФ «Институт теоретической и экспериментальной физики им. А. И. Алиханова». 117218 Москва, Россия, ул. Б. Черемушкинская, д. 25.  
Исследовательский институт физики твердого тела и оптики, Венгрия, Будапешт 1525

*Анализируется лиотропное состояние растворов ацетона и мочевины, классифицированное Когой по трем типам смешивания, обусловленным природой водородных связей. В данной работе представлено численное моделирование термодинамических величин в рамках модели типа Изинга для указанных растворов решеточным методом Монте Карло с целью подтверждения гипотезы Когги и анализа возможности распространения метода на смеси других апротонных растворителей, а также анализа кластеризации воды и растворителей. Полученные численные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментами по структурной релаксации, малоугловому рассеянию нейтронов и позитронной аннигиляции.*

**Ключевые слова:** *схемы смешивания, апротонные растворители, решеточный метод Монте Карло.*

*Lyotropic phases of acetone and tetramethylurea specified by Koga in accordance to three mixing schemes caused by hydrogen bonding nature are analyzed. In this paper, numerical Monte Carlo lattice modeling for these solutions was carried out in frames of the Ising model in order to confirm the Koga's hypothesis and to analyze possibilities to spread out this method to another aprotic solvents, and their clusterization as well. Obtained numerical results are in satisfactory compliance with the structure relaxation, small-angle neutron scattering and positron annihilation spectroscopy data.*

**Keywords:** *mixing schemes, aprotic solvents, lattice Monte Carlo method.*

**Введение**

Бинарные водные растворы, представляющие собой смеси воды и апротонных растворителей, проявляют комплексные физико-химические свойства. Их фазовое поведение определяется специфическими взаимодействиями составляющих смесь молекул, в частности, наличием водородных и дальнедействующих диполь-дипольных связей. Компьютерные методы анализа термодинамики таких систем позволяет предсказывать структуру их жидких фаз. В частности, в рамках моделей типа Изинга [1–4] представляется возможным воспроизвести основные особенности термодинамики и

лиотропных фазовых переходов в модельных системах молекул сурфактанта в водном растворе.

Представляют интерес исследования возможности применения этих методов для растворов молекул малых размеров. В отличие от известных лиотропных переходов с образованием мицеллярных фаз, такие апротонные растворители демонстрируют некоторые тонкие особенности, на которые указывают исследования Коги и соавторов [5]. Как установлено в ряде их работ, фактически все жидкие растворы можно характеризовать в понятии так называемых «схем смешивания», что означает соответствие данного типа фазового поведения смеси определенному диапазону концентрации растворителей. Переходы между двумя соседними участками «схемы» происходит при характерных концентрациях, которые могут быть идентифицированы по резким изменениям в высоких порядках термодинамических функций. Эти области в фазовой диаграмме названы Когой «схемы смешивания», а границы между ними – «линиями Коги» [6].

В настоящей работе для исследования выделены две таких смеси (водные растворы ацетона и тетраметилмочевины – системы АС–Н<sub>2</sub>О и ТМУ–Н<sub>2</sub>О), в каждой из которых отклонение фазового поведения от неидеального типа смешивания было подтверждено термодинамическим анализом [7 – 8]. С точки зрения структурного анализа, отклонение от термодинамически не идеального поведения соответствует превышенной кластеризации односортовых молекул, что было зафиксировано в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей [9 – 11].

Оба исследуемых растворителя, АС и ТМУ, не смешиваются с водой в полном диапазоне концентраций и при всех температурах между  $RT$  (где  $R$  газовая постоянная) и точками кипения. Ввиду малого размера и глобулярной формы их молекул, они оба не образуют мицеллярных фаз в лиотропных переходах. В согласии с термодинамикой [12], в водных растворах АС и ТМУ могут быть идентифицированы три области, каждая из которых характеризуется своим особым типом смешивания; мы будем описывать их следующим образом.

В области низких концентраций соразтворителя малое число молекул АС связано притяжением диполей  $C=O$ , причем эта связь сильнее, чем в чистом ацетоне, а для системы ТМУ–Н<sub>2</sub>О молекулы связаны дипольным притяжением  $N=CH_3$ . В растворе такой кластер усиливает сетку водородных связей воды в непосредственной близости молекул воды, соответственно вероятность образования водородных связей в объеме уменьшается по мере удаления от молекул воды. Такой тип структуры назван «схема смешивания I» [12]. В области, более насыщенной сурфактантом, молекулы АС/ТМУ образуют кластеры таким же образом, как в чистом веществе (жидком АС (или ТМУ)), где молекулы АС/ТМУ связаны не только дипольным  $C=O/N=CH_3$ , но и ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Благодаря кластеризации чистого АС (или ТМУ) молекулы воды взаимодействуют как единичная молекула. Поэтому в жидкой воде нет сеток водородных связей. Эта конфигурация называется «схема смешивания III». А «схема смешивания II», согласно представлениям Коги [12], содержит два типа кластеров, напоминающих как схему I, так и схему II. Переход между фазой схемы I и II связан с аномалией термодинамических величин в узком диапазоне молярных долей соразтворителя.

В работе [5] исследовано влияние воды в жидкой ТМУ. Молекулы ТМУ напрямую участвуют в образовании сеток водородных связей воды, предположительно через донор Н на  $-NH_2$  и акцептор Н на  $C=O$  связи вплоть до насыщения. Поэтому способность к соединению молекул путем водородной связи не меняется из-за присутствия ТМУ.

В настоящей работе сравнивается поведение термодинамических величин водных растворов АС/ТМУ в рамках статистического анализа, данные исследования мотивированы необходимостью интерпретации и подтверждения гипотез Коги [12] о мезоморфизме растворов, связанных со структурой воды. Теория в виде решеточной модели Изинга представляет свободную энергию системы доступной прямому численному моделированию методом Монте Карло (МК) [3].

### Численный анализ модели Изинга для водных растворов АС и ТМУ

Мезоморфизм водных растворов зависит, в частности, от формы и геометрии молекул сурфактанта, т.е. от его объемной доли в растворе. Химические свойства голов и хвостов, так же как и их конфигурация, приводят к образованию поверхностей в растворе. Водные растворы АС и ТМУ также подчиняются универсальному фазовому поведению, свойственному лиотропным превращениям [3].

Для решеточной модели имеются некоторые полученные экспериментально величины химических потенциалов ацетона и тетраметилмочевины в диапазонах молярных долей  $0,1 < x < 0,16$  и  $0 < x < 0,03$  соответственно [12], а для оставшихся неучтенными диапазонов – данные, вычисленные по методу Буссина (Voissonpas) (см. там же), что позволяет нам выполнять вычисления. Приближенная формула для оценки отношения между  $\mu$  и  $x$  для водного раствора ацетона дана в [8, 12] и в тексте ниже.

Мы применяем модель Изинга [6], так что каждому решеточному узлу  $u$  присваивается спиновая переменная  $\sigma_u = 0, 1$ , или  $-1$  гранцентрированной кубической решетки (ГЦК). В зависимости от молярной доли частиц, распределенных на такой решетке, имеются вакансии, обозначенные переменной  $\sigma_u = -1$ , молекулы воды  $\sigma_u = 0$  и молекулы сурфактантов АС/ТМУ  $\sigma_u = 1$ . Арифметическое требование – полное число молекул в системе не должно превышать числа решеточных узлов – определяет введение пустой переменной  $\sigma_u = -1$ . Поскольку далее мы будем использовать алгоритм Метрополиса, в котором число частиц каждой конфигурации фиксировано. Ориентационные свойства сурфактантов выражаются через ориентационные векторные переменные  $\mathbf{s}_u$  и  $\mathbf{r}_{uv}$ , где начало вектора  $\mathbf{s}_u$  совпадает с данным решеточным узлом индекса  $u$ , а вектор  $\mathbf{r}_{uv}$  указывает направление на ГЦК решетке от узла  $u$  к  $v$ , условлено считать абсолютное значение  $r_{uv}$  равным единице. Гамильтониан модели есть

$$H = -\frac{J_1}{4} \sum_{\langle uv \rangle} \sigma_u (\sigma_u + 1) \sigma_v (\sigma_v + 1) - \frac{J_2}{4} \sum_{\langle uv \rangle} [(\sigma_u + 1)(\mathbf{s}_v \cdot \mathbf{r}_{uv}) + (\sigma_v + 1)(\mathbf{s}_u \cdot \mathbf{r}_{vu})] - \frac{\mu_s}{2} \sum_u \sigma_u (1 + \sigma_u), \quad (1)$$

где под  $\langle uv \rangle$  обозначено суммирование по всем различным парам ближайших соседей, узлов  $u$  и  $v$ . Член связи  $J_1$  представляет изотропные взаимодействия ближайших соседей, а константа связи  $J_2$  описывает ориентационные взаимодействия между молекулой АС/ТМУ и соседней молекулой воды. Принятое значение  $J_2 > 0$  соответствует ориентации молекулы сурфактанта головой к молекуле воды. Последний член в (1) обозначает энергию химпотенциала молекул АС/ТМУ. Все вычислительные операции производятся в рамках большого канонического ансамбля, когда концентрация сурфактанта (АС/ТМУ) контролируется химическим потенциалом  $\mu_s$  (напротив, в каноническом ансамбле концентрация сурфактантов должна быть фиксирована). Кроме этого, ниже будут использованы нормированные значения избыточных химических потенциалов  $\mu_s^{ex}$  вместо  $\mu_s$ . Значения  $\mu_s^{ex}$  были рассчитаны и измерены ([12] и ссылки в ней) в зависимо-

сти от мольной доли сурфактанта. Такая замена не повлияет на среднюю энергию на протяжении всех циклов МК, так как согласно (1), взаимные (первый и второй член) и «концентрационные» (третий член) спиновые переменные суммируются независимо друг от друга.

Упростим гамильтониан (1) нормализацией его изотропным взаимодействием  $J_1/4$ :

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & - \sum_{\langle uv \rangle} \sigma_u (\sigma_u + 1) \sigma_v (\sigma_v + 1) \\ & - j_2 \sum_{\langle uv \rangle} [(\sigma_u + 1)(\mathbf{s}_v \cdot \mathbf{r}_{uv}) + (\sigma_v + 1)(\mathbf{s}_u \cdot \mathbf{r}_{vu})] - 2\mu \sum_u \sigma_u (1 + \sigma_u). \end{aligned} \quad (2)$$

Отношения между  $j_2$  и  $\mu$  при ненулевых температурах  $t$  ( $t = k_B T / J_1$ ) выбраны в согласии с результатами низкотемпературного разложения [3].  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\mu = 2\mu_s / J_1$ , и  $T$  – абсолютная температура. В этом случае избыточный химпотенциал принимается совпадающим со стандартным.

Полезно применить данные [12] (и ссылку [6] в [12]) для величин  $\mu_i$ , они связаны с молярной долей при  $T = 25$  °C зависимостью:

$$\mu_i = RT \ln \frac{p_i}{x_i p_i^0}, \quad (3)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в растворе и  $p_i^0$  – давление насыщенного пара чистого  $i$ -го компонента, здесь индекс  $i$  обозначает молекулы АС/ТМУ.

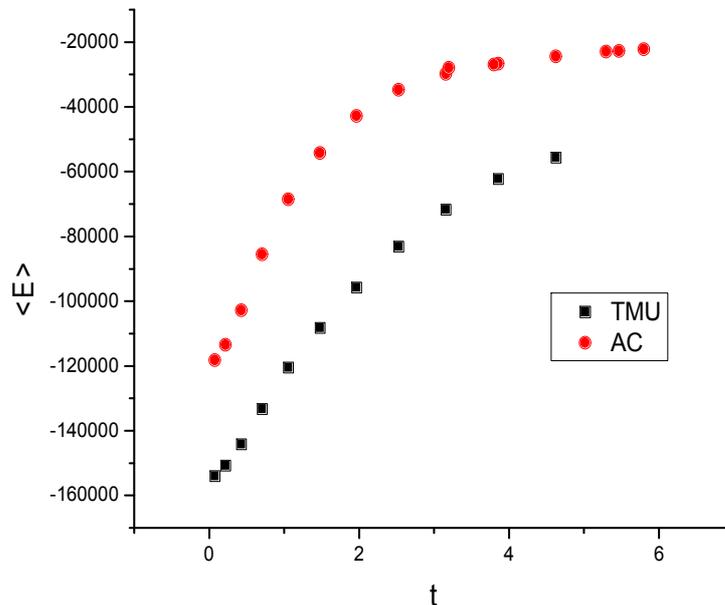


Рис. 1. Температурная зависимость средней свободной энергии  $\langle E \rangle$  растворов АС и ТМУ в относительных единицах, полученная в результате моделирования методом МК, ошибка вычислений порядка 0,3 %

Вычисления МК выполнялись с точностью  $10^6$  шагов на конфигурацию, число циклов термализации составляло  $10^5$ . Минимизация энергии выполнялась согласно алгоритму Метрополиса в программе Фортрана.

В качестве пробного результата (для подтверждения наличия состояний с фазовым переходом модели Изинга при высоких температурах) представлены полученные методом МК температурные зависимости средней свободной энергии и средней теплоемкости системы (рис. 1, 2) при  $j_2=1,5$ , что соответствует аналитически найденному коэффициенту разложения свободной энергии [3] при высоких температурах. Размер решетки принят равным  $48 \times 48 \times 48$ .

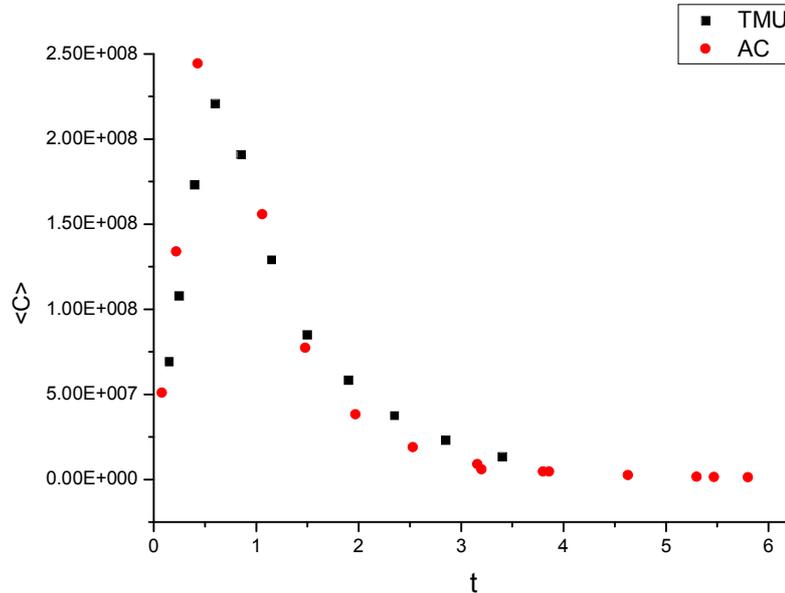


Рис. 2. Температурная зависимость средней теплоемкости  $\langle c \rangle$  растворов АС и ТМУ в относительных единицах, полученная в результате моделирования методом МК, ошибка вычислений порядка 0,3 %

### Обсуждение результатов

В данном разделе обсуждаются численные результаты, полученные на основании модели (1), для иллюстрации мезоморфизма водных растворов АС/ТМУ.

#### Термодинамика и структурные схемы

Согласно уравнению энергии Гиббса, в результате вычислений остаются термодинамические величины  $TS-pV$ , где  $TS$  – парциальная молярная энтропия, а  $V$  – объем двойной системы. При постоянном объеме величина  $TS$  ведет себя пропорционально свободной энергии. Рис. 3. показывает соответствующую гладкость свободной энергии для водных растворов АС/ТМУ.

В реальных системах переход от схемы смешивания I к схеме II начинается в точке X при  $x \approx 0,08$  (для АС и ТМУ) и заканчивается в точке Y,  $x \approx 0,26$  [12]. Однако, согласно компьютерным вычислениям, для обеих систем, удельная теплоемкость  $\langle c \rangle$  проявляет отсутствие экстремума между точками X и Y (рис. 4). В приведенных МК расчетах для водного раствора ацетона  $\langle c \rangle$  имеет резкий максимум в близости перехода II  $\rightarrow$  III (при  $x \approx 0,93$ ) и остается гладкой в области перехода между схемами смешивания.

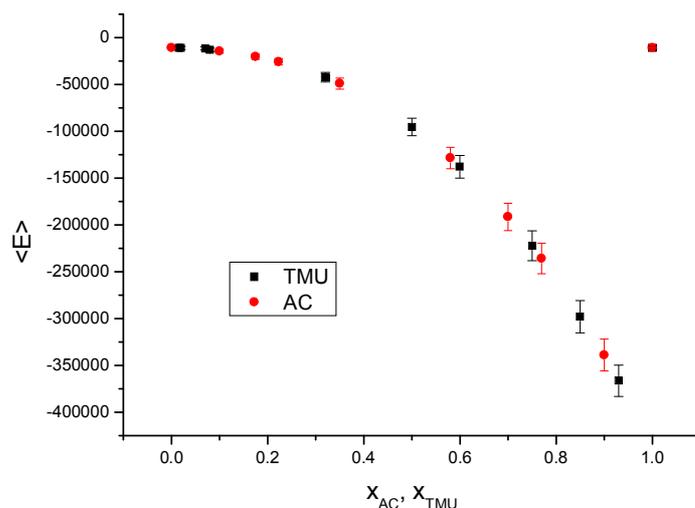


Рис. 3. Зависимость средней энергии  $\langle E \rangle$  от молярной доли AC и TMU в воде в относительных единицах, полученная в результате моделирования методом МК, ошибка вычислений порядка 0,3 %

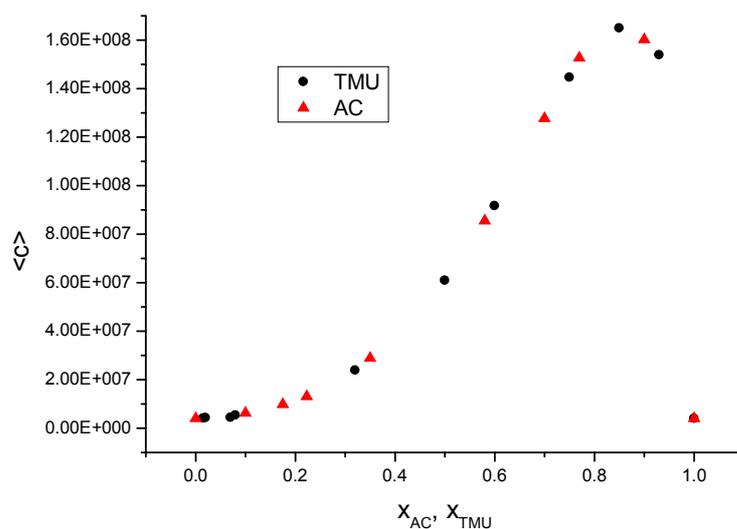


Рис. 4. Зависимость средней теплоемкости  $\langle c \rangle$  от молярной доли AC и TMU в воде в относительных единицах (результаты МК), ошибка МК не показана. Как и на рис. 3, здесь точки  $x_{AC}=0,7; 0,9$  и  $x_{TMU}=0,97; 0,85; 1,0$  получены из данных [12]

На срезах ГЦК решетки (<http://arxiv.org/abs/0905.0600>) можно видеть признаки кластеризации для обеих смесей (водных растворов AC и TMU) и их характерное неупорядоченное состояние схемы смешивания II между переходами.

Корреляционные функции, показанные на рис. 5 и 6 для AC–вода и TMU–вода соответственно, отражают параметр порядка, аналогичный намагниченности изинговых магнетиков. Так, для системы AC–вода они показывают температурную зависимость, вычисленную в точках при молярных долях  $x$ , соответствующих различным схемам смешивания. При низких концентрациях AC ( $x \approx 0,2$ ) параметр порядка проявляет негладкий глубокий фазовый переход, который быстро достигает асимптотики на плато с измеримыми флуктуациями. При увеличении концентрации ацетона экстремум, обозначаю-

щий фазовый переход, сдвигается по мере увеличения температуры, и каждая кривая становится монотонной при меньших величинах амплитуды, чем предыдущая.

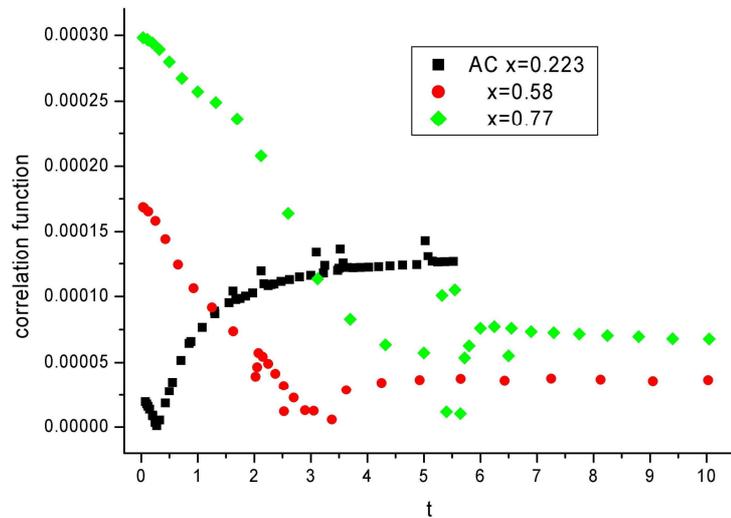


Рис. 5. Результаты МК температурной зависимости корреляционных функций водного раствора ацетона. Отн. единицы. Ошибка метода МК не показана

Для системы АС–вода возможно сравнить наши результаты с данными, приведенными в [13] и упомянутыми в [12], для концентрационной зависимости избыточного парциального молярного объема в точке перехода I→II.

Термодинамические функции объемных взаимодействий АС – АС описаны в [12]. Они свидетельствуют, что присутствие воды в системе вызывает появление дополнительных особенностей фазовой диаграммы (рис. 6 в [12]), сравнимых с результатами настоящей работы.

Аналогично для раствора ТМУ (рис. 6) корреляционные функции демонстрируют различные типы фазового поведения, соответствующие разным схемам смешивания.

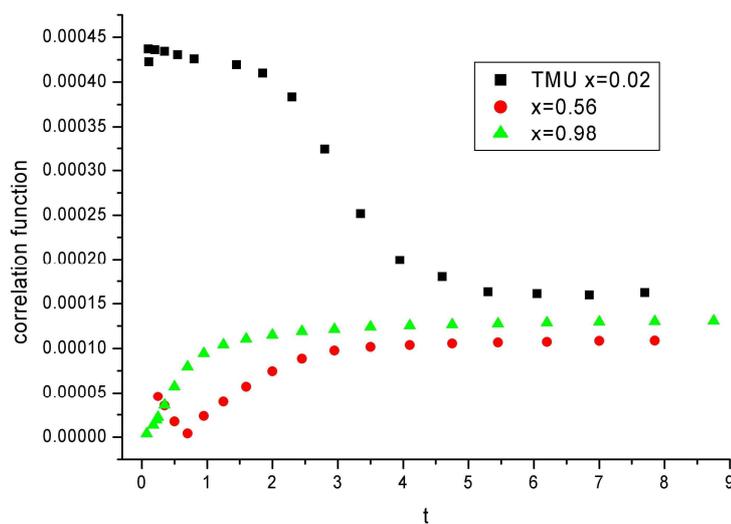


Рис. 6. Результаты МК температурной зависимости корреляционных функций водного раствора мочевины. Отн. единицы. Ошибка метода МК не показана

### Экспериментальное подтверждение кластеризации в водном растворе ацетона

Для перехода I→II в водном растворе АС результаты моделирования МК качественно согласуются с выводами работы [14], полученными на основании экспериментов по диэлектрической релаксации и химического анализа, где было установлено, что при  $x < 0,4$  имеется фазовый переход, соответствующий второму релаксационному процессу, возникающему при переориентации молекул воды, и включающий в себя разрушение межмолекулярных водородных связей в плотной структуре. Однако имеется трудность непосредственного сравнения приведенных здесь результатов МК с [14], так как сравниваются системы при различных температурах, а также ввиду того, что используемые химпотенциалы [12] и [14] качественно различные (в [14] обсуждается полный химпотенциал, а в [12] – избыточный). При этом успех расчетов для системы вода – ацетон достигнут в совпадении с [14] минимумов свободной энергии при  $x \approx 0,8$ . Это свидетельствует о близких значениях температуры и химпотенциала  $\mu$ , использованных в этих различных подходах.

Повторные усовершенствованные измерения методом малоуглового рассеяния нейтронов и теоретические трактовки в рамках техники усредненных по углу функций радиального распределения [8] позволяют сравнить гипотезы Коги действительных состояний молекулярных связей в водном растворе ацетона.

Прочие независимые данные по самоорганизации водного раствора получены из экспериментов по позитронной аннигиляции [15, 16]; было подтверждено не только существование областей смешивания Коги, но также предлагались механизмы кластеризации ацетона на уровне атомных взаимодействий (включая анализ роли водородных связей).

### Заключение

В полярных апротических растворителях, например, в ацетоне, связи между молекулами воды слабые, обусловленные водородными связями [14]. Наша задача заключалась в отыскании роли такой связи в мезоморфизме посредством термодинамических оценок. Мы подтвердили наличие фазового перехода при высоких концентрациях со-растворителей (АС и ТМУ) и отсутствие перехода при низких концентрациях. Т.е. модель Изинга в представленном виде оставляет описание области низких концентраций незаконченным, присутствует ли там фазовый переход (или предпереход), указанный Когой.

В рамках этой проблемы важно различить знание об агрегации чистой воды (водородные связи, кластерные структуры) и двойных водных смесей (например, АС и ТМУ). Сравнение поведения водородных связей в различном окружении полярных растворителей стимулирует дальнейшие исследования воды и создание ее теории.

*Автор благодарит Л. Алмаши за разъяснения физики и химии водородных связей и обеспечение литературными источниками.*

### Список литературы

1. Widom B. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. P. 6943 – 6954.
2. Laradji M., Guo H., Zuckermann M. J. // J. Phys. Cond. Matt. 1994. Vol. 6. P. 2799 – 2812.

- ~~~~~
3. *Linhananta A., Sullivan D. E.* // Phys. Rev. E. 1998. Vol. 57. P. 4547 – 4557.
  4. *Allen M. P., Tildesley D. J.* Computer simulation of liquids. Clarendon Press, Oxford, 1987.
  5. *Koga Y.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. Issue 13. P. 5172 – 5181.
  6. *Koga Y.* // Netsu Sokutei. 2003. Vol. 30. P. 54 – 65.
  7. *Matteoli E., Lepori L.* // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. P. 2856 – 2863.
  8. *Perera A., Sokolić F., Almásy L. et al.* // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123. P. 024503-1 – 11.
  9. *Cser L., Farago B., Grosz T., Jancso G., Ostanevich Yu. M.* // Physica B Cond. Mat. 1992. Vol. 180/181. P. 848 – 850.
  10. *Almásy L., Székely N. K., Len A., Plestil J.* // Fluid Phase Equilibria. 2007. Vol. 257. P. 114 – 119.
  11. *Székely N. K., Almásy L., Jancsó G.* // J. Mol. Liq. 2007. Vol. 136. P. 184 – 189.
  12. *Chen D. H. C., Chu P. M., Tanaka S. H. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2000. Vol. 175. P. 35 – 43.
  13. *Boje L., Hvidt A.* // J. Chem. Thermodyn. 1971. Vol. 3. P. 663 – 673.
  14. *Шахпаронов М. И., Чекалин Н. В.* // ЖСХ. 1970. Т. 35. С. 599 – 603.
  15. *Talamoni J., Abbe J. C., Duplatre G. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 1982. Vol. 19. P. 467 – 471.
  16. *Бяков В. М., Графутин В. И., Илюхина О. В. и др.* // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. С. 471 – 475.

Поступила в редакцию 11.01.2011 г.



*SSC RF A.I. Alikhanovs Institute for Theoretical and Experimental Physics,  
Russia, 117218 Moscow, B. Cheremushkinskaya, 25*

*Research Institute for Solid State Physics and Optics, Budapest 1525, POB 49, Hungary*

ФГУП «ГНЦ РФ Институт Теоретической и Экспериментальной Физики  
им. А.И. Алиханова» Госкорпорации РОСАТОМ,  
117218 Москва, Б. Черемушкинская, 25.

Ельникова Лилия Вячеславовна, нс к.ф-м.н.  
e-mail: [elnikova@itep.ru](mailto:elnikova@itep.ru)