

## КОНЦЕНТРАЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ ДИНАМІКИ МОЛЕКУЛ РОЗЧИНІВ ВОДА—ПРОПИЛОВИЙ СПИРТ

Л.А. БУЛАВІН,<sup>1</sup> Н.О. АТАМАСЬ,<sup>1</sup> О.А. ВАСИЛЬКЕВИЧ,<sup>2</sup>  
Г.М. ВЕРБІНСЬКА,<sup>2</sup> В.І. СЛІСЕНКО,<sup>2</sup> О.В. КОВАЛЬОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет  
(Просп. Академіка Глушкова, 6, Київ 03022)

<sup>2</sup>Інститут ядерних досліджень НАН України  
(Просп. Науки, 47, Київ 03680)

УДК 538  
©2010

Методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів проведено дослідження динаміки молекул розчинів вода–пропиловий спирт різної концентрації при температурі 281 К. Експериментально виявлено особливості концентраційної залежності ефективного коефіцієнта самодифузії та його одночастинкового внеску, а саме: наявність двох мінімумів в областях концентрацій (0,04–0,05) м.д. і (0,18–0,22) м.д. спирту та монотонне зростання коефіцієнта дифузії при концентраціях, більших за 0,4 м.д. спирту. Результати нейтронного експерименту зіставлено з розрахунками структури указаних розчинів, проведених методом Монте-Карло. Показано, що мінімуми у концентраційній залежності коефіцієнта самодифузії відповідають певним локальним структурам дослідженого розчину.

Вода є особливою рідиною з погляду на її хімікофізичні властивості. Як відомо, ці властивості впливають на поведінку води при її взаємодії з іншими речовинами. Структура води зумовлена наявністю водневих зв'язків, які утворюються за рахунок специфічного розподілу густини заряду в молекулі. На сьогодні не існує усталеного уявлення про структуру води, що не дозволяє в широкому інтервалі термодинамічних параметрів описати всі аномальні явища, які виникають при утворенні водних розчинів, зокрема спиртово-водних розчинів. Нині проведено значну кількість експериментів із дослідження властивостей спиртово-водних розчинів залежно від їх концентрації та температури. Методом розсіяння світла у водно-спиртових розчинах знайдено [1], що за вмісту спирту  $x \approx (0,15–0,5)$  м.д. спостерігається максимум інтегральної інтенсивності розсіяння, який прийнято називати нормальним піком. Нормальний пік добре узгоджується з теорією розсіяння світла на флуктуаціях концентрації. Разом з тим, крім нормального піка, у водно-спиртових розчинах виявлено ще один пік при концентрації спирту (0,03–0,05) м.д. [1]. Для по-

яснення аномальної поведінки водно-спиртових розчинів можна використати модель мікронеоднорідної кластерної структури, запропоновану авторами роботи [2] для системи гліцерин–вода. Припущення про склад та розміри кластерів зроблено авторами на підставі умови стійкості кластерів та підтверджуються оцінками, що впливають з термодинамічних розрахунків. Що стосується водно-спиртових розчинів, то їх кластерну структуру при певних концентраціях підтверджують розрахунки, проведені методом Монте-Карло для розчину вода–етиловий спирт [3, 4]. При цьому визначено області концентрацій розчинів, кожна з яких характеризується певними структурними особливостями.

Зрозуміло, що вищезгадані структурні особливості водно-спиртових розчинів повинні впливати на динаміку їх молекул. Саме тому методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів (КПРН) [5] було проведено дослідження самодифузії молекул у розчинах вода–пропиловий спирт. Як відомо, метод КПРН особливо чутливий до динаміки молекул у рідинах, що містять водень, і дозволяє спостерігати за дифузійними рухами молекул протягом часових відрізків ( $10^{-10}$ – $10^{-12}$  с) й, таким чином, отримувати інформацію про колективні та одночастинкові рухи молекул.

Вимірювання спектрів квазіпружного розсіяння повільних нейтронів проведено на багатодетекторному спектрометрі за часом прольоту, розташованому на реакторі ВВР-М ІЯД НАН України в діапазоні кутів розсіяння  $25,1^\circ$ – $101,3^\circ$ . В експериментах використовували монохроматичні нейтрони з енергією 13,2 меВ. Було досліджено розсіяння нейтронів у розчинах вода–пропиловий спирт у широкому діапазоні концентрацій при температурі 281 К. При цьому використовували тонкі зразки, довжина прольоту нейтронів в яких не перевищувала 1 мм, що дозволило знехтувати поправками на багатократне розсіяння нейтронів. Отримані спектри квазіпружного роз-

сіяння нейтронів із урахуванням роздільної здатності спектрометра апроксимувались функцією Лорентца:

$$S(\mathbf{Q}, \varepsilon) = \frac{\exp(-2W) 2\hbar \Delta E(\mathbf{Q})}{\pi (\varepsilon^2 + \Delta E(\mathbf{Q})^2)}, \quad (1)$$

де  $S(\mathbf{Q}, \varepsilon)$  – закон квазіпружного розсіяння нейтронів,  $\exp\{-2W\}$  – фактор Дебая–Валлера,  $\varepsilon = \hbar\omega$  – зміна енергії нейтрона при розсіянні,  $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  – зміна хвильового вектора нейтрона у процесі розсіяння,  $\Delta E(\mathbf{Q})$  – півширина квазіпружного піка. За допомогою методу найменших квадратів квазіпружний пік розсіяних нейтронів апроксимувався функцією (1), у результаті чого було отримано функціональну залежність  $\Delta E(Q^2)$ , що містить повну інформацію про дифузійні процеси в дослідженій рідинній системі. Докладно процедуру розрахунків викладено в роботі [5].

Для аналізу отриманих на основі нейтронних спектрів залежностей  $\Delta E(Q^2)$  використано модель Булавіна–Оскотського–Іванова [6], в якій найбільш повно враховано дифузійні рухи молекул, а саме: коливання молекул навколо центра тимчасової рівноваги, стрибки молекул від одного центра рівноваги до іншого (так званий френкелівський механізм дифузії), дифузія центрів рівноваги (так званий лагранжовий механізм дифузії). У межах цієї моделі розширення піка задано формулою

$$\Delta E = 2\hbar D_L Q^2 + \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[ 1 - \frac{\exp\{-2W\}}{1 + Q^2(D - D_L)\tau_0} \right], \quad (2)$$

де  $D$  – повний коефіцієнт самодифузії,  $D_L$  – коефіцієнт неперервної (лагранжової) дифузії центрів коливань молекул,  $\tau_0$  – час осілого життя молекули в положенні рівноваги між двома стрибками. Для визначення параметрів  $D, D_L, \tau_0$  експериментальні залежності  $\Delta E = \Delta E(Q^2)$  при сталій концентрації розчину апроксимувались теоретичною кривою (2) у всьому діапазоні зміни квадрата переданого хвильового вектора.

Використання концепції про ієрархію часових масштабів молекулярних рухів [7] дозволило провести розділення коефіцієнта самодифузії  $D$  на колективний (лагранжовий)  $D_L$  і одночастинковий (френкелівський)  $D_F$  внески:

$$D = D_L + D_F. \quad (3)$$

Отриману експериментально концентраційну залежність коефіцієнта самодифузії  $D$  та його складових  $D_L$  і  $D_F$  наведено на рис. 1.

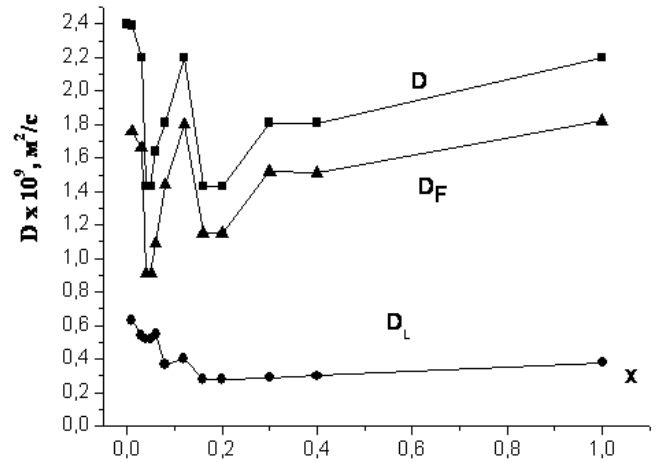


Рис. 1. Концентраційна залежність коефіцієнта самодифузії  $D$ , його колективного  $D_L$  та одночастинкового  $D_F$  внесків.  $X$  – концентрація пропанолю в водному розчині

Як видно з рис. 1, концентраційна залежність ефективного коефіцієнта самодифузії  $D$  молекул розчину пропанол–вода та його одночастинкової складової  $D_F$  мають два мінімуми, відповідно, при концентраціях спирту  $x = (0,04 - 0,05)$  м.д. та  $x = (0,18 - 0,22)$  м.д., що свідчить про значне сповільнення дифузійних рухів та зменшення одночастинкового внеску за указаних концентрацій. Мінімум при більшій концентрації спирту має більшу ширину і відповідає розсіянню нейтронів на флуктуаціях концентрації.

Слід зауважити, що переріз розсіяння повільних нейтронів на атомах водню приблизно у 20 разів більший за перерізи розсіяння на інших атомах. Це приводить до того, що при розсіянні на молекулах спирту та води, що містять водень, нейтрони “відчувають” в основному рухи атомів водню і тому дають відомості про динаміку рідини лише в такій мірі, як ця динаміка відображається в рухах цих атомів. При концентрації 0,04 м.д. пропанолю в воді співвідношення протонів у молекулах спирту та молекулах води дорівнює 1:6. Отже, нейтрони відображають, в основному, динаміку молекул води у розчині. При концентрації ж 0,2 м.д. спирту кількість протонів у молекулах спирту та води є однаковою. При цьому внесок в уширення квазіпружного піка від дифузійних рухів молекул спирту і води майже однаковий. В області концентрацій  $x = (0,18 - 0,22)$  м.д. спирту колективна складова  $D_L$  у коефіцієнті самодифузії досягає мінімального значення, після чого монотонно зростає. Монотонне зростання повного коефіцієнта

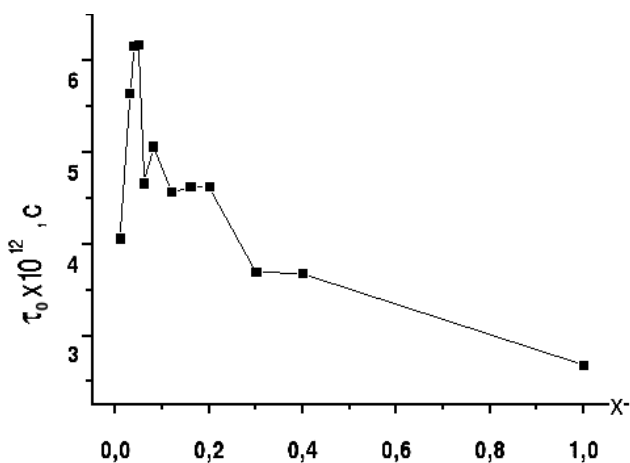


Рис. 2. Залежність часу осілого життя молекул у положенні рівноваги від концентрації спирту в розчинах вода–пропанол, К

самодифузії та його складових характерне при концентраціях, більших за 0,4 м.д. спирту.

На основі експериментальних даних по квазіпружному розсіянню повільних нейтронів за допомогою виразу (2) було також зроблено оцінку середнього часу перебування молекул у положенні рівноваги. Як видно з рис. 2, на концентраційній залежності часу осілого життя молекул  $\tau_0$  в положенні рівноваги спостерігається максимум в області концентрацій спирту  $x = (0,04 - 0,05)$  м.д. і широкий максимум в області концентрацій  $x = (0,18 - 0,22)$  м.д. спирту. Таке значне збільшення часу осілого життя вказує на локальну структурну перебудову розчинів при вказаних концентраціях, а ширина максимумів – на принципову різницю природи цих процесів для двох наведених концентрацій.

Суттєве сповільнення дифузійних рухів та збільшення часу осілого життя в області вказаних концентрацій (рис. 1, 2) пов'язано, на нашу думку, з утворенням стійких водно-спиртових комплексів.

Така поведінка коефіцієнта самодифузії та часу осілого життя при зміні концентрації розчину стає зрозумілою, якщо порівняти результати нейтронного експерименту з проведеними методом Монте-Карло розрахунками структури розчинів вода–пропиловий спирт. У результаті комп'ютерного моделювання було одержано залежності середніх енергій складових міжмолекулярної взаємодії (взаємодії між молекулами води, взаємодії між молекулами спирту та взаємодії між молекулами води і спирту), радіальних функцій розподілу та чисел найближчих сусідів. На основі одержаних даних було визначено області зміни ло-

кальної структури розчину та запропоновано модельні уявлення для опису структури дослідженої системи вода – пропиловий спирт за різних концентрацій.

Згідно з розрахунками можна виділити декілька областей концентрацій водно-спиртових розчинів з характерною для кожної області локальною структурою.

### 1. Концентрація пропилового спирту у водному розчині $X < 0,04$ м.д.

Введення молекул пропанолу у воду в межах цієї області концентрацій не приводить до розриву сітки водневих зв'язків, яка утворена молекулами води. Навколо введеної в розчин молекули пропанолу знаходиться 7-8 молекул води, а взаємодія між молекулами пропанолу на великих відстанях не приводить до утворення комплексів з молекул спирту. Кластери води складаються в цій області концентрацій з шести молекул води. При цьому коефіцієнт самодифузії молекул води у спиртовому розчині близький до коефіцієнта самодифузії чистої води.

### 2. Концентрація пропилового спирту у водному розчині $X \sim (0,04 - 0,1)$ м.д.

У межах цієї області концентрацій відбувається перебудова водних кластерів та зменшення числа молекул у них до п'яти. Утворюються комплекси, які складаються щонайменше з однієї молекули води та однієї молекули пропанолу. Водночас існують системи, що складаються з однієї молекули пропанолу, що оточена (7-8) молекулами води.

Утворення комплексів з молекул води і спирту приводить до значного сповільнення дифузійних рухів та збільшення часу осілого життя молекул у положенні рівноваги. Це пояснює наявність мінімуму у концентраційній залежності коефіцієнта самодифузії  $D$  та його одночастинкового внеску  $D_F$  і наявність максимуму  $\tau_0$  – при концентраціях  $x = (0,04-0,05)$  м.д., що і спостерігалось у нейтронному експерименті.

### 3. Концентрація пропилового спирту у водному розчині $X \sim (0,1-0,25)$ м.д.

В області концентрацій  $X \sim (0,1-0,18)$  м.д. відбувається подальша перебудова водних кластерів та зменшення числа молекул, які їх утворюють до чотирьох. За рахунок цього утворюються системи, що складаються з двох молекул води та, як мінімум, однієї молекули пропанолу. Крім того, можуть існувати системи,

які складаються з однієї молекули води та однієї молекули пропанолу, й системи з 7-8 молекул води, що оточують одну молекулу пропанолу.

При досягненні концентрації  $X \sim (0,18-0,22)$  м.д. за рахунок гідрофобної взаємодії молекул пропанолу між собою та взаємодії між молекулами води та пропанолу відбувається формування кластерів із шести молекул пропанолу, оточених (18-20) молекулами води. У межах концентрацій  $X \sim (0,18-0,25)$  м.д. продовжують існувати системи, які складаються з молекул води, що оточують одну молекулу пропанолу. Ці системи аналогічні системам, що зустрічаються в нескінченно розведених розчинах.

В області концентрацій  $X \sim (0,18-0,22)$  м.д. спирту за даними нейтронного експерименту в концентраційних залежностях коефіцієнта самодифузії  $D$  та його одностинкової складової  $D_F$  спостерігається другий більш широкий мінімум та максимум у концентраційній залежності  $\tau_0$ .

#### 4. Концентрація пропилового спирту у водному розчині $X \sim (0,25-0,4)$ м.д.

У межах цієї області концентрацій відбувається формування структури кластерів із молекул пропанолу, які в околі концентрацій, більших за  $X \sim 0,3$  м.д., складаються з чотирьох молекул пропанолу, що оточені вісьмома молекулами води. При цьому дві молекули води знаходяться в околі алкільного ланцюжка молекул пропанолу, а одна – в околі гідроксильної групи молекули пропанолу.

Зауважимо, що при концентрації спирту  $X \geq 0,3$  м.д. кластери з молекул пропанолу нагадують за будовою міцели, всередині яких знаходяться гідроксильні, а ззовні – алкільні групи молекул пропилового спирту.

#### 5. Концентрація пропилового спирту у водному розчині $X > 0,4$ м.д.

У наведеній області концентрації спостерігається монотонне зростання коефіцієнта самодифузії і його складових та монотонне зменшення часу осілого життя зі зростанням концентрації спирту у воді. Зростання колективного внеску в коефіцієнт самодифузії свідчить про наявність у розчинах центрів коливань, оточених гідратними оболонками. Центрами коливань можуть слугувати міцелоподібні комплекси з молекул спирту, що оточені первинною і вторинною гідратними оболонками. У той же час зростання одностинкової складової в коефіцієнті самодифузії

зі зростанням концентрації спирту у розчині вказує на наявність у розчинах вільних молекул води або тимчасово звільнених молекул води, які з'являються під час їх переходу від однієї гідратної оболонки до іншої. Можливе також існування вільних, не зв'язаних у комплексах молекул спирту.

Збільшення коефіцієнта самодифузії та зменшення часу осілого життя молекул у положенні рівноваги за подальшого збільшення концентрації спирту є наслідком зменшення кількості молекул води у гідратних оболонках, що приводить до збільшення рухливості молекул пропилового спирту.

Таким чином, методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів та методом Монте-Карло проведено дослідження впливу концентрації спирту на локальну структуру та енергетичні властивості системи вода-пропанол. Аналіз отриманих радіальних функцій розподілу в указаних рідинних системах дозволив виділити декілька областей концентрацій водно-спиртового розчину з характерною для кожної області локальною структурою розчину. Існування виділених областей концентрацій у системі вода-пропиловий спирт підтверджено експериментально за допомогою квазіпружного розсіянням повільних нейтронів. Виявлено мінімуми на концентраційних залежностях коефіцієнта самодифузії  $D$  і його одностинкової складової  $D_F$  при концентраціях  $x = (0,04-0,05)$  м.д. та  $x = (0,18-0,22)$  м.д. спирту, які відповідають певним локальним структурам розчину.

1. М.Ф. Вукс, *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах* (Ленинград, 1977).
2. В.Е. Чечко, Т.В. Локотш, М.П. Маломуж та ін., *Журнал фізичних досліджень* **7**, 175 (2003).
3. N.A. Atamas, A.A. Atamas, L.A. Bulavin, *Russian J. Phys. Chem.* **78**, 1080 (2004).
4. N.A. Atamas, *World Academy of Science, Engineering and Technology* **55**, JULY (2009).
5. Л.А. Булавін, Г.М. Вербінська, І.М. Вишневський, *Квазіпружне розсіяння повільних нейтронів в рідинах* (АСМІ, Полтава, 2004).
6. Л.А. Булавін, Г.Н. Вербінская, В.Т. Кротенко, *Физика жидкого состояния* **19**, 40 (1991).
7. Л.А. Булавін, А.А. Василькевич, А.К. Дорош и др., *УФЖ* **31**, 1703 (1986).

Одержано 30.12.09

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ  
МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ ВОДА—ПРОПИЛОВЫЙ  
СПИРТ

*Л.А. Булавин, Н.А. Атамась, А.А. Василькевич,  
Г.Н. Вербинская, В.И. Слисенко, А.В. Ковалев*

Р е з ю м е

Методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов проведено исследование динамики молекул в растворах вода—пропиловый спирт разной концентрации при температуре 281 К. Экспериментально установлены особенности концентрационной зависимости эффективного коэффициента самодиффузии и его одночастичного вклада, а именно: существование двух минимумов в областях концентрации (0,04–0,05) м.д. и (0,18–0,22) м.д. спирта, а также монотонное увеличение коэффициента диффузии при концентрациях спирта, больших чем 0,4 м.д. Результаты нейтронного эксперимента сравнивали с расчетами структуры указанных растворов, проведенных методом Монте-Карло. Показано, что минимумы в концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии отвечают определенным локальным структурам исследуемого раствора.

CONCENTRATION SPECIFIC  
FEATURES OF THE DYNAMICS OF MOLECULES  
IN SOLUTIONS WATER—PROPYL ALCOHOL

*L.A. Bulavin<sup>1</sup>, N.A. Atamas<sup>1</sup>, A.A. Vasilkevich<sup>2</sup>,  
G.N. Verbinskaya<sup>2</sup>, V.I. Slisenko<sup>2</sup>, A.V. Koval'ov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics  
(6, Academician Glushkov Ave., Kyiv 03022, Ukraine),  
<sup>2</sup>Institute of Nuclear Research, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(47, Nauky Ave., Kyiv 03680, Ukraine)

S u m m a r y

By the method of quasielastic scattering of slow neutrons, we study the dynamics of molecules in water–propyl alcohol solutions of various concentrations at a temperature of 281 K. In experiments, we registered specific features of the concentration dependence of the efficient self-diffusion coefficient and its one-particle contribution, namely: the presence of two minima in the regions of (0.04÷0.05) mass fractions (m.f.) and (0.18÷0.22) m.f. of alcohol and a monotonous increase of the diffusion coefficient at concentrations greater than 0.4 m.f. of alcohol. The results of neutron-scattering experiments are compared with those of calculations of a structure of the mentioned solutions executed by the Monte-Carlo method. It is shown that the minima of the concentration dependence of the self-diffusion coefficient correspond to certain local structures of the solution under study.