

Н. О. Атамась, О. А. Василькевич, В. В. Кротенко

## Аналіз енергетичних властивостей та радіальних функцій розподілу системи пропанол — вода

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

*Проведено аналіз впливу концентрації пропанолу на властивості водного розчину пропанол — вода шляхом вивчення відповідних змін радіальних функцій розподілу та енергетичних властивостей системи. На основі аналізу енергетичних властивостей системи, радіальних функцій розподілу та числа найближчих сусідів в першій гідраційній оболонці визначено області зміни локальної структури розчину та запропоновано моделі для опису локальної будови розчину у кожній з визначених областей. Для підтвердження одержаних результатів про локальну структуру розчинів вода — пропиловий спирт, отриманих методом Монте-Карло, проведено експеримент з квазіпружного розсіювання нейтронів в цій рідинній системі. В результаті нейтронного експерименту одержано залежність коефіцієнта дифузії від концентрації спирту у розчині, яка корелює з розробленими теоретичними уявленнями про вплив концентрації молекул пропанолу на властивості водного розчину пропанол — вода.*

Молекули органічних одноатомних спиртів, які мають відносно невелику метильно-етильну групу, є представниками речовин з амфіфільно-подібними молекулами, тобто молекул, що можуть утворювати складні структури в полярних або неполярних розчинах [1, 2] Відомо, що гідрофобні властивості молекул спирту пов'язані з розміром алкільного ланцюжка молекули, в той же час гідрофільні властивості молекул спирту тісно пов'язані з дипольним моментом молекули [3]. Завдяки дослідженню концентраційної залежності структури водних розчинів спиртів існує можливість на молекулярному рівні дослідити вплив наведених вище факторів на структуру системи вода — пропиловий спирт, а також оцінити вплив довжини алкільного ланцюжка на структурні та енергетичні властивості водно-спиртових розчинів. Такі дослідження можна провести за допомогою чисельного моделювання методом Монте Карло, використовуючи певні модельні системи.

Метою даної роботи є аналіз впливу концентрації пропанолу на властивості водного розчину пропанол — вода, який може бути проведений шляхом вивчення відповідних змін в розрахованих радіальних функціях розподілу та в енергетичних властивостях системи.

**Модель розчину.** На сьогодні існує декілька моделей, які тією чи іншою мірою є адекватні структурі рідин та рідинних систем [3]. В рамках таких моделей взаємодія в рідині або рідинній системі може бути описана шляхом використання кулонівського та леннард-джонсового потенціалів. При цьому для внутрішньої енергії досліджуваної системи маємо:

$$U = U_{LJ} + U_{COUL} = \sum_{ij} 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

де  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  — леннард-джонсовські потенціали взаємодії між частинками;  $r_{ij}$  — відстань між

взаємодіючими частинками;  $q_i$  — заряд частинки. Повна середня енергія міжмолекулярної взаємодії водного розчину спирту може бути наведена у вигляді:

$$\langle E_{\text{сумарна}} \rangle = \langle E_{\text{ЛД}} \rangle + \langle E_{\text{Кулон}} \rangle = \langle E_{\text{спирт-вода}} \rangle + \langle E_{\text{спирт-спирт}} \rangle + \langle E_{\text{вода-вода}} \rangle, \quad (2)$$

де  $\langle E_{\text{вода-вода}} \rangle$  — повна середня енергія взаємодії між молекулами води;  $\langle E_{\text{спирт-спирт}} \rangle$  — повна середня енергія взаємодії між молекулами спирту;  $\langle E_{\text{спирт-спирт}} \rangle$  — повна середня енергія взаємодії між молекулами води та спирту.

Методом Монте-Карло ми провели чисельний експеримент, метою якого було знаходження радіальних функцій розподілу (РФР) для системи вода — пропанол за різних концентрацій та температурі  $T = 300$  К. В процесі моделювання структури розчину вода-пропиловий спирт вважали, що молекули води та пропилового спирту є леннард-джонсовими частинками. При цьому взаємодія між силовими центрами у випадку взаємодії між молекулами спирту описувались в рамках OPLS моделі [4]. Параметри потенціалу молекули води описувались SPC/E моделлю [5]. Вважалося, що міжатомні зв'язки в молекулах є жорсткими, а міжмолекулярна взаємодія є парною та адитивною. У виконаних нами розрахунках молекули води та пропанолу моделювалися моделлю трьох силових центрів. Розрахунки проводились для системи, яка складалася з 126 молекул, розташованих у кубічній комірці з періодичними граничними умовами. Розчин моделювався в NVT ансамблі для густини, яка відповідала значенням густини розчину при певному вмісту спирту за температури  $T = 300$  К [6]. На кожному кроці розрахунку для створення нової конфігурації випадковим чином обиралася молекула, яка оберталася навколо випадкової осі. При цьому змінювались усі три її декартові координати, що гарантувало близько 50% вдалих змін конфігурацій. Інтервал зміщень частинок становив  $\pm 0,15$  Å і  $\pm 15^\circ$  для обертів. Всі розрахунки проводилися за такою схемою: спочатку виконували  $2 \cdot 10^6$  кроків для врівноваження NVT ансамблю, а потім наступні  $10^6$  кроків для одержання конфігураційних даних, потім —  $5 \cdot 10^5$  кроків для одержання енергетичних характеристик системи. Розрахунки енергій у досліджуваній системі проводилися п'ять разів, а одержані дані усереднювалися.

**Результати та їх обговорення.** Методом Монте-Карло нами були розраховані та проаналізовані радіальні функції розподілу ймовірностей розташування атомів РФР в системі пропанол — вода, проаналізовані значення середніх енергій взаємодій за різних концентрацій при  $T = 300$  К. Для перевірки цих розрахунків нами проведено експеримент з квазіпружного розсіювання повільних нейтронів у вказаному розчині. Одержані результати для середніх енергій міжмолекулярних взаємодій у системі вода — пропанол наведено на рис. 1.

Проаналізуємо зміну структури водних кластерів у розчині спирт — вода залежно від середніх значень енергії взаємодії між молекулами води  $\langle E_{\text{вода-вода}} \rangle$ , що відбувається за рахунок утворення та розривів водневих зв'язків в середині такого кластера або взаємодії молекул води з молекулами спирту. Одержуємо, що енергія міжмолекулярної взаємодії у воді становить  $\langle E_{\text{сумарна}} \rangle \sim (10,18 \pm 0,3)$  ккал/моль, що корелює з даними роботи [7]. Згідно з [8], перебудова форми кластера з шести молекул води відбувається при  $\langle E_{\text{вода-вода}} \rangle \sim -9,1$  ккал/моль, що відповідає значенню концентрації пропанолу  $x_{\text{пр}} \sim 0,04$  м. д.

Подальша трансформація будови водного кластера спостерігається при  $x_{\text{пр}} \sim 0,15$  м. д. ( $\langle E_{\text{вода-вода}} \rangle \sim -6,2$  ккал/моль). При цій концентрації починається формування утворень з молекул води та пропанолу. Перехід до водних кластерів з трьох молекул води ( $\langle E_{\text{вода-вода}} \rangle \sim 2,5$  ккал/моль) відбувається при концентрації пропанолу  $x_{\text{пр}} \sim 0,38$  м. д. На основі аналізу одержаних залежностей енергій міжмолекулярних взаємодій, радіальних функцій розподілу та чисел найближчих сусідів ми визначили області зміни локальних

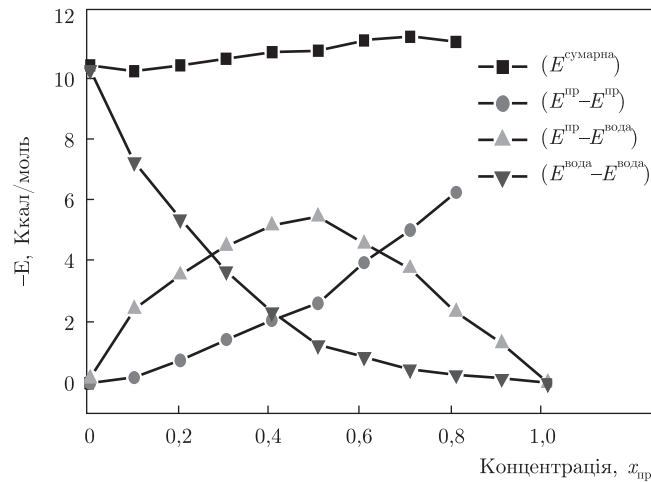


Рис. 1. Концентраційна залежність середньої енергії міжмолекулярної взаємодії в розчині ( $E_{сумарна}$ ) та її складових при  $T = 300$  К

структур досліджуваної системи вода — пропиловий спирт: область концентрацій  $x_{пр} < 0,04$  м. д., область концентрацій  $x_{пр} \sim (0,04 \div 0,1)$  м. д. та область концентрацій  $x_{пр} \sim (0,1 \div 0,25)$  м. д. При досягненні певної концентрації в інтервалі  $x_{пр} \sim (0,18 \div 0,23)$  м. д. за рахунок взаємодії молекул пропанолу між собою та взаємодії між молекулами води та пропанолу відбувається формування кластерів з шести молекул пропанолу, розташування молекул в яких може бути описано з використанням моделі твердих сфер. При  $x_{пр} \sim (0,25 \div 0,4)$  м. д. відбувається переформування структури кластерів з молекул пропанолу, які вже в околі концентрацій, більших за  $x_{пр} \sim 0,3$  м. д. складаються з чотирьох молекул пропанолу та нагадують за будовою обернені міцели.

Нами були розраховані та проаналізовані РФР для різних типів взаємодій у системі пропанол — вода за різних концентрацій при  $T = 300$  К та проведено аналіз міжатомних взаємодій, які визначають сітку водневих зв'язків між молекулами води у системі вода — пропанол за різних концентрацій. Одержано, що середня відстань між атомами кисню молекули води зі зміною концентрації пропанолу у розчині не змінюється і становить  $\sim 3,1$  Å (рис. 2). Встановлено, що зі зміною концентрації пропанолу змінюється лише положення першого максимуму  $O^{вода} - O^{вода}$  РФР. На основі аналізу РФР, яка відповідає ймовірності знаходження атомів кисню молекул води  $O^{вода} - O^{вода}$ , визначено три області концентрацій, в межах яких відбувається перебудова сітки водневих зв'язків у розчині. Перша область відповідає області концентрацій пропанолу  $x_{пр} < 0,1$  м. д., друга визначається областю  $x_{пр} \sim (0,1 \div 0,4)$  м. д., в якій значення першого піку РФР (розташування атомів  $O^{вода} - O^{вода}$ ,  $O^{вода} - H^{вода}$ ) поступово зростають, третя знаходиться в межах  $x_{пр} \sim (0,4 \div 0,6)$  м. д. Одержані РФР для ймовірності розташування атомів (див. рис. 2)  $O^{вода} - H^{вода}$  показують незмінність положення максимумів РФР, що свідчить про незмінність довжини водневих зв'язків між молекулами води ( $\sim 2,4$  Å) у системі вода — пропанол. Аналіз залежності числа найближчих сусідів молекул від вмісту пропанолу у розчині показує що в першій гідратаційній сфері число найближчих сусідів відносно атому кисню  $O^{вода}$  інших молекул води завжди менше, ніж  $N_z = (0,5 \pm 0,1)$ . Це вказує на те, що атоми кисню молекули води не повністю реалізують можливість взаємодіяти між собою, а замість цього вони взаємодіють з атомами молекул пропанолу. У випадку взаємодії  $O^{вода} - H^{вода}$

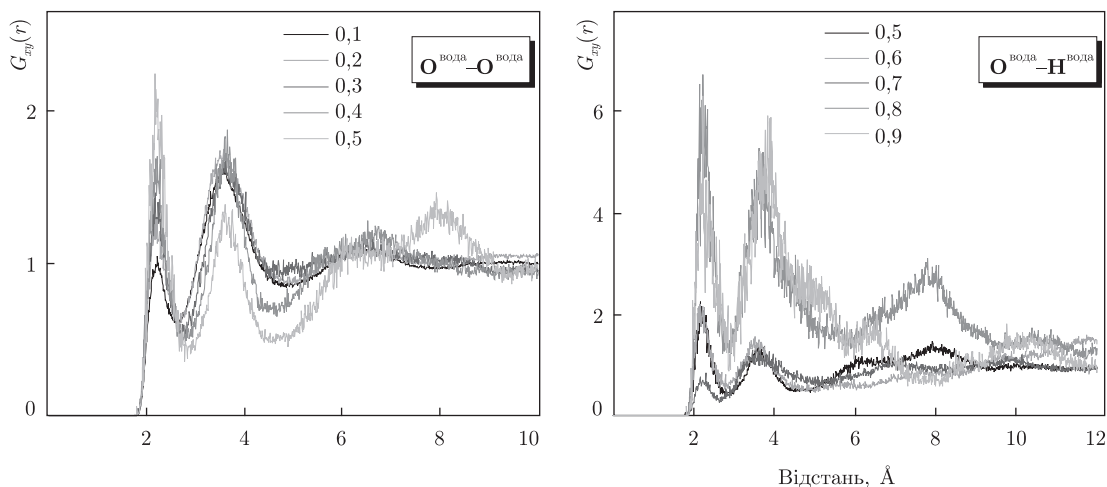


Рис. 2. РФР, що описують відносне розташування атомів кисню та водню молекул води в системі вода — пропиловий спирт ( $O^{\text{вода}} - O^{\text{вода}}$ ) при  $T = 300$  К

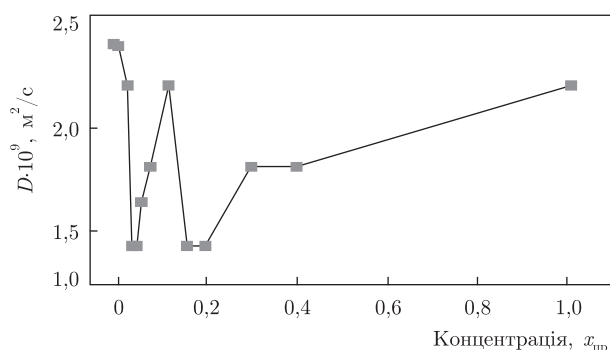


Рис. 3. Залежність ефективного коефіцієнта самодифузії молекул розчину пропанол — вода від пропанолу, що отримана за методом квазіпружного розсіювання нейтронів

розрахунки вказують на те, що найбільше число сусідів молекул існує в околі концентрації пропанолу  $x_{\text{сп}} \sim 0,1$  м. д.

На нашу думку, це свідчить про те, що в цих областях молекули води активно взаємодіють як між собою так, і з молекулами пропанолу, за рахунок чого відбувається кардинальна зміна локальної структури розчину. Для підтвердження одержаних результатів про локальну структуру розчинів вода — пропиловий спирт, отриманих нами методом Монте-Карло, ми провели експеримент з квазіпружного розсіювання нейтронів в цій рідинній системі. В результаті нейтронного експерименту ми отримали залежність ефективного коефіцієнта самодифузії молекул розчину від концентрації спирту у розчині [9], наведену на рис. 3. Як бачимо, ефективний коефіцієнт самодифузії молекул у досліджуваному розчині має два мінімуми, положення яких корелює з визначеними нами методом Монте-Карло значеннями концентрацій, в межах яких існують певні локальні структури.

1. *Rahman A.* Triplet correlations in liquids // *Phys. Rev. Lett.* – 1964. – **12**. – P. 575–577.
2. *Saiz L.* Structure and dynamics of liquid ethanol // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – **101**. – P. 78–86.
3. *Allen M. P., Tildesley D. Y.* Computer simulation of liquids. – Oxford: Clarendon Press, 1998. – 620 p.
4. *Jorgensen W.* Structure and properties of liquid methanol // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – **16**. – P. 1022–1028.

5. *Jorgensen W.* Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. Application to liquid water // *Ibid.* – 1981. – **103**. – P. 335–340.
6. *Timmermans J.* Physical-Chemical Constants of Binary Systems. Vol. 4. – London: Interscience, 1978. – 1320 p.
7. *Astrand P.-O., Lise P.* Molecular dynamics study of water adopting a potential function with explicit atomic dipole moments and anisotropic polarizabilities // *Chem. Physics.* – 1995. – **191**. – P. 195–202.
8. *Xantheas S. S.* Cooperativity and hydrogen bonding network in water clusters // *Ibid.* – 2000. – **258**. – P. 225–231.
9. *Булавін Л. А., Кармазіна Т. В., Клепко В. В., Смісенко В. І.* Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ. – Київ: ВД “Академперіодика”, 2005. – 670 с.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 30.12.2009

**N. O. Atamas, O. A. Vasilkecich, V. V. Krotenko**

### **Analysis of power properties and radial distribution functions in the propanol — water system**

*The analysis of the influence of the propanol concentration on properties of propanol — water solutions by the study of proper changes of radial distribution functions and power properties of the system is performed. Based on the analysis of power properties of the system, the radial distribution functions and the number of nearest-neighbors in the first hydration shell, the areas of change of a local structure of the solution are identified, and models for the description of a local structure of the solution in each of the particular areas are suggested. To confirm the obtained results on the local structure of the water — propanol solutions, which were obtained by the Monte-Carlo method, an neutron scattering experiment in this liquid system is conducted. As a result of the neutron experiment, a dependence of the diffusion coefficient on the concentration of alcohol in a solution, which correlates with the developed theoretical concepts of the influence of the concentration of molecules on the properties of propanol — water solutions is obtained.*