



УДК 538

© 2009

Академік НАН України Л. А. Булавін, Н. О. Атамась

Зміна енергетичних та структурних властивостей водного розчину етанолу при різних концентраціях

Метод Монте-Карло використано для визначення енергетичних та структурних властивостей системи вода – етиловий спирт при $T = 300$ К. На основі аналізу енергетичних властивостей системи, радіальних функцій розподілу та числа найближчих сусідів в першій гідратаційній сфері визначено області зміни локальної структури розчину та запропоновано модельні уявлення для опису локальної структури рідини в кожній з визначених областей.

В останні роки водний розчин етилового спирту знаходиться в полі зору біохіміків і фізиків, оскільки глибоке розуміння його концентраційної поведінки може дати корисну інформацію про поведінку біологічних систем та спонукає до побудови моделей водних розчинів більш складних амфіфільних систем. Експериментальні дослідження [1–4] показали існування аномальних температурних та концентраційних властивостей водних розчинів спиртів. У свою чергу, нейтронний експеримент [5] вказав на існування високогетерогенної структури в околі аномальної поведінки термодинамічних параметрів рідини, але не дозволив на атомарному рівні визначити, які саме взаємодії призводять до появи цих аномалій. В комп'ютерних експериментах вивчення процесів гідратації в розчинах тісно пов'язується з дослідженнями їх структури та термодинамічних властивостей.

Метою нашої роботи є дослідження за допомогою методу Монте-Карло водного розчину етилового спирту на молекулярному рівні та визначення зв'язку між структурою та термодинамічними властивостями розчину при різному вмісті спирту у воді.

Модель розчину. На сьогодні існує декілька моделей для описання рідинних систем, які є адекватними як для рідини, так і для рідинних систем [6]. Взаємодія в рідині може бути описана з використанням кулонівського та леннард-джонсового потенціалів

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

де σ_{ij} , ϵ_{ij} — леннард-джонсовські потенціали взаємодії, а r_{ij} — відстань між взаємодіючими частинками; q_i — заряд частинки. В процесі моделювання вважалось, що молекули

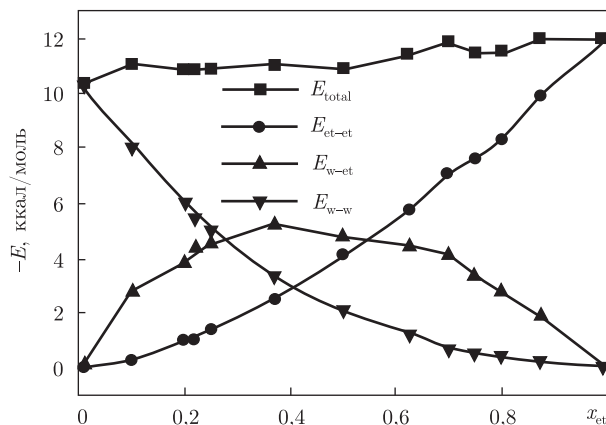


Рис. 1. Залежність повної енергії E_{total} і її компонент E_{et-et} , E_{w-et} , E_{w-w} від концентрації етанолу x_{et} у розчині при $T = 300$ К

води та етилового спирту є леннард-джонсовими частинками. При розрахунках для молекул води та етанолу використовувалася модель трьох силових центрів, тобто атоми кисню O, водню H та група C_2H_5 представлялися окремими силовими центрами. Взаємодія між силовими центрами у випадку взаємодії між молекулами етанолу описувалася з використанням OPLS [7] потенціалу. Для описання молекули води використано SPC/E [1] модель. Вважалося, що міжатомні зв'язки в молекулах є жорсткими, а міжмолекулярна взаємодія є парною та адитивною. Система складалася з 125 молекул, розташованих у кубічній комірниці з періодичними граничними умовами. Початкову систему частинок було сформовано у вигляді кубічної ґратки з довжиною ребра куба $18,6\text{\AA}$. Розчин моделювався в NVT ансамблі і густині, яка відповідала експериментальним густинам розчину при заданому вмісті етанолу та температурі $T = 300$ К [1]. Міжмолекулярна взаємодія розраховувалася згідно з формулою (1). Припускалося, що взаємодія між молекулами є парною та адитивною. На кожному кроці для створення нової конфігурації випадковим чином обиралася молекула, яку обертали навколо випадкової осі та змінювали усі три її декартові координати, що забезпечувало одержання близько 50% вдалих змін конфігурацій. Інтервал зміщень частинок становив $\pm 0,15\text{\AA}$ і $\pm 15^\circ$ для обертів. Всі розрахунки проводилися за такою схемою: виконували $2 \cdot 10^6$ кроків для врівноваження NVT ансамблю, наступні 10^6 кроків — для одержання конфігураційних даних та $5 \cdot 10^5$ кроків для одержання енергетичних характеристик системи.

Одержані результати та їх обговорення. Повна енергія міжмолекулярної взаємодії бінарного розчину може бути подана сумою трьох складових: енергії взаємодії між молекулами розчинника, енергії взаємодії між молекулами розчиненої речовини та енергії взаємодії між молекулами розчинника та розчиненої речовини. Тоді повну середню енергію міжмолекулярної взаємодії водного розчину етанолу можна подати у вигляді

$$E_{total} = E_{LJ} + E_{Coul} = E_{et-et} + E_{w-et} + E_{w-w}, \quad (2)$$

де E_{w-w} — повна середня енергія взаємодії між молекулами води; E_{et-et} — повна середня енергія взаємодії між молекулами етанолу; E_{w-et} — повна середня енергія взаємодії між молекулами води та етанолу. Отримані нами в результаті комп'ютерного експерименту повна середня енергія міжмолекулярної взаємодії E_{total} та її складові наведені на рис. 1.

Аналіз цих залежностей показує, що вони якісно узгоджуються з концентраційними залежностями енергетичних властивостей водного розчину метилового спирту, одержаними авторами [10, 11], та відповідають загальним тенденціям, які характеризують поведінку бінарних органічних розчинів [1].

Проаналізуємо зміну структури водних кластерів у розчині етиловий спирт — вода залежно від середніх значень енергії взаємодії між молекулами води E_{w-w} . Величина енергій для різних структур з молекул води відповідає перебудові кластерів з молекул води за рахунок утворення та розривів водневих зв'язків усередині самого кластера або взаємодії молекул води з молекулами спирту. Такий аналіз дозволяє зробити припущення не тільки про взаємодію між молекулами води у розчині, а й про взаємодію в ньому молекул води та молекул етилового спирту.

Відомо, що енергія міжмолекулярної взаємодії у воді складає $E_{\text{total}} \sim (10,18 \pm \pm 0,3)$ ккал/моль. Згідно з даними, наведеними у роботі [1], енергія міжмолекулярної взаємодії у воді становить $E_{\text{total}} \sim 10,5$ ккал/моль. При цьому молекули води утворюють площинні кластери з шести молекул води [13], які за формою нагадують книжку. Із збільшенням вмісту етанолу у воді зменшується енергія міжатомної взаємодії між молекулами води. Також відбувається перебудова кластерів з шести молекул води, які утворюють “книжку” до об'ємного водного кластера з шести молекул води у формі призми. При цьому загальна енергія взаємодії між молекулами води у водному розчині етилового спирту має значення $E_{w-w} \sim -9,2$ ккал/моль при вмісті етанолу у воді $x_{\text{et}} \sim 0,05$ м. д. Відзначимо, що в такому випадку трансформація водного кластера відбувається шляхом утворення проміжної структури, яка відповідає концентрації етанолу $x_{\text{et}} \sim 0,045$ м. д. Середня енергія міжатомної взаємодії між молекулами води у розчині складає $E_{w-w} \sim -9,3$ ккал/моль.

При трансформаціях форми кластерів з молекул води в області концентрацій, менших, ніж $x_{\text{et}} \sim 0,055$ м. д., не відбувається зміни числа молекул води, що утворюють кластер. Таким чином, зазначимо, що в цій області концентрацій молекули етанолу не беруть участі в розриві водневих зв'язків, що утворюються між молекулами води, а лише спотворюють сітку водневих зв'язків між молекулами води та можуть розглядатися як своєрідні “дефекти” в локальній структурі води. При концентраціях, більших, ніж $x_{\text{et}} \sim 0,055$ м. д., вже відбувається суттєва зміна структури водних кластерів за рахунок зміни числа молекул, які його утворюють. У цьому випадку водні кластери вже складаються з п'яти молекул води і всі молекули розташовані в одній площині, тобто утворюється пентаметр з симетрією C_1 . Отже, одна вільна молекула води може взяти участь у взаємодії з молекулою етанолу. Слід очікувати, що, починаючи з цих концентрацій, буде відбуватися зміна сітки водневих зв'язків у розчині вода — етанол та кардинальна зміна структури розчину. Подальша зміна форми водного кластера відбувається при концентраціях $x_{\text{et}} \sim 0,14$ м. д. Тоді спостерігається об'ємний кластер з п'яти молекул води із симетрією C_s , а відповідна енергія взаємодії між молекулами води у розчині складає $\Delta E_{w-w} \sim -7,0$ ккал/моль.

У роботі [8] на основі досліджень швидкості поширення ультразвуку в околі концентрації $x_{\text{et}} \sim 0,12$ м. д. встановлено існування концентраційного мінімуму стисливості розчину, існування якого автори зв'язують із максимальною стабілізацією кватратної структури утворень з молекул води. Проведений нами комп'ютерний експеримент показує, що в околі $x_{\text{et}} \sim 0,14$ м. д. відбувається зміна форми водного кластера, яка характеризується значною зміною енергії міжмолекулярної взаємодії між молекулами води $\Delta E_{w-w} \sim 1,2$ ккал/моль, що підтверджує наведені вище експериментальні дані. Подальше зменшення числа молекул

води, які утворюють водний кластер, у водному розчині етилового спирту фіксується при $x_{\text{et}} \sim 0,18$ м. д. ($E_{w-w} \sim -6,2$ ккал/моль). В цьому випадку кластер складається з чотирьох молекул води, які утворюють паралелограм із симетрією S_4 .

Відзначимо, що методом акустичної спектроскопії [14] спостерігається зміна режимів змішування у водному розчині етилового спирту $x_{\text{et}} \sim 0,18$ м. д. При цьому змінюється поведінка характерного часу життя молекул води у вільному стані і молекула може вільно обертатися до тих пір, поки не утворить водневий зв'язок з іншими молекулами. Тому слід очікувати, що, починаючи з цієї концентрації, взаємодія між молекулами води та етанолу стає значною, що дозволяє утворювати системи, які складаються щонайменше з двох молекул води та однієї молекули етанолу. Зазначимо, що при подальшому збільшенні числа молекул етанолу у розчині водний кластер складається з чотирьох молекул та трансформується у призму симетрії C_s при $x_{\text{et}} \sim 0,38$ м. д. ($E_{w-w} \sim -3,2$ ккал/моль). Перехід до кластерів, що складаються з трьох молекул води, відбувається при вмісті етанолу у розчині $x_{\text{et}} \sim 0,45$ м. д. ($E_{w-w} \sim -2,5$ ккал/моль).

Таким чином, при концентраціях, менших за $x_{\text{et}} \sim 0,45$ м. д., відбувається багаторазова перебудова форми водних кластерів та зміна числа молекул, які їх складають. Одержані результати підтверджуються експериментальними даними щодо малокутового розсіювання нейтронів [5], згідно з якими в околі концентрацій $x_{\text{et}} \sim (0,04 \div 0,05)$ м. д. спостерігається аномальна поведінка коефіцієнта самодифузії, причиною якої можуть бути процеси перебудови кластерів у водному розчині етилового спирту. Найбільш інтенсивно процеси зміни форми кластера з молекул води відбуваються при концентраціях етанолу у розчині, менших за $x_{\text{et}} \sim 0,055$ м. д. У цьому випадку не відбувається суттєвої зміни сітки водневих зв'язків між молекулами води, і структурні властивості водного розчину етанол — вода в околі концентрацій, нижчих $x_{\text{et}} \sim 0,055$ м. д., не відрізняються від властивостей у чистій воді. Тобто, розведений розчин вода — етанол до $x_{\text{et}} \sim 0,055$ м. д. можна розглядати як однокомпонентну рідину, яка складається з кластерів, сформованих з шести молекул води зі своєрідними “дефектами”, за які виступають молекули етанолу. Тільки починаючи з концентрацій, більших за $x_{\text{et}} \sim 0,055$ м. д., розчин слід розглядати як двокомпонентний, в якому молекули етанолу починають взаємодіяти між собою та брати активну участь у перебудові та формуванні локальної структури рідини.

1. Адаменко І. І., Булавін Л. А. Фізичні властивості рідин та рідких систем. — Київ: АСОІ, 2006. — 650 с.
2. Fioretto D., Marini A. Dielectric Relaxation in water-tert-butanol mixtures. The water rich region // J. Chem. Phys. — 1993. — **99**, No 15. — P. 8115–8119.
3. D'Arrigo G., Paparelli A. Sound propagation in water-ethanol mixtures at low temperatures // Ibid. — 1988. — **88**, No 12. — P. 7687–7697.
4. Venables D. Spectroscopy and dynamics of mixtures of water with acetone and methanol // Ibid. — 2000. — **113**, No 24. — P. 11222–11236.
5. Bulavin L. A., Slisenko V. I. Neutron researches of dynamics of molecules of a water – ethanol solutions // 4-th Internat. Conf. “Physics of liquid matter. Modern problems”. — Kyiv, 2008. — P. 34.
6. Allen M. P., Tildesley D. Y. Computer Simulation of Liquids. — Oxford: Clarendon Press, 1998. — 620 p.
7. Jorgensen W. Structure and properties of liquid methanol // J. Am. Chem. Soc. — 1980. — **16**. — P. 1022–1028.
8. Jorgensen W. Transferable Intermolecular Potential Functions for Water, Alcohols, and Ethers. Application to Liquid Water // Ibid. — 1981. — **103**. — P. 335–340.
9. Timmermans J. Physical-Chemical Constants of Binary Systems. Vol. 4. — London: Interscience, 1978. — 1320 p.
10. Nigam S., De Juan A. Characterization of methanol – water and acetonitril – water association using multivariate curve resolution methods // Anal. Chem. — 2000. — **72**. — P. 1956. — 1963.

11. *Elliott J. R.* Introductory Chemical Engineering Thermodynamics. – Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1999. – 670 p.
12. *Astrand P.-O., Lise P.* Molecular dynamics study of water adopting a potential function with explicit atomic dipole moments and anisotropic polarizabilities // Chem. Phys. – 1995. – **191**. – P. 195–202.
13. *Xantheas S. S.* Cooperativity and hydrogen bonding network in water clusters // Ibid. – 2000. – **258**. – P. 225–231.
14. *Sato T., Buchner R.* Cooperative and molecular dynamics of alcohol/water mixtures: a view of dielectric spectroscopy // J. of Molec. Liquids. – 2005. – **117**. – P. 23–31.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 04.12.2008

Academician of the NAS of Ukraine **L. A. Bulavin, N. O. Atamas**

Change in the energy and structural characteristics of the aqueous solution of ethyl alcohol with different concentrations

The Monte Carlo method has been used for determining the energy and structural properties of the water ethyl alcohol system at $T = 300$ K. On the basis of analysis of the energy properties of the system, the radial distribution functions, and the number of nearest neighbors in the first hydration sphere, the ranges of change in a local structure of the solution are established, and the models of the local structure of each of the chosen regions are proposed.