

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На правах рукописи

ЕРЕМИН

Роман Александрович

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
В АНАЛИЗЕ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЙЯНИЯ НЕЙТРОНОВ
ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРАМИ

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Дубна – 2014

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики имени И.М. Франка
Объединенного института ядерных исследований.

Научные руководители:

доктор физико-математических наук, профессор
Холмуродов Холмирзо Тагойкулович,
доктор физико-математических наук
Авдеев Михаил Васильевич.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
Стегайлов Владимир Владимирович,
доктор физико-математических наук
Лебедев Василий Тимофеевич.

Ведущая организация:

Институт кристаллографии
имени А.В. Шубникова
Российской академии наук, г. Москва.

Защита состоится “___” _____ 2015 г. в ___ часов на заседании
диссертационного совета Д 720.001.06 при Лаборатории нейтронной физики
имени И.М. Франка и Лаборатории ядерных реакций имени Г.Н. Флерова
Объединенного института ядерных исследований (141980, Московская область,
г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат диссертации разослан “___” _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета

кандидат физико-математических наук
Попеко Андрей Георгиевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

В настоящее время в структурных исследованиях коллоидных систем активно используется малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРР) и нейтронов (МУРН) [1]. Данные методы основаны на детектировании когерентного рассеяния неоднородностями (наночастицами) с размером от 1 до 100 нм и выше, включенных в некоторую матрицу с однородной рассеивающей плотностью. В случае растворов роль такой матрицы играет растворитель. Важный вопрос при обработке экспериментальных данных МУРР и МУРН – насколько неоднородности (макромолекула, наночастица), помещенные в растворитель, меняют структуру последнего в окрестности своей поверхности и должен ли эффект образования такой сольватной оболочки учитываться при интерпретации кривых малоуглового рассеяния. К настоящему моменту для рассеивающих частиц с различной геометрией имеются указания на то, что нарушение однородности растворителя вблизи их границы приводит к заметному вкладу в малоугловое рассеяние [2,3].

Вопрос о степени влияния сольватной оболочки на данные рассеяния благодаря бурному развитию в последние годы вычислительных технологий [4] может быть решен с использованием компьютерного молекулярного моделирования. Методы молекулярно-динамического (МД) и Монте-Карло моделирования активно используются в настоящее время для изучения свойств сольватных оболочек и их влияния на МУРР и МУРН [3,5]. В свою очередь МУРН дает возможность сравнительно простого изотопического замещения в растворителях и вариации контраста в системе без существенного изменения структуры растворов. Использование полностью дейтерированных (d-) растворителей в растворах органических водородсодержащих молекул приводит к максимальному увеличению контраста плотности длины рассеяния (ПДР) нейтронов и минимально возможным значениям фона некогерентного рассеяния. Применение МУРР в этом отношении оказывается ограниченным вследствие слабого рассеяния на водороде и других легких атомах.

Органические растворы монокарбоновых кислот представляют интерес в физике конденсированного состояния как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В частности, образование устойчивых димеров молекул кислот в неполярных растворителях (и в газовой фазе) делает их удобной системой для исследования образующихся при этом водородных связей между полярными группами. Жирные кислоты, обладающие большой длиной алкильного радикала, активно используются в качестве поверхностно-

активных веществ (ПАВ) при стабилизации коллоидных систем, например, магнитных жидкостей (МЖ). Известно, что выбор ПАВ определяет микроструктурные свойства МЖ, например, распределение магнитных частиц по размерам и, как следствие, их макроскопические свойства [6]. Кроме того системы с разными растворителями характеризуются разной стабильностью и временем жизни. Названные наблюдения обнаруживают характерное влияние взаимодействия ПАВ – растворитель на структурную организацию коллоида.

Особенности взаимодействия кислот в растворах могут также изучаться методом МУРН, и недавно был проведен анализ взаимодействия для растворов ряда монокарбоновых кислот в d-бензоле [7], основанный на использовании однородного приближения Гинье при интерпретации данных рассеяния. Последнее предполагает наличие резкой границы между растворенной молекулой и матрицей-растворителем и однородность ПДР обоих в рамках этой границы. Очевидно, корректность использования такого подхода для органических растворителей с более сложной молекулярной структурой по сравнению с бензолом, где сольватная оболочка может сильнее влиять на МУРН, требует детального обоснования. Таким образом, существует необходимость изучения вопроса о том, насколько сильно упорядочение растворителя в окрестности монокарбоновых кислот в органических растворах, с перспективой изучения и описания взаимодействия в них.

Объекты и предмет исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны растворы монокарбоновых кислот: миристиновой (C14), стеариновой (C18) и олеиновой (C18:1, ненасыщенная) в бензоле и декалине, который обладает более сложной молекулярной структурой по сравнению с бензолом и широко используется на практике. Предметом исследования было определение с привлечением данных МД моделирования степени влияния сольватной оболочки для изучаемых растворов на экспериментальные кривые МУРН и учет данного влияния при определении структурных характеристик кислот.

Цель и задачи работы

Целью работы являлось исследование методом МД моделирования структурных особенностей сольватной оболочки органических растворителей на границе раздела с монокарбоновыми кислотами с последующим учетом ее влияния на определение структурных параметров молекул кислот в растворах при анализе экспериментальных данных МУРН. Ставились следующие задачи:

1. Проведение МД моделирования чистых растворителей (декалин $C_{10}H_{18}$, d-растворители: бензол C_6D_6 и декалин $C_{10}D_{18}$).
2. Проведение МД моделирования растворов монокарбоновых кислот (МК, СК и ОК). Расчет по данным МД моделирования мольного объема кислот в растворах и построение пространственных распределений ПДР нейтронов. Анализ и сравнение полученных распределений для двух растворителей.
3. Построение модели рассеивающей частицы по полученным распределениям ПДР и данным инфракрасной (ИК) спектроскопии как дополняющего метода для определения степени димеризации кислот. Анализ модельных кривых МУРН для растворов на основе d-бензола и d-декалина.
4. Проведение экспериментов МУРН и описание полученных данных в рамках модели. Верификация работоспособности модели и ее сравнение с однородным приближением. Определение и сравнение структурных параметров молекул кислот и сольватных оболочек в бензоле и декалине; сравнение с результатами других методик.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Построена полноатомная МД модель декалина, описывающая плотностные свойства смесей произвольного стереоизомерного состава, и уточнены параметры потенциала Леннарда-Джонса межмолекулярного взаимодействия в исследованных растворителях;
2. По результатам МД расчетов обнаружены различия в поведении значений предельных парциальных молярных объемов жирных насыщенных (миристиновой и стеариновой) и ненасыщенной (олеиновой) кислот при переходе от бензола к декалину, обладающему бóльшим размером молекулы;
3. По данным МД моделирования построены карты пространственных распределений ПДР нейтронов для растворов монокарбоновых кислот в дейтерированном бензоле и декалине и выявлен факт различной степени влияния на МУРН модуляций ПДР на границе раздела растворитель – растворенная молекула для исследованных растворителей;
4. Разработана модель рассеивающей частицы для анализа экспериментальных данных МУРН растворами монокарбоновых кислот с учетом сольватной оболочки (из МД моделирования), димеризации молекул кислот (из ИК спектроскопии) и конформационной подвижности их алкильных радикалов;
5. Определены средние эффективные конформации и параметры сольватных оболочек насыщенных (миристиновой и стеариновой) монокарбоновых кислот в разбавленных растворах в дейтерированном бензоле и декалине;

6. В экспериментах по МУРН растворами с повышением объемной доли кислот установлена взаимосвязь параметров сольватных оболочек и критических концентраций начала образования жидкокристаллической фазы.

Научная новизна

Построена полноатомная МД модель декалина с учетом свойств стереоизомерии, качественно описывающая его плотностные свойства в жидком состоянии. Уточнены параметры межмолекулярного взаимодействия для изучаемых растворителей. Исследованы объемные свойства жирных кислот в декалине. На основании данных МД моделирования построены и проанализированы пространственные распределения ПДР нейтронов для растворов монокарбоновых кислот в d-бензоле и d-декалине, имеющие существенные различия на границе растворитель – растворенное вещество. Обнаружено, что для растворителя с более сложной молекулярной структурой и бóльшим размером молекул влияние на МУРН модуляции ПДР растворителя проявляется в большей степени. Дополнительно эффект замены растворителя подтверждается увеличением мольного объема молекул кислот при переходе от растворов в бензоле к растворам в декалине.

Впервые предложена микроструктурная модель описания данных МУРН для растворов монокарбоновых кислот в органических растворителях и развит комплексный подход на основе совместного использования ИК спектроскопии, МУРН и МД моделирования к их исследованию. Такой подход, учитывающий совокупность структурных особенностей изучаемых жидких систем (димеризацию молекул, *trans/gauche* подвижность алкильных радикалов, сольватную оболочку), обеспечивает надежность интерпретации экспериментальных и теоретических данных по структурной организации растворителей на интерфейсах и, как следствие, позволяет изучать дисперсионные взаимодействия растворенное вещество – растворитель. Обнаруженные различия свойств сольватных оболочек для двух растворителей объясняют особенности процессов агрегации/растворения кислот в них с учетом взаимодействия кислота – растворитель. Так, растворы насыщенных кислот в бензоле и декалине характеризуются существенно различными концентрациями нематического перехода, что подтверждается в МУРН экспериментах.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные экспериментальные и теоретические знания о специфике упорядочения растворителя на границе раздела с растворенным веществом, а также развитый подход использования данных МД моделирования при анализе

МУРН могут быть использованы при структурных исследованиях методами малоугловой дифракции, когда в процессе интерпретации данных рассеяния применение однородного приближения не может быть строго обосновано или приводит к некорректным результатам аппроксимаций.

Помимо методологического аспекта растворы монокарбоновых кислот представляют интерес при создании стабилизированных коллоидных систем, например, МЖ, а исследованные бензол и декалин являются широко используемыми на практике органическими растворителями. Детальное понимание совокупности эффектов, влияющих на МУРН исследуемыми системами, и их учет при интерпретации данных рассеяния является существенным шагом в изучении особенностей взаимодействий ПАВ – растворитель и ПАВ – ПАВ и расширения возможностей создания коллоидных систем с заранее заданными свойствами.

Апробация работы

Результаты работы были доложены на XVI, XVII и XVIII научных конференциях молодых ученых и специалистов ОИЯИ в 2012, 2013 и 2014 гг., г. Дубна; на Международной молодежной научной школе «Современная нейтронография» в 2012 г., г. Дубна; на VI центрально-европейской школе по нейтронному рассеянию в 2012 году, г. Будапешт, Венгрия; на 36-ой сессии программно-консультативного комитета по физике конденсированных сред ОИЯИ в 2012 г., г. Дубна; на V и VII российско-японских международных совещаниях MSSMBS в 2012 и 2014 году, г. Дубна и г. Москва; на XXII Международном совещании и Международной молодежной конференции РНИКС-2012 в 2012 году, г. Зеленогорск (ЛО); на XLVII Школе ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния ФКС-2013 в 2013 году, г. Зеленогорск (ЛО); на III ежегодном совещании по малоугловому рассеянию и квазиупругому нейтронному рассеянию, организуемом Международной академией Н. Бора в 2013 году, г. Копенгаген, Дания; на I международном симпозиуме по приложениям вычислительных методов в материаловедении и биологии в 2013 году, г. Токио, Япония; на рабочем совещании по малоугловому рассеянию нейтронов – МУРомец-2013 в 2013 году, г. Гатчина.

Публикации и личный вклад диссертанта

По материалам диссертации опубликовано 18 работ, 5 из которых входят в списки, рекомендуемые Высшей аттестационной комиссией для опубликования результатов исследований диссертационных работ.

Автор принимал непосредственное участие как в постановке задач, так и в их решении и обсуждении полученных результатов. Личный вклад диссертанта (постановка МД моделирования исследованных систем, проведение связанных с ним расчетов по построению приводимых в работе моделей рассеяния, а также наблюдение и анализ экспериментальных данных МУРН и ИК спектроскопии) в получение результатов, выносимых на защиту и представленных в названных публикациях, является определяющим.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 157 листах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав и выводов. Материал иллюстрирован 46 рисунками и содержит 9 таблиц. Библиографический список содержит 115 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи, приведены основные положения, выносимые на защиту, продемонстрирована теоретическая и практическая значимость работы, описана структура диссертации.

1. Обзор литературы

Приводятся сведения, полученные в результате исследований органических растворов монокарбоновых кислот и связанных с ними систем, в том числе создаваемых на их основе стабилизированных коллоидных систем, в частности МЖ. Отдельная часть обзора посвящена приложению методов МД моделирования к исследованиям в физике конденсированного состояния. В заключительной части проводится анализ результатов, полученных ранее при совместном исследовании коллоидных систем методами МУРН и МД моделирования. На основании проведенного анализа обосновывается выбор объектов исследования, цель и набор задач работы.

2. Методы и объект исследования

Первый раздел главы содержит информацию об основных аспектах организации расчетов и использования метода классического МД моделирования и возможностях его приложения к исследованиям в физике конденсированного состояния. После чего для использованного диссертантом пакета DL_POLY 2 [8] проводится детальное описание постановки расчетов для выбранных объектов исследования.

При моделировании всех исследуемых систем структура молекул принималась жесткой. Для описания межмолекулярного взаимодействия (дисперсионного и электростатического) использовался потенциал вида:

$$U = \sum_{ij} \left[4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \right] \quad (1)$$

где σ_{ij} , ε_{ij} – параметры ван-дер-ваальсового взаимодействия (потенциал Леннарда-Джонса) i -го и j -го атомов, r_{ij} – расстояние между ними, Q_i , Q_j – их частичные заряды. Для проведения МД расчетов были задействованы программные средства и оборудование Центрального информационно-вычислительного комплекса ЛИТ ОИЯИ, RICC в RIKEN и вычислительных ресурсов лаборатории проф. Ясуоки в Университете Кейо (Япония).

Второй раздел посвящен методу МУРН и содержит описание принципов малоугловой дифракции и экспериментальных установок – ЮМО на реакторе ИБР-2, ОИЯИ (Дубна, Московская область, Россия) и Yellow Submarine в Будапештском нейтронном центре (Будапешт, Венгрия), использованных в ходе работы. В нем также приводится описание методики приготовления исследуемых образцов и проведения экспериментов по ИК спектроскопии как дополняющему экспериментальному методу работы (использовался спектрометр Nicolet 6700 FTIR, ИНЭОС РАН, Москва, Россия). Во всех экспериментах по МУРН были использованы d-декалин (99.8%, Deutero GmbH) и протонированные кислоты (99%, Merck) для эффективного контрастирования растворенных веществ и максимального увеличения соотношения сигнал/шум. Дифференциальное сечение рассеяния на единичный объем образца измерялось как функция модуля переданного волнового вектора, q .

В третьем разделе делаются выводы о преимуществах и перспективах комплементарного использования методик МУРН и МД при изучении растворов жирных кислот в органических растворителях, связанные с возможностью прямого учета свойств сольватной оболочки и о способах верификации модели рассеяния.

3. Результаты МД моделирования растворителей и растворов

3.1. Слабополярные органические растворители.

В этом разделе приведены результаты МД моделирования для чистого декалина и предложена методика построения полноатомной МД модели растворителя с акцентом на уровень описания плотностных свойств изучаемых систем с перспективой ее дальнейшего использования при анализе МУРН.

Решается два основных вопроса: о соотношении интенсивностей кулоновского и дисперсионного взаимодействий и уточнении параметров потенциала вида (1). С этой целью для *транс*-декалина были исследованы характерные значения энергий указанных типов взаимодействий в равновесном состоянии при различных распределениях частичных атомарных зарядов, удовлетворяющих требованию электронейтральности молекулы ($10Q_C+18Q_H=0$). Результаты МД моделирования демонстрировали преобладание сил Ван-дер-Ваальса над электростатическими в области допустимых распределений частичных атомных зарядов, а в последующих расчетах использовались распределения зарядов полученные по методу AM1 квантовой химии.

Затем была предложена методика уточнения значений параметров потенциала Леннарда-Джонса, σ , известных из [9], основанная на сравнении плотностей декалина, полученных в МД расчетах, с экспериментальными данными для аналогичных условий для чистых *цис*- и *транс*-декалина [10]. При выборе значения параметров было зафиксировано значение для углерода $\sigma_C = 0.335$ нм [9], а полученные в результате значения для водорода, σ_H , в случае *транс*- и *цис*-декалина составляли 0.225 и 0.223 нм, соответственно. Верификация построенной таким образом модели была основана на МД моделировании смесей стереоизмерных форм. На рисунке 1 представлено изменение объемов МД ячеек содержащих 700 молекул декалина в различных пропорция *цис*- и *транс*-изомеров (1:4, 1:1 и 4:1).

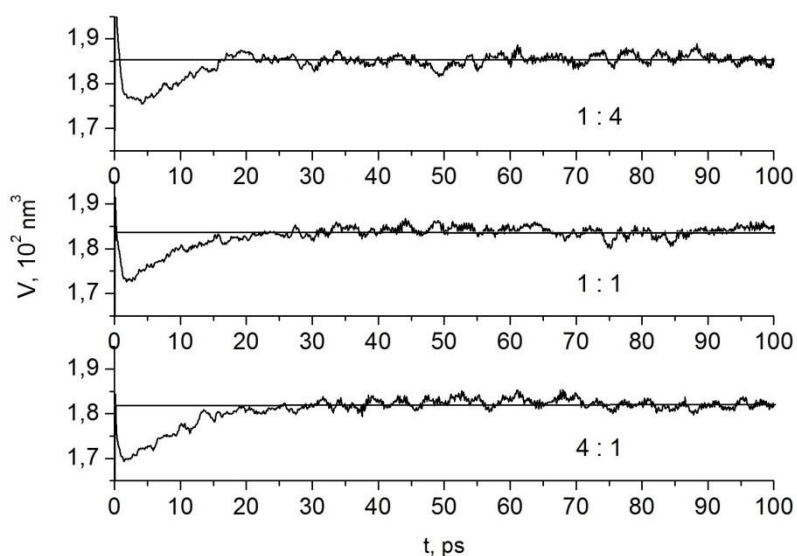


Рисунок 1. Динамика изменения объемов ячеек, содержащих смеси изомерных форм декалина в различных пропорция (*цис/транс* 1:4, 1:1, 4:1, соответственно), и их средние значения (прямые линии).

Плотности декалина по результатам МД расчетов, 0.867(6), 0.874(5) и 0.882(5) г/см³ (для смесей *цис/транс* 1:4, 1:1, 4:1), соответственно, находились

в хорошем соответствии с данными денситометрии смесей тех же составов при аналогичных условиях из [10]: 0.8674(5), 0.8755(5) и 0.8834(5) г/см³, что говорило о качественном описании плотностных свойств растворителя и возможности последующих МД расчетов для растворов на его основе.

3.2. Объемные свойства кислот в растворах по данным МД моделирования.

Методом МД моделирования были исследованы растворы МК, СК и ОК в декалине с целью определения объемных характеристик названных кислот и сравнения полученных результатов с ранними данными для аналогичных растворов в бензоле [11]. Расчет предельных парциальных молярных объемов проводился по формуле:

$$V^{\infty} = \int_{r<\lambda} 4\pi r^2(1-g(r))dr / \left(1 - \frac{1}{V}\right) \int_{r<\lambda} 4\pi r^2 g(r)dr \quad (2)$$

где $g(r)$ имеет смысл функции радиального распределения (ФРР), V – объем МД ячейки, а λ – предел вычисления ФРР. Найденные из (2) значения предельных молярных объемов кислот в декалине приведены в таблице 1, где они сравниваются с данными для бензола [11].

Таблица 1. Результаты расчета молярных объемов жирных кислот в декалине (V_D) их сравнение с результатами для бензола (V_B) из [11]. Разница значений $\Delta V = V_D - V_B$.

	$V_D, \text{нм}^3$	$V_B, \text{нм}^3$	$\Delta V, \text{нм}^3$
МК	0.412(2)	0.370(9)	0.042
ОК	0.547(7)	0.46(1)	0.087
СК	0.502(5)	0.454(7)	0.048

В результате сравнения можно сделать вывод о том, что для насыщенных МК и СК имеет место однородное увеличение объема (порядка 11%) при замене бензола на декалин, что может быть связано с большим размером молекулы декалина. С другой стороны, для ненасыщенной ОК, обладающей изломом в центральной части молекулы по месту двойной связи, наблюдается большее (19% по сравнению со значением для бензола) увеличение объема. Все это свидетельствовало о чувствительности метода к специфической организации растворителя и возможностях ее последующего исследования относительно вклада в МУРН.

4. Анализ МУРН с учетом данных МД моделирования

4.1. Результаты МУРН исследований растворов. Однородная модель

Кривые МУРН, измеренные как зависимости дифференциального сечения рассеяния единицей объема образца от модуля переданного волнового вектора, $I(q)$, для растворов МК (3 об.%) и СК (2 об.%) в d-декалине представлены на рисунке 2, где они сравниваются с данными для растворов в d-бензоле из [7].

Как отмечалось, стандартным подходом к анализу данных МУРН растворами малых молекул является использование приближения Гинье. В случае растворов монокарбонных кислот в d-растворителях его вид модифицируется для учета некогерентного фона рассеяния, bkg [7]:

$$I(q) = I(0) \exp[-q^2 R_g^2 / 3] + bkg, \quad (3)$$

где $I(0)$ имеет смысл рассеяния под нулевым углом, R_g – видимый (или кажущийся) радиус инерции рассеивающей частиц. На рисунке 2 сплошными линиями приведены результаты подгонок по (3), а соответствующие параметры приводятся в таблице 2.

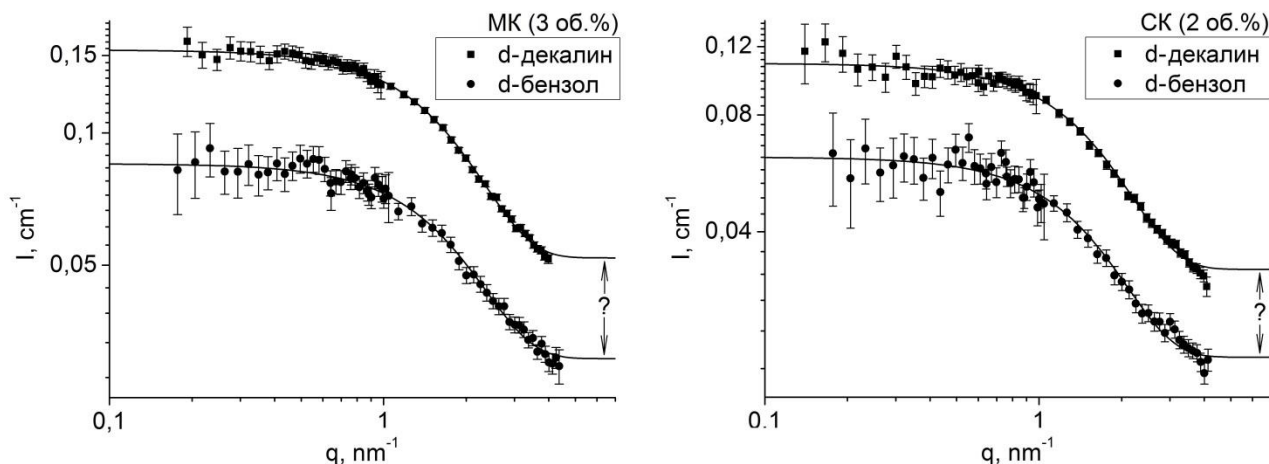


Рисунок 2. Экспериментальные кривые МУРН (точки) растворами МК (слева) и СК (справа) в d-бензоле и d-декалине. Сплошные кривые – подгонка в рамках приближения Гинье (3).

Таблица 2. Параметры подгонки данных МУРН в приближении Гинье (3).

Раствор	МК (3 об.%)		СК (2 об.%)	
	бензол	декалин	бензол	декалин
$I_0, \text{см}^{-1}$	0.054	0.103	0.043	0.077
$R_g, \text{нм}$	0.88	0.89	1.00	0.97
$bkg, \text{см}^{-1}$	0.031	0.052	0.019	0.032

Таким образом, при использовании приближения Гинье (3) для анализа данных МУРН растворами на основе декалина были получены значения параметра фона, существенно отличающиеся от найденных для растворов кислот в d-бензоле, что отмечено знаком «?». Полученный результат свидетельствует о влиянии растворителя на данные МУРН для исследуемых систем и, как следствие, ограниченной применимости однородного приближения Гинье к данным, полученным для растворов в d-декалине, поскольку значения фона некогерентного рассеяния должно зависеть при использовании d-растворителей только от концентрации кислот (водорода) в растворе.

4.2. Модель жестких неассоциированных молекул.

4.2.1. Свойства сольватных оболочек по данным МД

Карты распределений ПДР нейтронов за вычетом значения для чистого растворителя (контраста) в окрестности молекул кислот по данным МД моделирования, усредненные по 3000 конфигурациям (3 нс) представлены на рисунке 3 для СК и ОК в d-бензоле и d-декалине (параметры потенциала

взаимодействия для d-растворителей были уточнены описанным ранее способом). Для растворов МК в обоих исследованных растворителях были получены карты аналогичные СК (рисунок 3, сверху).

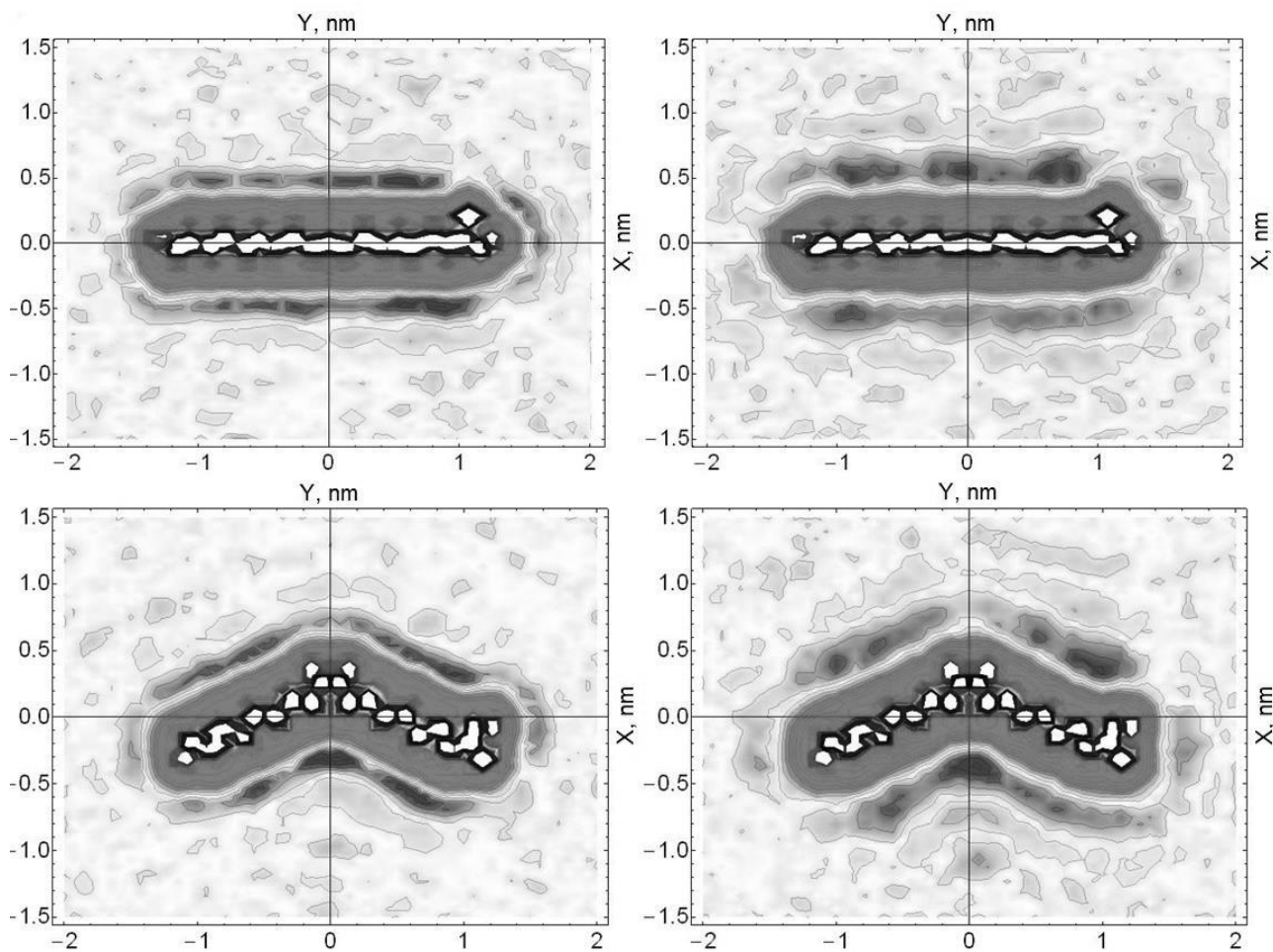


Рисунок 3. Карты распределения контраста ПДР нейтронов для СК (сверху) и ОК (снизу) в d-бензоле (слева) и d-декалина (справа) по данным МД расчетов. Период усреднения: 3 нс. Степень затемнения соответствует отклонению значения контраста от нулевого значения.

По построенным зависимостям можно сделать ряд выводов. Во-первых, распределение ПДР нейтронов в окрестности молекул кислот хорошо повторяют геометрию их формы. Во-вторых, визуальные различия между модуляциями ПДР растворителя на границе раздела с растворенной молекулой для d-бензола и d-декалина (рисунок 3, слева и справа, соответственно) заключается в более обширных модуляциях ПДР в случае декалина, наблюдаемых независимо от выбранного типа растворенного вещества. Вопрос о степени влияния на МУРН последних должен быть рассмотрен самостоятельно, поскольку ранее уже было показано, что для растворов фуллерена C_{60} в дисульфиде углерода аналогичные модуляции ПДР растворителя не влияли на МУРН [5]. В-третьих, сравнение карт для СК и ОК (рисунок 3, сверху и снизу) демонстрирует нарушение однородных свойств

сольватной оболочки внутри и вне излома структуры ненасыщенной ОК. Например, значение контраста во внутренней области излома достигает $5.0 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ в d-бензоле и $4.0 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ в d-декалине, тогда как во внешней не превосходит $1.0 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для обоих растворителей.

Вследствие сильной анизотропии молекул насыщенных кислот в all-trans конформации и полученных в МД расчетах распределений ПДР (см. рисунок 3) эффект влияния сольватной оболочки на МУРН для растворов МК и СК был изучен в приближении цилиндрически симметричных рассеивающих частиц с различной геометрией усреднения распределений ПДР в сольватной оболочке. Схематично соответствующие модели представлены на рисунке 4.

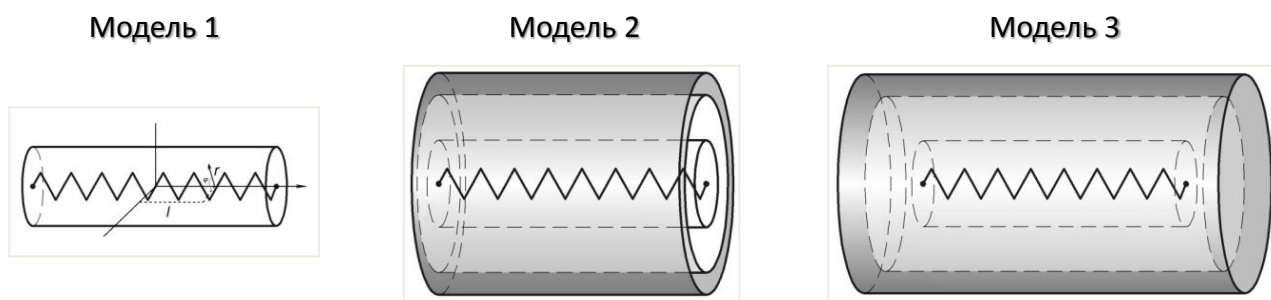


Рисунок 4. Схематичное представление Моделей 1-3 микроструктуры молекулы кислоты (обозначенной пилообразной линией) с указанием области усреднения значения ПДР нейтронов в ее окрестности (цилиндрические слои), используемых в анализе экспериментальных данных МУРН.

В Модели 1 (рисунок 4, слева, цилиндрическая рассеивающая частица с радиусом $R_{trans} = 0.2 \text{ нм}$, соответствующая молекуле кислоты) сольватная оболочка не учитывалась, а в Модели 2 ее учет производился только в радиальном направлении с усреднением ПДР нейтронов по цилиндрическому слою (рисунок 4, центр). Модель 3 соответствовала квазиизотропной сольватной оболочке вокруг молекул кислот, а область усреднения значений ПДР соответствовала замкнутому по основаниям цилиндрическому слою (рисунок 4, справа).

Моделирование МУРН для построенных таким образом моделей может быть проведено по следующей общей формуле [1]:

$$I(q) = n \int_0^1 F^2(q, x) dx + bkg, \quad (4)$$

где n – концентрация рассеивающих частиц, $F(q, x)$ – амплитуда рассеяния для соответствующей геометрии и выбранного размера сольватной оболочки [1], интегрирование по параметру x имеет смысл усреднения по всем возможным ориентациям цилиндрической частицы в пространстве.

4.2.2. Эффект влияния сольватной оболочки на МУРН для растворов кислот

В результате моделирования МУРН растворами насыщенных МК и СК в d-декалине в рамках Моделей 1-3 и сравнения полученных спектров с экспериментальными было установлено, что сольватная оболочка вносит существенный вклад в рассеяние, и качественного соответствия модельных предсказаний и экспериментальных кривых удалось добиться только в рамках Модели 3. Причем значения параметров bkg (0.030 см^{-1} для МК и 0.018 см^{-1} для СК), варьируемых в процессе подгонки в (4), хорошо соответствовали ранним данным для растворов этих же кислот в d-бензоле, где они были получены с использованием (3) приближения Гинье (0.031 см^{-1} для МК и 0.019 см^{-1} для СК) [7]. Влияния сольватной оболочки для растворов кислот в d-бензоле не ожидалось, и дальнейший анализ показал, что уже в рамках Модели 2 можно добиться качественного описания кривых МУРН для раствора СК в d-бензоле [7]. Однако при этом значение bkg оказывалось существенно заниженным (0.011 см^{-1} против 0.019 см^{-1} в приближении Гинье). Это результат указывал на несогласованность построенной микроструктурной модели, которую можно было связывать с тем, что до сих пор не были учтены некоторые особенности структуры растворов жирных кислот, например, возможная димеризация молекул кислот и *trans/gauche* подвижность их радикалов.

Очевидно, в случае растворов ОК цилиндрическую симметрию рассеивающей частицы использовать не удавалось, поэтому анализ влияния неоднородности сольватной оболочки на модельные кривые МУРН был проведен с использованием метода кубиков [1]. Прямой расчет по картам контраста для ОК в d-бензоле и d-декалине показал, что нарушение квазиизотропных свойств сольватной оболочки, возникающее вследствие излома молекулы ОК в отличие от СК, не оказывают существенного влияния на МУРН. Расчет одной кривой рассеяния по методу кубиков занимал при прочих равных условиях в 200 раз больше время, чем в рамках Моделей 1-3 (4000 с против 20 с), поэтому последующий поиск эффективной конформации молекул кислот с необходимой вариацией их формы и размера проводился с использованием моделей цилиндрических рассеивающих частиц.

4.3. Модель рассеивающей частицы с учетом димеризации и *trans/gauche* изомерии алкильных радикалов молекул кислот

4.3.1. Детали моделирования МУРН

Исследование методом ИК спектроскопии наименее концентрированных растворов МК 3 об.% и СК 2 об.% в бензоле и декалине показало, что практически полностью (>92% и >91%, соответственно) молекулы кислот в них

находятся в состоянии димеров, что хорошо согласуется с недавними результатами для неполярных растворов бензойной кислоты [12]. В предположении смещения равновесия в сторону димеров при повышении концентрации далее для всех растворов димеризация кислот считалась полной.

4.3.2. Описание данных МУРН растворами кислот с учетом димеризации и конформационной подвижности алкильных радикалов

Учет только димеризации кислот с сохранением представлений об их жесткой структуре не приводил к качественному описанию данных МУРН. По этой причине для учета *trans/gauche* изомеризации алкильных радикалов в составе молекул кислот использовалось представление о нежесткой структуре цилиндрического димера длины $L < L_{trans}$ и радиуса $R_l > R_{trans}$ (L_{trans} и R_{trans} имеют смысл длины и радиуса димера в *all-trans* конформации молекулы кислоты, соответственно), как это показано на рисунке 5.

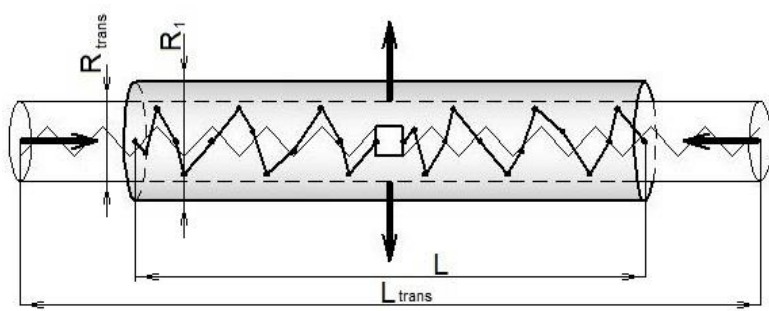


Рисунок 5. Схема изменения формы димера из-за *trans/gauche* подвижности алкильных цепей в их составе. Квадрат в центральной части димера отражает положение водородной связи между молекулами, а тонкая и толстая сплошные ломанные линии – *all-trans*

и некоторую случайную конформацию димера, соответственно.

Распределение ПДР в сольватной оболочке для произвольной конформации считалось совпадающим с распределением для *all-trans* молекул кислот и известным из МД расчетов. Учитывая тот факт, что димер имеет существенно большее отношение длины к радиусу, то влиянием распределения растворителя на открытых торцах молекул заведомо можно было пренебречь. Для исключения из числа варьируемых параметров размера сольватной оболочки, было проведено дополнительное изучение поведения кривых МУРН при учете различного числа ее координационных слоев и их сравнение с кривой для полной оболочки ($R_{max} = 3$ нм), доступной по данным МД моделирования. Последнее показало, что учета одного и двух координационных слоев растворителей для *d*-бензола и *d*-декалина, соответственно, достаточно для корректного учета модуляций ПДР в сольватной оболочке.

Верификация работоспособности модели была проведена по анализу ее предсказаний МУРН сигналов растворами МК (3 и 5 об.%) и СК (2 и 3 об.%) в *d*-бензоле и *d*-декалине, для которых предполагалось слабое взаимодействие кислота – кислота. Однако уже при концентрации 3 об.% раствора СК в *d*-

декалине экспериментально был обнаружен переход в жидкокристаллическое состояние с агрегацией кислоты, и соответствующий спектр МУРН в анализе не участвовал.

На первом этапе был рассчитан набор кривых МУРН для двух типов использованных растворителей с вариацией геометрических параметров димера молекул кислот (L – от 2 до 5 нм с шагом $\delta L = 0.02$ нм; R_l – от 0.2 до 0.4 нм с шагом $\delta R = 0.005$ нм). Затем, каждый спектр из полученного набора подгонялся к соответствующей экспериментальной кривой вариацией bkq в (4), и определялось значение разностного функционала. Для каждой из исследованных описанным образом систем наблюдался единственный минимум этого функционала по набору параметров L и R_l . Результаты соответствующих аппроксимации экспериментальных данных представлены на рисунке 6 с обозначением «Неоднородная модель».

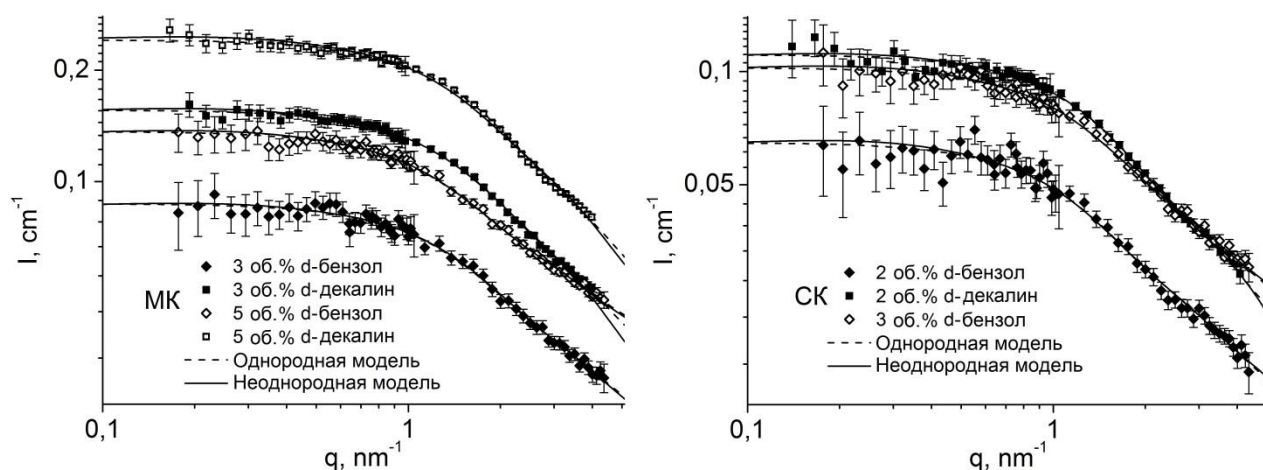


Рисунок 6. Экспериментальные кривые МУРН (точки) растворами МК и СК в d-бензоле [7] и d-декалине, кривые в рамках неоднородной модифицированной Модели 2 (сплошные линии) и однородной модели цилиндрической рассеивающей частицы (пунктирные линии).

Предсказания построенной в работе модели на рисунке 6 сравниваются с кривыми, полученными при подгонке экспериментальных данных в рамках модели однородной цилиндрической рассеивающей частицы радиуса R_l и длины L (с обозначением «Однородная модель»). Несмотря на качественное описание экспериментальных данных МУРН в рамках обеих рассмотренных моделей сравнительный анализ их предсказаний позволяет сделать критические выводы относительно достоверности значений варьируемых в ходе подгонок параметров (R_l , L , bkq) и производных величин, приводимых в таблице 3.

Как можно видеть из таблицы 3, различие в значениях параметра фона ($bkq(\text{декалин})-bkq(\text{бензол})/bkq(\text{бензол})$) для растворов МК 3 об.% составляет по предсказаниям однородной модели 41.6%, эта же величина, рассчитанная для неоднородной модели, не превышает 3.5%. Так, при переходе к более

концентрированному раствору МК 5 об.% имеем отклонение более 20% для однородной модели. Для растворов СК 2 об.% в d-бензоле и d-декалине различия полученных значений параметра bkg составляют для однородной и неоднородной модели 43.4% и 1.1%, соответственно. Однородная модель, как и приближение Гинье (3), во всех случаях дает завышенное значение bkg для d-декалина по сравнению с d-бензолом, которое не отвечает условию его пропорциональности содержанию водорода в системе исследования. Все это свидетельствует об ограниченной применимости однородных моделей (Гинье или моделей простых форм) для интерпретации МУРН исследованными системами.

Таблица 3. Значения параметров подгонки[#], приводящих к наилучшему описанию экспериментальных кривых МУРН, полученные в рамках предложенной в работе модели и модели однородной цилиндрической рассеивающей частицы (в скобках).

Раствор	Миристиновая кислота				Стеариновая кислота		
	d-бензол		d-декалин		d-бензол		d-декалин
	3 об.%	5 об.%	3 об.%	5 об.%	2 об.%	3 об.%	2 об.%
R_I , нм	0.235 (0.300)	0.215 (0.285)	0.245 (0.310)	0.245 (0.310)	0.235 (0.300)	0.245 (0.315)	0.260 (0.320)
L , нм	2.84 (2.90)	3.00 (3.12)	3.00 (2.80)	2.86 (2.72)	3.46 (3.52)	3.28 (3.30)	3.32 (3.20)
L/L_{trans}	0.710	0.750	0.750	0.715	0.692	0.652	0.664
V/V_{trans}	0.98	0.86	1.15	1.09	0.95	0.98	1.13
$bkg, \text{см}^{-1}$	0.0176 (0.0185)	0.0297 (0.0319)	0.0182 (0.0262)	0.0264 (0.0384)	0.0088 (0.0099)	0.0172 (0.0188)	0.0087 (0.0142)

[#] – абсолютные ошибки определения указанных значений параметров R_I и L соответствуют половине выбранных шагов $\delta L = 0.02$ нм и $\delta R = 0.005$ нм, стандартное отклонение фона не превосходит 0.0005 см^{-1} для всех указанных значений.

По полученным в рамках неоднородной модели значениям можно сделать вывод о том, что длины димеров молекул МК и СК в растворах не превосходят 75% и 70% значений длин димеров для all-*trans* конформаций кислот (≈ 4 нм и ≈ 5 нм, соответственно). Этот результат находится в хорошем согласии с данными рентгеновской дифракции для йодированных алканов в растворах, представленных в [13], где для $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{I}_2$ и $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{I}_2$ были получены значения длин алкильных цепей 1.44 и 1.78 нм, соответственно, что составляет 72% и 71% all-*trans* длин.

Особенностью значений полученных геометрических параметров является тот факт, что недоступный растворителю, $V_{excl} = \pi L R_I^2$, объем для растворов в d-бензоле близок по значению к объему, соответствующему all-

trans конформации димера, $V_{trans} = \pi L_{trans} R_{trans}^2$. С другой стороны, наблюдается систематически завышенное на 9 – 15 % значение этой величины для растворов в d-декалине, независящее от растворенной кислоты. Этот результат согласуется с данными, полученными в пункте 3.2 при анализе предельных парциальных молярных объемов, когда для молекулы изогнутой ОК было получено неоднородное увеличение ее объема по сравнению с СК при переходе от бензола к декалину. Очевидно, *trans/gauche* изомерия приводит к изломам в структуре алкильных цепей, которые и обуславливают этот эффект.

4.3.3. Особенности агрегации кислот при замене растворителя

Спектры МУРН растворами МК и СК повышенной концентрации в d-декалине приводятся на рисунке 7. Обнаруженное в пункте 4.3.2 увеличение области недоступной растворителю в декалине (по сравнению с бензолом) коррелирует со смещением равновесия в рассматриваемых системах в сторону агрегированного состояния молекул кислот.

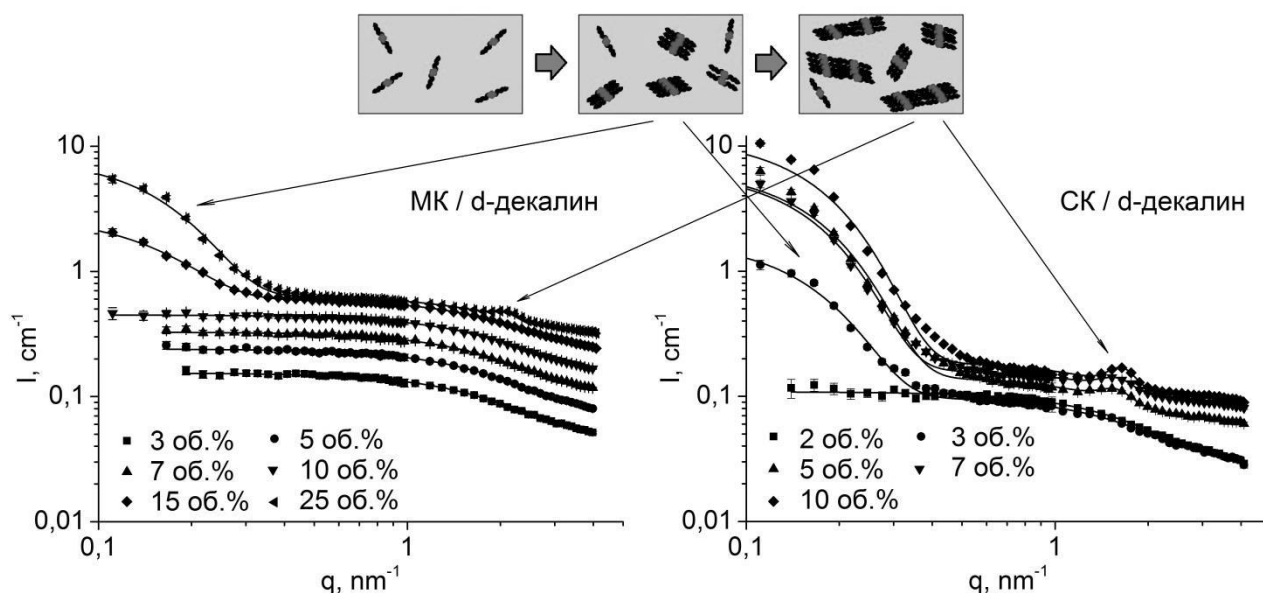


Рисунок 7. Кривые МУРН для растворов МК и СК в d-декалине при повышенных концентрациях. Сверху схематично изображены соответствующие структурные превращения в растворах при повышении (горизонтальные фигурные стрелки) концентрации; тонкие стрелки демонстрируют связь характерных пиков со структурой растворов.

Энергии взаимодействия *n*-алканов между собой и с растворителем определяют особенности протекания процессов их агрегации в растворах [14]. Вследствие быстрого спада энергии дисперсионного взаимодействия с расстоянием $\sim r^{-6}$, дополнительное увеличение недоступной для декалина области вокруг молекулы кислоты может приводить к существенному ослаблению взаимодействия растворенное вещество – растворитель,

эффективно повышая притяжение между молекулами кислот и вероятность их агрегации при увеличении концентрации. Агрегация детектируется в экспериментах МУРН резким увеличением интенсивности рассеяния в области малых значений q . Данное рассуждение объясняет различия, наблюдаемые в экспериментах по МУРН (см. рисунок 7) для критических концентраций начала нематического перехода монокарбоновых кислот в d-бензоле по данным из [7] (МК: > 25 об.%; СК: 6 – 7 об.%) и в d-декалине в рамках настоящей работы (МК: 10 – 15 об.%; СК: 2 – 3 об.%).

В дополнение к резкому увеличению интенсивности рассеяния в области малых значений q при дальнейшем увеличении концентрации на кривых рассеяния (см. рисунок 7) проявляется дифракционный пик в положении $q_c = 2.12(1)$ и $1.65(1)$ нм⁻¹ (в прямом пространстве соответствующая длина корреляции, $L_c = 2\pi/q_c$, составляет 2.96 и 3.81 нм) для растворов МК и СК, соответственно. Это наблюдение прямо свидетельствует о значительном упорядочении в новой жидкокристаллической фазе.

Основные результаты и выводы

1. Построена полноатомная молекулярно-динамическая модель жидкого декалина с учетом различий в молекулярной структуре двух его стереоизомеров. Показано, что из двух характерных для системы типов сил межмолекулярного взаимодействия – электростатических и дисперсионных – последние обуславливают структурную организацию декалина в жидком состоянии. Определены параметры потенциала Леннарда-Джонса, описывающего дисперсионное взаимодействие и обеспечивающего согласованность расчетных значений плотностей с экспериментальными значениями для легкой и тяжелой (по отношению к замещению водород – дейтерий) форм декалина. Уточнены параметры межмолекулярного взаимодействия для дейтерированного бензола.

2. По результатам молекулярно-динамического моделирования растворов насыщенных монокарбоновых кислот с длинами алкильных цепей C14 (миристиновая кислота) и C18 (стеариновая кислота) установлено, что значения их предельных парциальных мольных объемов в декалине более чем на 10% превышают соответствующие значения для растворов в бензоле, что свидетельствует о специфическом упорядочении молекул декалина на границе раздела с растворенным веществом. Для растворов ненасыщенной кислоты C18:1 (олеиновая кислота) увеличение объема при переходе от бензола к декалину существенно больше и составляет около 20%. Данный эффект

объяснен уголковым строением молекулы кислоты C18:1 из-за двойной связи в ее структуре.

3. На основе данных молекулярно-динамического моделирования построены карты пространственных распределений плотности длины рассеяния нейтронов в окрестностях молекул кислот, соответствующих их сольватным оболочкам в исследованных дейтерированных растворителях, которые использованы для расчетов кривых малоуглового рассеяния нейтронов. Показано, что для корректного расчета необходим учет как минимум одного (для бензола) и двух (для декалина) координационных слоев в модуляции атомной плотности растворителя на границе раздела с растворенной молекулой.

4. Используя наличие сильной анизотропии формы молекул насыщенных кислот, построена модель рассеивающей частицы в органическом растворе, которая учитывает одновременно сольватную оболочку, димеризацию молекул кислот и конформационную подвижность их алкильных радикалов. Данная модель описывает экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов разбавленными растворами C14 (3 – 5 об.%) и C18 (2 – 3 об.%) кислот и обеспечивает согласованные предсказания с точки зрения значений варьируемых параметров для растворов в дейтерированных бензоле и декалине.

5. В ходе сравнения структурных параметров насыщенных монокарбоновых кислот, полученных при анализе данных малоуглового рассеяния нейтронов растворами в дейтерированных бензоле и декалине, обнаружено, что в последнем имеет место существенное увеличение (до 15%) объема недоступного растворителю, несмотря на близкие значения эффективных конформационных длин молекул кислот. Таким образом, установлено, что рассмотренные C14 и C18 кислоты за счет быстрого ослабления с расстоянием дисперсионного взаимодействия характеризуются меньшим сродством (лиофильностью) к декалину, обладающему более сложной структурой по сравнению с бензолом.

6. С помощью малоуглового рассеяния нейтронов исследовано формирование жидкокристаллической фазы в концентрированных растворах монокарбоновых кислот C14 (диапазон концентраций 7 – 25 об.%) и C18 (диапазон концентраций 3 – 10 об.%) на основе дейтерированных растворителей. Экспериментально подтверждены более низкие значения концентраций образования жидкокристаллической фазы для растворов в декалине по сравнению с бензолом, что согласуется со свойствами сольватных оболочек кислот в исследованных растворителях.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. – 280 С.
2. Wu B. *et al.* //J. Chem. Phys. – 2012. – Т. 136. – №. 14. – С. 144901; Suzuki T. *et al.* //Langmuir. – 2008. – Т. 24. – №. 9. – С. 4537-4543.
3. Oroguchi T., Ikeguchi M. //J. Chem. Phys. – 2011. – Т. 134. – №. 2. – С. 025102; Milner E. M. *et al.* //J. Am. Chem. Soc. – 2012. – Т. 134. – №. 20. – С. 8302-8305.
4. Янилкин А. В. и др. //Вычислительные методы и программирование. – 2010. – Т. 11. – №. 1. – С. 111-116.
5. Avdeev M. V. *et al.* //J. Chem. Phys. – 2010. – Т. 132. – №. 16. – С. 164515.
6. Авдеев М.В., Аксенов В.Л. //УФН. – 2010. – Т. 180. – №. 10. – С. 1009-1034.
7. Petrenko V. I. *et al.* //Colloids Surf. A. – 2009. – Т. 337. – №. 1. – С. 91-95.
8. Smith W., Forester T. R., Todorov I. T. *The DL_POLY_2 user manual*. Daresbury Cheshire(UK):STFC Daresbury Laboratory, 2007. – 312 С.; Smith W., Forester T. R. //J. Mol. Graph. – 1996. – Т. 14. – №. 3. – С. 136-141.
9. Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer simulation of liquids*. New York: Oxford University Press, 1987. – 385 С.
10. Miyake Y. *et al.* //Fluid phase equilibria. – 2007. – Т. 252. – №. 1. – С. 79-87.
11. Авдеев М. В. и др. //ЖФХ. – 2009. – Т. 83. – №. 7. – С. 1275-1280.
12. Pham H. H. *et al.* //J. Phys. Chem. B – 2013. – Т. 117. – №. 3. – С. 868-876.
13. Brady G. W. *et al.* //J. Chem. Phys.. – 1969. – Т. 51. – №. 10. – С. 4320-4322.
14. Chandler D. //Nature. – 2005. – Т. 437. – №. 7059. – С. 640-647.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Eremin R., Kholmurodov Kh., Avdeev M., Petrenko V., Yasuoka K. Molecular Dynamics Simulations on *trans*-and *cis*-Decalins: The Effect of Partial Atomic Charges and Adjustment of "Real Densities" //International Journal of Chemistry. – 2012. – Т. 4. – №. 1. – С. 14-23.
2. Еремин Р. А., Холмуродов Х. Т., Петренко В. И., Авдеев М. В. Расчет объемных свойств декалинов и жирных кислот в декалине по данным молекулярно-динамического моделирования //ЖФХ. – 2013. – Т. 87. – №. 5. – С. 759-756. (Eremin R. A., Kholmurodov Kh. T., Petrenko V. I., Avdeev M. V. Calculating the bulk properties of decalins and fatty acids in decalin according to data from molecular dynamics simulation //Russ. J. Phys. Chem. A. – 2013. – Т. 87. – №. 5. – С. 745-751.);
3. Eremin R. A., Kholmurodov Kh. T., Petrenko V. I., Rosta L., Avdeev M. V. Effect of the solute-solvent interface on small-angle neutron scattering from organic

solutions of short alkyl chain molecules as revealed by molecular dynamics simulation //J. Appl. Cryst. – 2013. – Т. 46. – №. 2. – С. 372-378.

4. Еремин Р. А., Холмуродов Х. Т., Петренко В. И., Авдеев М. В. Молекулярно-динамическое моделирование взаимодействия растворителя с растворенным веществом в неполярных растворах олеиновой кислоты //Поверхность. Рентг., синхр. и нейтр. иссл. – 2013. – №. 12. – С. 15-20. (Eremin R. A., Kholmurodov Kh. T., Petrenko V. I., Avdeev M. V. Solute-solvent interaction in nonpolar solutions of oleic acid as revealed by molecular dynamics simulation //J. Surf. Inv.. X-ray, Synchr. and Neutr. Tech. – 2013. – Т. 7. – №. 6. – С. 1128-1132.);

5. Еремин Р. А., Холмуродов Х. Т., Петренко В. И., Rosta L., Авдеев М. В. Анализ малоуглового рассеяния нейтронов раствором стеариновой кислоты в бензоле с использованием молекулярно-динамического моделирования //ФТТ. – 2014. – Т. 56. – №. 1 – С. 86-89. (Eremin R. A., Kholmurodov Kh. T., Petrenko V. I., Rosta L., Avdeev M. V. Molecular dynamics simulation analysis of small-angle neutron scattering by a solution of stearic acid in benzene //Phys. Sol. State. – 2014. – Т. 56. – №. 1. – С. 81-85.)

6. Eremin R. A., Kholmurodov Kh. T., Petrenko V. I., Rosta L., Avdeev M. V. Chapter 10. Molecular Dynamics Simulation for Small-Angle Neutron Scattering: Scattering Length Density Spatial Distributions for Mono-carboxylic Acids in d-Decalin” – С. 139-154. В Kholmurodov Kh. T. (Editor) *Models in bioscience and materials research: molecular dynamics and related techniques*. New York: Nova Science Publishers, 2013. – 219 С.

7. Еремин Р. А., Холмуродов Х. Т., Петренко В. И., Авдеев М. В. Молекулярно-динамическое моделирование растворов монокарбоновых кислот в декалине //Препринт ОИЯИ Р17-2012-23. – 2012. – С. 1-14.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 12-02-00649 а, 12-02-12063 офи_м, 13-04-92100 ЯФ_а (совместно с Японским обществом содействия развитию науки, JSPS).