

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Сборник статей

Выпуск XVI

Часть 2

ЙОШКАР-ОЛА – УФА– КАЗАНЬ – МОСКВА

2009

Волошин В.П., Медведев Н.Н., Пашек Д., Аппельхаген А., Гайгер А.
СТРУКТУРНЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ В ЖИДКИХ Н-ОКТАНЕ И ИЗООКТАНЕ.
АНАЛИЗ КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ 224

**Секция 2. Структура, динамика, сорбционные и поверхностные явления
в коллоидных и дисперсных системах**

УДК 544.27; 53.03

СТРУКТУРНЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ В ЖИДКИХ Н-ОКТАНЕ И ИЗООКТАНЕ. АНАЛИЗ КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ.¹

В.П.Волошин^{*}, Н.Н.Медведев^{*}, Д.Пашек[#], А.Аппельхаген[#], А.Гайгер[#]

^{*} *Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск*
[#] *Университет г.Дортмунд, Германия*

ВВЕДЕНИЕ

Подвижность свободных электронов в нормальном октане на два порядка ниже, чем в изооктане, несмотря на то, что физические свойства жидкостей практически одинаковы [1]. Есть мнение, что это

¹ Работа поддержана грантом РФФИ 08-03-00140, и грантом Фонда Гумбольдта.

различие обусловлено разной структурой (формой, размером) межмолекулярных полостей, по которым происходит движение электрона. В данной работе показано, что структурные различия между изомерными жидкостями имеются, скорее, не в полостях, а в областях плотной укладки молекул, более крупных в изооктане.

МОДЕЛИ

В работе использовались компьютерные модели октана и изооктана, полученные методом молекулярной динамики в NPT-ансамбле при температуре 298K и нормальном атмосферном давлении. Каждая модель была представлена 100 конфигурациями, выбранными из траектории длиной в 2 нс. Конфигурации содержали по 1000 молекул в боксе с периодическими граничными условиями.

Все взаимодействия, как внутри, так и вне молекул, описывались при помощи поля сил TraPPE-UA [2], в котором каждая метильная группа представлялась как одна объединенная атомная единица. Для взаимодействий без химической связи использовался потенциал Леннарда-Джонса. Первые результаты по изучению структуры этих моделей были опубликованы нами в работе [3].

Различия в структуре моделей проявляются уже в функциях радиального распределения атомов углерода, представленных на рис.1. Из рисунка видно, что следом за идеально совпадающими первыми максимумами, относящимися к внутримолекулярным расстояниям, следуют более далекие осцилляции с заметно разными периодами.

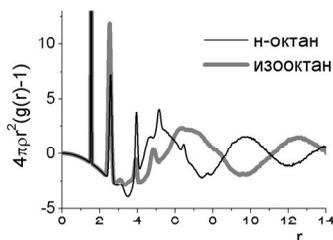


Рис.1 Радиальные функции распределения атомов углерода.

МЕТОД ВОРОНОГО-ДЕЛОНЕ

Для анализа структуры рыхлых и плотных участков моделей нами использовался метод Вороного-Делоне [3]. При помощи этого метода, все пространство конфигурации было разделено на элементарные тетраэдрические участки (симплексы Делоне) с вершинами в центре четырех ближайших атомов. Диаметр всех атомных единиц был принят равным 3.73 Å, что соответствовало значению σ , используемому в TraPPE-UA при моделировании группы CH_4 . Распределение радиусов пустых интерстициальных сфер, вписанных между атомами каждого симплекса Делоне, представлено на рисунке 2. Как видим, в обеих

моделях обнаружилось заметное количество интерстициальных сфер с отрицательными радиусами. Как оказалось, все такие сферы в н-октане и большая их часть в изооктане расположены внутри симплексов, образованных атомами одной и той же молекулы, то есть являются элементом внутримолекулярной структуры. Также отметим, что хотя распределения радиусов пустых сфер заметно отличаются по высоте и ширине, они практически одинаковы в области больших радиусов.

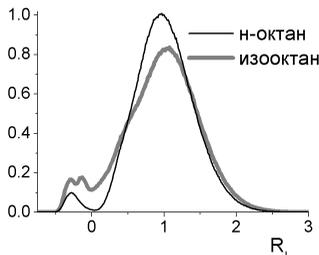


Рис.2 Распределение радиусов интерстициальных сфер R_i .

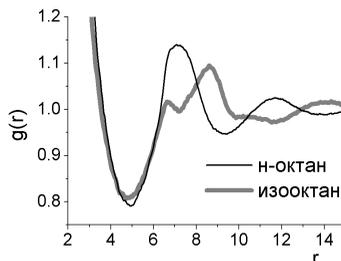


Рис.3 Радиальные функции распределения интерстициальных сфер с $R_i > 1.4 \text{ \AA}$.

Взаимное расположение интерстициальных сфер, как и расположение атомов, может быть изучено при помощи парных корреляционных функций распределения. На рис.3 приведены функции распределения не всех, а лишь самых больших интерстициальных сфер, чей радиус превышает 1.4 \AA . Здесь снова почти идеальное совпадение первого максимума сопровождается заметным расхождением в дальнейших осцилляциях.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛОСТЕЙ И ПЛОТНЫХ АТОМНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ. ПЕРКОЛЯЦИОННЫЙ ПОДХОД

При расчете симплексов Делоне мы одновременно получаем массив их связности – сетку Вороного. Каждый узел этой сетки соответствует симплексу, а связь сетки означает, что соответствующие симплексы смежные по грани, то есть имеют три общих атома. «Окрашивая» (выделяя) узлы сетки, для которых радиус интерстициальной сферы превышает радиус некоторой выбранной пробной сферы, мы отметим участки пространства, в которые эта сфера может быть помещена. Если радиус прохода между смежными окрашенными симплексами также превышает радиус той же пробной сферы, мы «окрасим» и их тоже, тем самым отмечая проходы, доступные для перемещения указанной сферы. В результате на сетке Вороного будут окрашены кластеры, каждый из которых будет соответствовать отдельной области пространства, доступной для перемещения пробной сферы выбранного нами радиуса.

Для выделения областей повышенной плотности атомов нам достаточно окрасить интерстициальные сферы с радиусом меньше радиуса выбранной пробной сферы, после чего объединить в один кластер все окрашенные симплексы, смежные по грани.

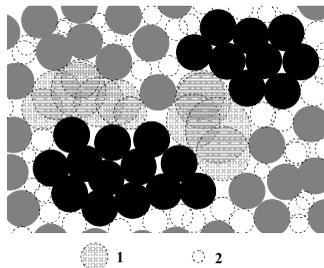


Рис.4 Двумерная иллюстрация способа выделения наибольших полостей и наиболее плотных областей упаковки. Между атомами (черные и темно-серые круги одинакового размера) вписаны интерстициальные сферы (пунктир). Наиболее крупные из них, чей радиус превышает радиус пробной сферы №1, окрашены в светло-серый цвет. Эти окрашенные сферы образуют наибольшие полости (две на данном рисунке). Самые

мелкие интерстициальные сферы (меньше пробной сферы №2) не нарисованы. Вместо этого в черный цвет окрашены атомы, между которыми эти сферы вписаны, и которые образуют области плотной упаковки (также две на рисунке).

В данной работе для выделения полостей мы использовали пробную сферу с радиусом 1.4 \AA , а для областей повышенной плотности 0.7 \AA .

Каждому кластеру, выделенному на сетке Вороного, можно сопоставить 1) конструкцию из симплексов Делоне, соответствующих узлам кластера, 2) конфигурацию пустых интерстициальных сфер, вписанных внутри этих симплексов, 3) конфигурацию атомов, формирующих эти симплексы. На рисунках 5 и 6 представлены распределения объемов полостей и областей повышенной плотности атомов, вычисленных суммированием объемов S-областей (расширение понятия многогранника Вороного, предложенное нами в [4] для упаковок сфер разного размера) в составной конфигурации атомов и интерстициальных сфер с радиусами, превышающими 0.7 \AA .

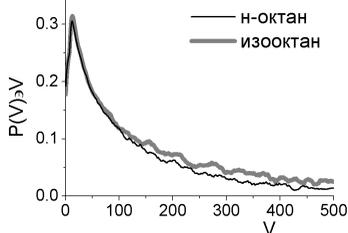


Рис.5 Распределение полостей, доступных для перемещения сферы 1.4 \AA , по объему, умноженное на объем полости.

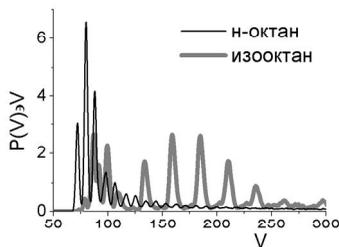


Рис.6 Распределение областей наибольшей плотности ($R_1 < 0.7 \text{ \AA}$) по объему, умноженное на объем области.

Из рисунка видно, что распределения объемов больших полостей очень похожи, тогда как в плотных областях они заметно отличаются. К тому же выводу нас приводят и средние значения объемов, а также средняя протяженность полостей и уплотнений (их максимальная длина в каком-либо направлении), приведенные в таблице.

Модели	Наибольшие полости		Наиболее плотные участки	
	Средний объем	Средняя протяженность	Средний объем	Средняя протяженность
н-октан	35.2 ± 57.2	5.37 ± 3.23	121.8 ± 108.6	9.75 ± 3.65
изооктан	40.9 ± 66.6	5.61 ± 3.74	203.2 ± 159.3	11.73 ± 4.83

ВЫВОДЫ

Ранее в работе [3] мы обнаружили различия в расположении пустых сфер большого размера в моделях н-октана и изооктана и предположили, что это означает различия в структуре больших полостей. Однако огромное количество разнообразных характеристик, рассчитанное нами в данной работе, показали удивительное сходство в структуре наибольших полостей, и существенно большие различия в структуре плотных областей этих моделей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W.F.Schmidt // Canadian Journal of Chemistry, 1977, **55**, N11, pp.2197-2200
2. M. G. Martin and J. I. Siepmann // J. Phys. Chem. B, 1999, **103**, P. 4508.
3. Алинченко М.Г., Аникеенко А.В., Медведев Н.Н., Пашек Д., Аппельхаген А., Гайгер А. // Журн. Структ. Химии, 2006, **47**, S122 - 128.
4. Medvedev N. N., Voloshin V. P., Luchnikov V. A., Gavrilova M. L. // J. of Comput. Chem., 2006, **27**, (14), pp. 1676 – 1692.