

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ ИМЕНИ И.М. ФРАНКА

На правах рукописи

Еремин Роман Александрович

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
В АНАЛИЗЕ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЙЯНИЯ НЕЙТРОНОВ  
ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРАМИ

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

д.ф.-м.н., профессор Холмуродов Холмирзо Тагойкулович

д.ф.-м.н. Авдеев Михаил Васильевич

Дубна – 2014

# Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1. Органические растворы монокарбоновых кислот .....</b>	<b>15</b>
1.1.1. Эффекты димеризации молекул кислот в неполярном окружении.....	15
1.1.2. Изомерия алкильных радикалов молекул кислот.....	18
1.1.3. Практическое применение растворов кислот .....	21
1.1.4. Исследование растворов кислот методом МУРН .....	25
<b>1.2. МД в исследовании растворов.....</b>	<b>29</b>
1.2.1. Классическое МД моделирование .....	29
1.2.2. Исследования белковых систем .....	30
1.2.3. Исследования органических растворов .....	32
<b>1.3. Приложение метода МД моделирования к анализу малоуглового рассеяния коллоидными системами.....</b>	<b>35</b>
1.3.1. Влияние сольватной оболочки на малоугловое рассеяние растворами белков.....	35
1.3.2. Сольватная оболочка в случае небелковых систем.....	44
<b>1.4. Выводы .....</b>	<b>47</b>
<b>2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ .....</b>	<b>49</b>
<b>2.1. МД моделирование.....</b>	<b>49</b>
2.1.1. Основные принципы.....	49
2.1.2. Пакет DL_POLY .....	53
2.1.2.1. Ход моделирования.....	53
2.1.2.2. Описание взаимодействия .....	54
2.1.2.3. Взаимодействие с окружением .....	57
2.1.2.4. Граничные условия .....	60
2.1.3. Детали моделирования объектов исследования .....	60
<b>2.2. МУРН.....</b>	<b>64</b>
2.2.1. Принципы малоуглового рассеяния.....	64
2.2.1.1. Рассеяние дисперсионными системами .....	66

2.2.1.2.	Рассеяние изолированной частицей.....	68
2.2.1.3.	Геометрические в весовые инварианты.....	69
2.2.1.4.	Методы моделирования данных МУРН .....	71
2.2.2.	Экспериментальные аспекты.....	75
2.2.2.1.	Установки.....	75
2.2.2.2.	Системы исследования методом МУРН .....	78
2.2.2.3.	Определение степени димеризации кислот в растворах методом ИК спектроскопии.....	78
<b>2.3.</b>	<b>Выводы .....</b>	<b>79</b>
<b>3.</b>	<b>РЕЗУЛЬТАТЫ МД МОДЕЛИРОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И РАСТВОРОВ .....</b>	<b>81</b>
<b>3.1.</b>	<b>Слабополярные органические растворители.....</b>	<b>82</b>
3.1.1.	Декалин.....	82
3.1.1.1.	Анализ межмолекулярного взаимодействия по данным МД.....	82
3.1.1.2.	Построение полноатомной модели.....	87
3.1.1.3.	Проверка построенной модели.....	89
3.1.2.	Дейтерированные бензол и декалин.....	91
<b>3.2.</b>	<b>Объемные свойства кислот в растворах по данным МД моделирования..</b>	<b>91</b>
3.2.1.	Моделирование предельных растворов монокарбоновых кислот .....	91
3.2.2.	Предельный парциальный молярный объем .....	94
<b>3.3.</b>	<b>Выводы .....</b>	<b>98</b>
<b>4.</b>	<b>АНАЛИЗ МУРН С УЧЕТОМ ДАННЫХ МД МОДЕЛИРОВАНИЯ.....</b>	<b>100</b>
<b>4.1.</b>	<b>Результаты МУРН исследований растворов. Однородная модель .....</b>	<b>101</b>
<b>4.2.</b>	<b>Модель жестких неассоциированных молекул .....</b>	<b>104</b>
4.2.1.	Свойства сольватной оболочки по данным МД.....	104
4.2.1.1.	Пространственные распределения ПДР .....	104
4.2.1.2.	Построение модели рассеивающей частицы для кислот в декалине .....	107
4.2.1.3.	Свойства сольватной оболочки для растворов олеиновой кислоты.....	112
4.2.2.	Эффект влияния сольватной оболочки на МУРН для растворов кислот.....	114
4.2.2.1.	Растворы миристиновой и стеариновой кислоты в декалине.....	114

4.2.2.2. Стеариновая кислота в бензоле .....	116
4.2.2.3. Особенности влияния сольватной оболочки на МУРН растворами олеиновой кислоты .....	118
<b>4.3. Модель рассеивающей частицы с учетом димеризации и <i>trans/gauche</i> изомерии алкильных радикалов молекул кислот.....</b>	<b>120</b>
4.3.1. Детали моделирования МУРН.....	120
4.3.1.1. Определение степени димеризации методом ИК спектроскопии.....	120
4.3.1.2. Эффект неоднородной оболочки для бензола и декалина.....	123
4.3.2. Описание данных МУРН растворами кислот с учетом димеризации и конформационной подвижности алкильных радикалов .....	126
4.3.3. Особенности агрегации кислот при замене растворителя .....	131
<b>4.4. Выводы .....</b>	<b>135</b>
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....</b>	<b>137</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....</b>	<b>139</b>
<b>СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ .....</b>	<b>140</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>144</b>

# Введение

## Актуальность исследования

В настоящее время в структурных исследованиях коллоидных систем активно используется малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРР) и нейтронов (МУРН). 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 [Свергун, Фейгин, 1986]. В случае растворов роль такой матрицы естественным образом 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. В большинстве случаев, когда размер неоднородностей существенно больше размера молекул растворителя, влияние сольватной оболочки можно считать несущественным. В случае же неоднородностей с достаточно малыми размерными характеристиками имеются указания на то, что нарушение однородности растворителя вблизи границы раздела с рассеивающей частицей приводит к заметному вкладу в малоугловое рассеяние. Так, в [Suzuki *et al.*, 2008] исследования растворов кремниевых наночастиц с размерами от 4 до 30 нм показали, что при уменьшении размера частиц возникает специфическое изменение состава растворителя на поверхности частиц, модулирующее сигнал МУРН. Для водных растворов белковых макромолекул [Hubbard *et al.*, 1998; Svergun *et al.*, 1998, Seki *et al.*, 2002] и дендримеров [Wu *et al.*, 2012] было выявлено влияние на кривые малоуглового рассеяния гидратной оболочки.

Благодаря бурному развитию в последние годы вычислительных технологий сегодня особый интерес проявляется к возможностям компьютерного молекулярного моделирования, в том числе различного рода упорядочений растворителей на границах раздела. Так, недавние работы [Oroguchi, Ikeguchi, 2011; Oroguchi, Ikeguchi, 2012] посвящены разработке и унификации возможностей метода молекулярно-динамического моделирования гидратной оболочки белков в водных растворах в применении к интерпретации данных МУРР. В работе [Milner *et al.*, 2012] на основе Монте-Карло моделирования и экспериментов МУРН доложено о существовании гидратной оболочки в растворах тонких листов оксида графена. В то же время, при исследовании методом МУРН с привлечением МД моделирования растворов фуллерена  $C_{60}$  в дисульфиде углерода [Avdeev *et al.*, 2010] авторами был сделан вывод о том, что сольватная оболочка вклада в рассеяние не дает. Такой результат был объяснен особенностями структуры растворителя и близкой к сферической формой молекулы  $C_{60}$ .

Таким образом, применение малоуглового рассеяния при изучении малых объектов (молекул) в растворе, находящихся по размерным характеристикам на нижнем пределе чувствительности метода, с использованием методов компьютерного моделирования является достаточно актуальной темой современных структурных исследований. Из двух разновидностей малоуглового рассеяния в отношении используемого излучения наиболее удобным для исследований растворов молекул с малыми размерами является МУРН, что обуславливается возможностями сравнительно простого изотопического замещения в растворителях и варьирования контраста в системе без существенного изменения структуры растворов. Использование полностью дейтерированных растворителей в растворах органических водородсодержащих молекул приводит к максимальному увеличению контраста плотности длины рассеяния (ПДР) нейтронов и, одновременно, к минимально возможным значениям фона

некогерентного рассеяния системой в целом. Применение метода МУРР в этом отношении оказывается существенно ограниченным из-за слабого рассеяния на водороде и других сравнительно легких атомах.

Стандартный подход в интерпретации данных МУРН на растворах молекул с малыми размерными характеристиками основан на использовании приближения Гинье [Bezzabotnov *et al.*, 1992; Tropin *et al.*, 2008; Székely, Jancsó, 2009; Lancz *et al.*, 2010]. При этом подразумевается резкая граница молекула – растворитель и сами молекулы считаются однородными в рамках данной границы. Недавно такой подход был применен в анализе МУРН на растворах сравнительно длинных (от 12 до 18 атомов углерода) монокарбоновых (жирных) кислот в дейтерированном бензоле [Petrenko *et al.*, 2009]. При этом было обнаружено, что возможные отклонения от однородного представления молекул кислот чувствительны к выбору значения некогерентного фона рассеяния на растворителе, сильно влияющего на определение размерных параметров молекул. В этой связи, наиболее перспективным видится использование метода МД моделирования (как дополнительного источника структурной информации в сравнительно простой системе) для уточнения структурных характеристик раствора при интерпретации данных МУРН.

Сами по себе органические растворы монокарбоновых кислот представляют интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. В частности, образование устойчивых димеров молекул кислот в неполярных растворителях (как и в газовой фазе) делает их удобной системой для исследования образующихся при этом водородных связей между полярными группами [Horikawa *et al.*, 2012; Pham *et al.*, 2013]. Жирные кислоты активно используются в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) при стабилизации коллоидных систем [Li, Zhu, 2003; Zhang *et al.*, 2011], в том числе растворов магнитных наночастиц, или магнитных жидкостей (МЖ) [Rosensweig, 1985]. Известно, что выбор того или иного

стабилизирующего агента определяет структурные свойства МЖ, такие как распределение магнитных частиц по размерам [Avdeev *et al.*, 2007; Avdeev *et al.*, 2009] и, как следствие, их макроскопические свойства. Системы с разными растворителями характеризуются разной стабильностью и временем жизни, что обнаруживает влияние взаимодействия ПАВ – растворитель на структурную организацию коллоидного раствора. Таким образом, мы имеем дело с необходимостью изучения и прояснение вопроса о том, насколько сильно упорядочение растворителя в окрестности монокарбоновых кислот с дальнейшей перспективой подробного описания взаимодействия ПАВ – ПАВ в растворах. Для этой цели в работе совместно используется экспериментальный анализ МУРН и МД моделирование предельных растворов монокарбоновых кислот в органических растворителях.

### **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 в растворах в рамках комплексного подхода.

### **Цель и задачи работы**

Целью настоящей работы являлось исследование методом молекулярно-динамического 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 малоуглового рассеяния нейтронов. При этом ставились следующие задачи:

1. Проведение МД моделирования чистых растворителей (декалин  $C_{10}H_{18}$ , d-растворители: бензол  $C_6D_6$  и декалин  $C_{10}D_{18}$ ), изучаемых в настоящей работе.
2. Проведение МД моделирования растворов монокарбоновых (миристиновой, стеариновой и олеиновой) кислот. Определение по данным МД моделирования объема молекул 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 данными инфракрасной (ИК) спектроскопии как дополняющего метода для определения степени димеризации кислот. Анализ модельных кривых МУРН для растворов на основе бензола и декалина.
4. Проведение экспериментов МУРН исследуемыми системами и описание полученных экспериментальных кривых в рамках построенной модели. Верификация работоспособности построенной модели и ее сравнение с интерпретацией в рамках однородного приближения. Определение и сравнение структурных параметров молекул кислот и сольватных оболочек в исследуемых органических растворах; 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 плотностные свойства декалина в жидком состоянии. В ее рамках исследованы объемные свойства насыщенных и ненасыщенных жирных кислот в декалине. На основании данных МД моделирования построены и проанализированы усредненные во времени пространственные распределения ПДР нейтронов для растворов

монокарбоновых кислот в бензоле и декалине. Сравнение найденных зависимостей наглядно демонстрирует существенные различия в ПДР на границе растворитель – растворенное вещество для бензола и декалина. Сделан вывод о том, что для растворителя с более сложной молекулярной структурой и бóльшим размером молекул влияние на МУРН модуляции ПДР растворителя проявляется в бóльшей степени. Дополнительно эффект замены растворителя подтверждается увеличением предельного мольного объема молекул кислот при переходе от бензола к декалину.

С использованием данных ИК спектроскопии как дополняющего метода построена модель описания данных МУРН исследуемыми системами, в рамках которой показано, что модуляция ПДР в области растворителя, связанная с присутствием молекулы кислоты оказывает существенное влияние на МУРН. Этот результат свидетельствует о природе неоднородности возникающей при замене растворителя и о необходимости учета свойств сольватной оболочки, т.е. области с модулированным распределением ПДР нейтронов, при анализе данных МУРН. До настоящего момента при структурной интерпретации данных МУРН растворами монокарбоновых кислот использовалось однородное приближение Гинье, приводящее, как было выяснено в рамках настоящей работы, к некорректным значениям параметров подгонки для растворов на основе декалина.

Впервые предложена микроструктурная модель описания данных МУРН для растворов монокарбоновых кислот в бензоле и декалине, учитывающая модуляцию ПДР нейтронов в области растворителя, связанную со специфической организацией растворителя на границе с молекулой растворенного вещества и димеризацию молекул кислот. В рамках построенной модели корректное описание экспериментальных данных МУРН исследуемыми системами достигается как для растворов в бензоле, так и для растворов в декалине.

Таким образом, был развит комплексный подход на основе совместного использования ИК спектроскопии, МУРН и МД моделирования к исследованию микроструктуры растворов монокарбоновых кислот в органических растворителях, учитывающий совокупность структурных особенностей изучаемых жидких систем (димеризацию молекул, *trans/gauche* подвижность алкильных радикалов, сольватную оболочку). Такой подход обеспечивает надежность интерпретации экспериментальных и теоретических данных по структурной организации растворителей на интерфейсах и, как следствие, позволяет изучать дисперсионные взаимодействия растворенное вещество – растворитель.

Найденные различия в свойствах сольватных оболочек кислот для двух растворителей объясняют особенности процессов агрегации/растворения кислот в органических растворителях, принимая во внимание взаимодействие кислота – растворитель. В частности, растворы насыщенных кислот в бензоле и декалине характеризуются существенно различными концентрациями перехода в нематическое состояние, которое детектируется посредством МУРН.

### **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, магнитных жидкостей, а исследованные бензол и декалин

являются растворителями, широко используемыми на практике. 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**

Основные результаты настоящей работы были доложены диссертантом 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 по молекулярно-динамическим исследованиям в науках по материаловедению и биологии (MSSMBS) в 2012 и 2014 году, г. Дубна и г. Москва; на XXII Международном совещании и Международной молодежной конференции по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния РНИКС-2012 в 2012 году, г. Зеленогорск (Ленинградская область); на XLVII Школе ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния ФКС-2013 в 2013 году, г. Зеленогорск (Ленинградская область); 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 (полный список представлен на страницах 140–143), 5 из которых входят в списки, рекомендуемые Высшей аттестационной комиссией для опубликования основных 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 (обзор литературы, методы исследования, результаты исследования растворов кислот и моделирования данных МУРН) и выводов. Материал иллюстрирован 46 рисунками и содержит 9 таблиц. Библиографический список содержит 115 источников.

## **Финансовая поддержка и благодарности**

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). 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).

# 1. Обзор литературы

В настоящей главе 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 магнитных жидкостей. Отдельная часть обзора литературных источников посвящена приложению методов молекулярно-динамического моделирования, широко используемых в настоящее время, к исследованиям в физике конденсированного состояния. В заключительной части проводится анализ результатов, полученных ранее при совместном исследовании коллоидных систем методами малоуглового рассеяния нейтронов и молекулярно-динамического моделирования. На основании проведенного анализа обосновывается выбор объектов исследования, цель и набор задач настоящей работы.

## 1.1. Органические растворы монокарбоновых кислот

### 1.1.1. Эффекты димеризации молекул кислот в неполярном окружении

Примерами ранних исследований, посвященных явлению димеризации монокарбоновых кислот в неполярных растворителях, можно считать работы [Pohl *et al.*, 1941; Maryott *et al.*, 1949], в которых состояние димеризации молекул кислот в растворах в бензоле и гептане было исследовано по измерениям диэлектрической восприимчивости растворов. Метод инфракрасной (ИК) спектроскопии был использован позже в [Bentley *et al.*, 1964; Allen *et al.*, 1966]. В [Allen *et al.*, 1966], например, наибольший интерес представляло относительное число димеризованных молекул кислот, которое обычно выражается константой равновесия, определяемой как отношение молярности димеров к квадрату полной молярности кислоты в растворе. Исследования поведения последней, как правило, проводятся в зависимости

от концентрации растворов кислот, их термодинамических параметров или при переменных составах растворителей.

Несколько позже в [Bulmer, Shurvell, 1973] было показано, что при увеличении концентрации раствора уксусной кислоты в тетрахлориде углерода кроме пиков поглощения, соответствующих группе C=O молекулы кислоты в ее свободном и димеризованном состоянии (1767 и 1715 см<sup>-1</sup>, соответственно), появлялись еще две полосы (1722 и 1781 см<sup>-1</sup>), которые были связаны с появлением олигомеров молекул кислот в растворах. Другими примерами работ, касающихся развития приложения ИК спектроскопии к исследованиям димеризации кислот в газовой фазе и растворах могут служить работы [Maréchal, 1987; Fujii *et al.*, 1988]. В последней детально описан метод определения коэффициентов экстинкции карбонильных (C=O) групп в составе мономеров и димеров молекул.

В настоящее время при анализе димеризации в системах, содержащих монокарбоновые кислоты, исследуются методами ИК спектроскопии [Park *et al.*, 2002; Sablinskas *et al.*, 2010], рамановской спектроскопии [Olbert-Majkut *et al.*, 2011], а также методами поглощения рентгеновского излучения [Horikawa *et al.*, 2012]. На рисунке 1 представлены спектры поглощения в ИК диапазоне от 1850 до 1650 см<sup>-1</sup>, соответствующие растворам муравьиной кислоты различной концентрации в диоксиде углерода и этане при нормальной температуре и давлении 88 бар.

Как видно из представленных зависимостей поглощения в диапазоне ИК излучения соответствующего частоте колебаний C=O группы, на состояние димеризации существенное влияние оказывает выбор растворителя. Однако общей тенденцией, обнаруженной вне зависимости от используемого типа растворителя, является увеличение относительного числа димеризованных молекул при увеличении полной концентрации кислоты в растворе.



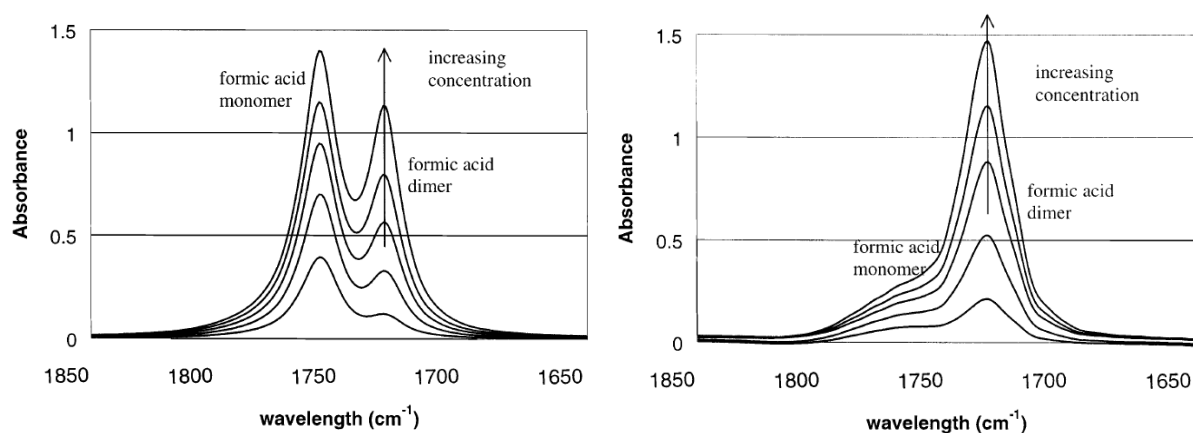


Рисунок 1 [Park *et al.*, 2002, рисунки 3 и 4]. Спектры поглощения ИК излучения, соответствующие поглощению группы C=O (диапазон волновых чисел 1850 – 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) для растворов муравьиной кислоты в диоксиде углерода (слева) и этане (справа) при температуре 303 К и давлении 88 бар. Направление стрелок соответствует увеличению концентрации растворов.

В дополнение к экспериментальным методикам в анализе димеризации широко применяются методы компьютерного моделирования [Tjahjono *et al.*, 2008; Tjahjono *et al.*, 2010; Xu, Yang, 2010; Pham *et al.*, 2013], позволяющие проводить на основании сравнения с экспериментальными данными детальный анализ влияния на состояние димеризации кислот температуры раствора и полярности растворителя. Например, на рисунке 2 представлены найденные в [Pham *et al.*, 2013] зависимости доли неассоциированных молекул кислот для ряда растворителей, широко применяемых на практике, в зависимости от температуры растворов. Общей тенденцией наблюдаемой в данном случае для различных растворителей является увеличение доли неассоциированных молекул кислоты с ростом температуры.

Как видно из представленных результатов, с повышением полярности растворителя происходит снижение доли димеризованных кислот в растворе и при комнатной температуре. Так для растворов бензойной кислоты в неполярном гептане и толуоле доля одиночных (неассоциированных) молекул кислоты не превосходит 10% от их общего числа.

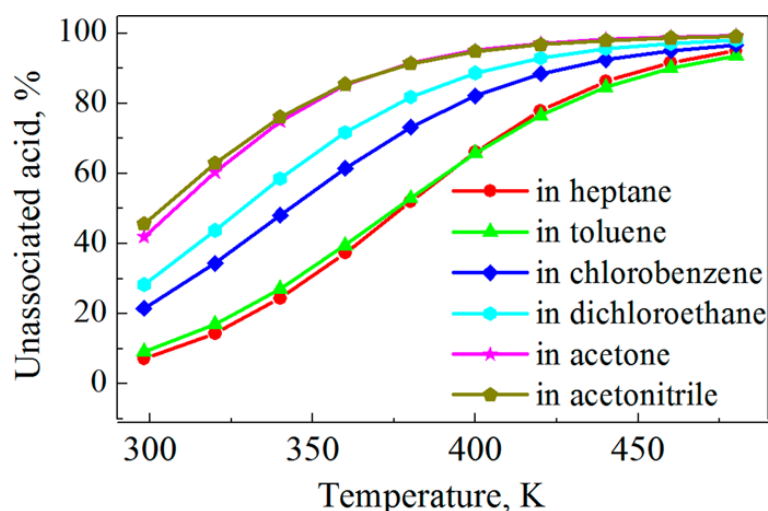


Рисунок 2 [Pham *et al.*, 2013, рисунок 5]. Температурные зависимости доли одиночных молекул кислот в растворах в гептане, толуоле хлорбензоле, дихлорэтане, ацетоне и ацетонитриле.

В рассматриваемой области научных исследований в меньшей степени представлены результаты для растворов жирных кислот, структурные свойства которых по обнаруженным диссертантом источникам были исследованы в измерениях электрической поляризации [Maryott *et al.*, 1949], а также методами осмометрии [Levy *et al.*, 1975] и ИК спектроскопии [Yamamoto *et al.*, 1999].

### 1.1.2. Изомерия алкильных радикалов молекул кислот

Дополнительно к димеризации в органических растворах жирных кислот, имеющих в своем составе длинные алкильные радикалы, структурные особенности этих растворов определяются собственной ненулевой конформационной подвижностью алкильных цепей. Изучение этого свойства молекул кислот аналогично изучению структурных особенностей *n*-алканов (парафинов), конформационная подвижность которых традиционно описывается в рамках *trans/gauche* изомерии.

Ранние работы в этом направлении [Pitzer, 1940; Taylor, 1948] были связаны с теоретическим описанием динамики и структуры углеводородных

цепей в терминах межконцевого расстояния в алкильной цепи (длины отрезка, соединяющего концы цепи, англ. «end-to-end distance») и усредненных радиусов. Вопрос о нежесткой структуре молекул насыщенных углеводородов в растворах поднимался при экспериментальном исследовании их диффузии в тетрахлориде углерода в [Dewan, Van Holde, 1963] и анализе результатов ИК спектроскопии, полученных при исследовании чистых *n*-алканов в жидком состоянии [Snyder, 1967; Snyder, Zerbi, 1967], демонстрировавших отклонение структуры молекул кислот от *all-trans* конформации. В работах [Brady *et al.*(I), 1969; Brady *et al.*(II), 1969] исследования растворов методом рентгеновской дифракции позволило определить межконцевое расстояние в галогенированных *n*-алканах с длинами алкильных цепей от 8 до 22 атомов углерода в растворах в декалине. Полученные авторами результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1 [Brady *et al.* (II), 1969, таблица 1]. Межконцевое расстояние  $r_{ee}$  галогенированных *n*-алканов в растворах и абсолютная ошибка их определения  $\Delta$  по данным рентгеновской дифракции в зависимости от количества атомов углерода в составе алкильной цепи  $N$ .

$N$	8	10	12	14	16	18	20	22
$r_{ee}$ , нм	0.94	1.12	1.26	1.44	1.60	1.78	1.95	2.03
$\Delta$ , нм	0.19	0.22	0.20	0.21	0.21	0.20	0.20	0.20

В 1978 году статистические свойства структуры молекулы *n*-бутана как простейшего примера молекулы проявляющей свойство *trans/gauche* изомерии были исследованы в рамках модельных методик. Так, в [Weber, 1978] была построена молекулярно-динамическая модель бутана в жидком состоянии, а в [Ryskaert, Bellemans, 1978] в рамках динамической модели были исследованы бутан и декан в конденсированном состоянии. Метод Монте-Карло моделирования был использован в [Rebertus *et al.*, 1979] для

растворов бутана в тетрахлориде углерода и жидком состоянии. Работа [Pratt *et al.*, 1978] была посвящена построению статистической модели жестких сфер для молекулы бутана в тетрахлориде углерода, бутане и гексане и привела к заключению о существенном влиянии растворителя на *trans/gauche* изомерию бутана по сравнению с результатами для газовой фазы. Более поздними примерами приложения модельных методик для исследования *trans/gauche* изомерии являются работы [Edberg *et al.*, 1986; Nairn, Braun, 1981].

С точки зрения изучения конформационной подвижности длинных алкильных цепей интерес представляют результаты молекулярно-динамического исследования чистого *n*-декана, полученные в [Ryckaert, Bellemans, 1978]. На рисунке 3 представлено частотное распределение межконцевых расстояний.

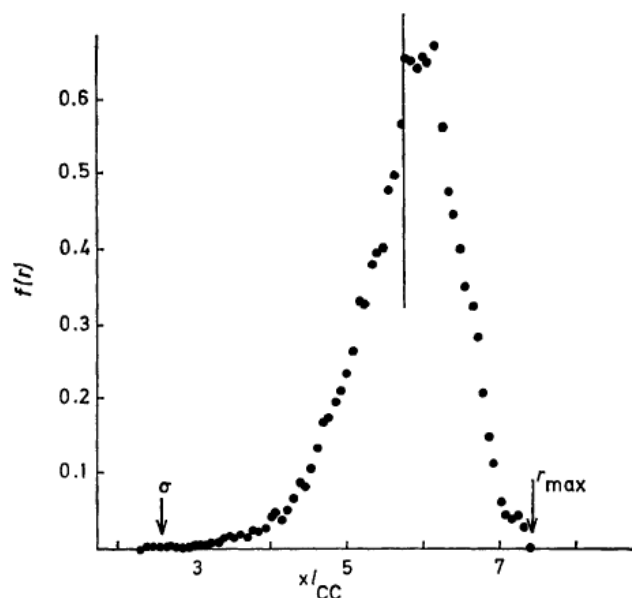


Рисунок 3 [Ryckaert, Bellemans, 1978, рисунок 5]. Функция распределения межконцевых расстояний  $f(r)$  молекул *n*-декана ( $N = 10$ ), в качестве единицы измерения длины выбрана длина связи С–С. Стрелки соответствуют длине в *all-trans* конформации ( $r_{max}$ ) и величине дисперсии полученного распределения  $\sigma$ , вертикальная линия соответствует полученному среднему значению расстояния  $r_{ср}$ .

Найденная зависимость была построена по молекулярно-динамической траектории для 27 молекул декана в жидком состоянии длительностью 19 пс и шагом интегрирования уравнений движения 3.9 фс ( $1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}$ ), обеспечивающим достаточный уровень точности сохранения полной энергии в системе. В качестве единицы измерения длины на графике используется длина C–C связи, заданная в ходе моделирования в [Rysckaert, Bellemans, 1978] постоянной и равной 0.153 нм. Среднее значение, найденное авторами (5.76 длин C–C связей) в пересчете приводит к значению 0.881 нм, которое оказывается ниже полученного ранее в [Brady *et al.* (II), 1969] по данным рентгеновской дифракции для йодированного декана ( $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{I}_2$ ) значения 1.18 нм. Такая разница может быть обусловлена не только различным типом окружения каждой конкретной молекулы декана, поскольку термодинамические параметры, использованные при моделировании, соответствовали температуре системы на уровне 480 К, тогда как дифракционные эксперименты проводились при 320 К (выше комнатной, чтобы увеличить растворимость галогенированных алканов).

Несколько недавних работ, выполненных с доступной в настоящей момент экспериментальной точностью, демонстрируют возможности методов исследования явления *trans/gauche* изомерии алканов в газовой фазе [Balabin, 2009], чистом состоянии [Goworek *et al.*, 2009; Goworek *et al.*, 2011; Ya *et al.*, 2011], а также в растворах в неполярных растворителях [Nikki *et al.*, 2001; Tynkkynen *et al.*, 2012]. Результаты приложения модельных методик к исследованию изомерных эффектов посвящены работы [Thomas *et al.*, 2006; Ferguson *et al.*, 2009; Balabin, 2011].

### 1.1.3. Практическое применение растворов кислот

Как отмечалось во введении, растворы жирных монокарбоновых кислоты используются при стабилизации коллоидных систем, в которых молекулы кислот, адсорбированные на поверхности частиц дисперсной фазы,

предотвращают их слипание и, таким образом, стабилизируют систему в целом. Примером таких систем являются магнитные жидкости, в которых наноразмерные частицы магнетита окружены слоем молекул ПАВ. Одним из самых распространенных ПАВ, используемых на практике для стабилизации магнитных жидкостей на основе слабополярных органических растворителей, является олеиновая кислота ( $C_{17}H_{33}COOH$ ),  $\omega$ -9 мононенасыщенная монокарбоновая кислота с двойной связью посередине молекулы. [Rosensweig, 1985].

В силу своего малого размера частицы магнетита обладает однодоменной магнитной структурой, а магнитная жидкость в целом проявляет свойства суперпарамагнитного вещества. Широкие возможности практического приложения магнитных жидкостей обусловили активное исследование их свойств и влияния на микроструктуру выбора ПАВ и растворителя. В настоящее время для исследования структуры магнитных жидкостей и критических явлений в них активно применяется метод малоуглового рассеяния нейтронов [Авдеев, Аксенов, 2010; Аксенов и др., 2011]. Схематично микроструктура магнитной жидкости представлена на рисунке 4.

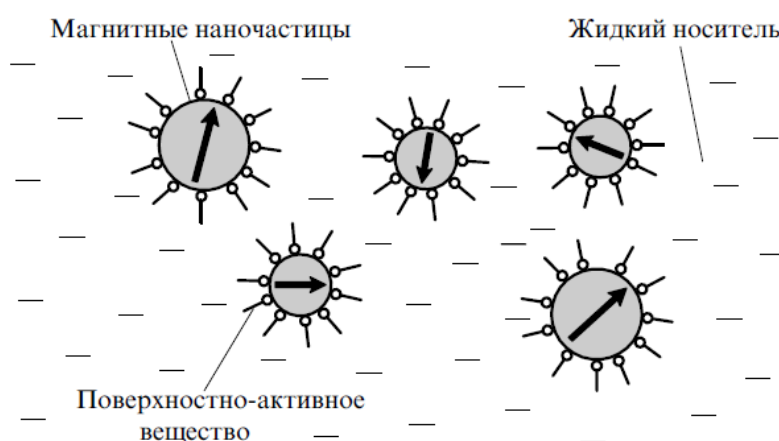


Рисунок 4. [Авдеев, Аксенов, 2010, рисунок 1] Принципиальная схема микроструктуры магнитной жидкости: наночастицы магнетита  $d = 2-20$  нм с однодоменной магнитной структурой (стрелки) покрыты слоем ПАВ.

С использованием метода МУРН, например, в [Avdeev *et al.*, 2007; Avdeev *et al.*, 2009] было показано, что различные монокарбоновые кислоты имеют различную стабилизирующую активность, что проявляется как разница в распределении частиц магнетита по размерам в конечной жидкости в зависимости от используемого ПАВ. Данный вывод был сделан при анализе данных МУРН для магнитных жидкостей при фиксированном объемном содержании магнетита в декалине и при его стабилизации насыщенными жирными кислотами с разной длиной алкильной цепи (стеариновая, пальмитиновая, миристиновая, лауриновая кислоты) и ненасыщенной олеиновой кислотой. Экспериментальные МУРН спектры систем представлены на рисунке 5.

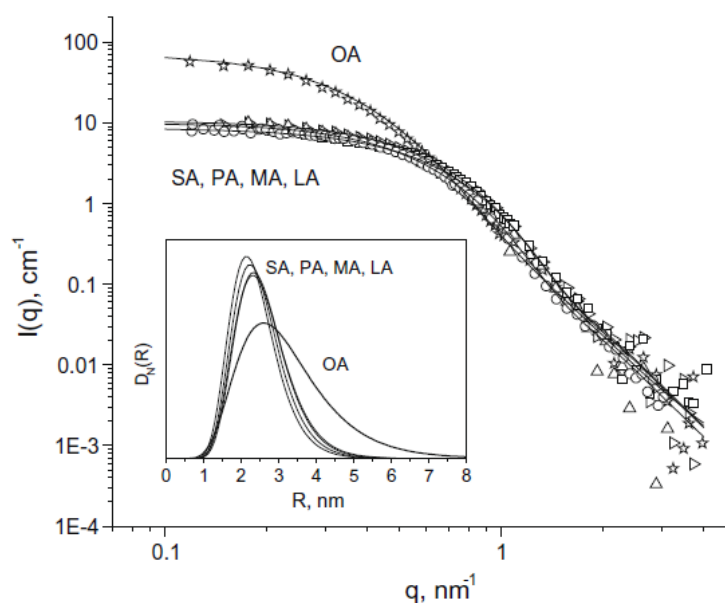


Рисунок 5 [Avdeev *et al.*, 2009, рисунок 2]. Экспериментальные кривые МУРН магнитными жидкостями (магнетит 1.5 об.%) на основе декалина с использованием в качестве ПАВ ненасыщенной олеиновой кислоты (oleic acid, OA), а также насыщенных стеариновой (stearic acid, SA), пальмитиновой (palmitic acid, PA), миристиновой (myristic acid, MA) и лауриновой (lauric acid, LA) кислот. Сплошными линиями представлены результаты их модельной обработки. На вставке представлены распределения частиц по размерам полученные из анализа МУРН.

Распределения частиц по размерам, представленные на вставке рисунка 5, были найдены из анализа экспериментальных кривых в приближении модели сферически симметричных ядра-оболочки. Как видно из полученных распределений, выбор типа ПАВ влияет на микроскопическую структуру магнитных жидкостей. Как следствие, наблюдаются существенные различия и в их макроскопических свойствах (магнитная восприимчивость, вязкость и магнитовязкостный эффект и т.д.).

Еще одним экспериментально обнаруженным аспектом структурных свойств магнитных жидкостей (магнетит/олеиновая кислота/бензол) является эффект избытка ПАВ, исследованного в [Петренко и др., 2009; Нагорный и др., 2014] методом малоуглового рассеяния нейтронов. Так, было обнаружено, что при избытке ПАВ свыше 25 об.% стабильность магнитных жидкостей резко падала, и в системе наблюдалась необратимая агрегация магнетита. Ниже указанного значения объемной доли ПАВ эффект влияния его избытка на стабильность систем оставался незначительным: какой-либо заметной агрегация магнетита и молекул кислот не наблюдалось.

В рассматриваемых системах все типы взаимодействий, определяющих их микроструктуру, можно условно разделить на четыре типа: взаимодействие частиц магнетита между собой, их взаимодействие с молекулами ПАВ, взаимодействие ПАВ – ПАВ и вклад компоненты взаимодействия ПАВ – растворитель. Среди указанных типов при создании систем с заранее заданными свойствами особый интерес представляют два последних. Связано это с возможностью эффективного контроля над микроструктурой (и, как следствие, макроскопическими свойствами) синтезируемых систем выбором стабилизирующего агента и растворителя, соответственно.

Следует отметить, что, в частности, олеиновая кислота активно применяется и в стабилизации других типов коллоидных растворов, таких как растворы наночастиц оксида кремния в различных типах окружения [Li,



Zhu, 2003], органические масляные смазки, модифицированные графеном [Zhang et al., 2011].

#### 1.1.4. Исследование растворов кислот методом МУРН

Несмотря на слабый сигнал когерентного МУРН, в некоторых случаях для разбавленных растворов малых молекул (тетраметилмочевины [Bezzabotnov *et al.*, 1992; Jancsó *et al.*, 1994] и N,N'-тетраметилмочевины в тяжелой воде [Székely *et al.*, 2007; Székely, Jancsó, 2009], фуллерена C<sub>60</sub> в дисульфиде углерода [Affholter *et al.*, 1993; Gripon *et al.*, 1996; Melnichenko *et al.*, 1999; Henderson, 1997; Migliardo *et al.*, 2004; Tropin *et al.*, 2008; Avdeev *et al.*, 2010], монокарбоновых кислот в дейтерированном бензоле [Petrenko *et al.*, 2009] удается получить информацию о структуре и взаимодействии растворенных молекул с использованием однородного приближения Гинье.

Подход к анализу взаимодействия в растворах монокарбоновых кислот был предложен в [Petrenko *et al.*, 2009] при исследовании методом МУРН растворов в дейтерированном бензоле мононенасыщенной олеиновой кислоты (ОК, C18:1), ее насыщенного аналога стеариновой (СК, C18) кислоты и, дополнительно, насыщенной миристиновой (МК, C14) кислоты, обладающей меньшей длиной алкильной цепи. Диапазон исследуемых концентраций растворов выбирался с одной стороны из требования достаточного уровня когерентного сигнала рассеяния, а с другой требованием минимизации структурного фактора, связанного с взаимодействием молекул кислот между собой в растворе. Были исследованы несколько растворов в диапазоне концентраций 5–35 об.% (ОК), 2–7 об.% (СК) и 3–25 об.% (МК). При существенном увеличении объемной доли кислот для некоторых из исследуемых систем обнаруживалась агрегация молекул кислот, проявляющаяся как резкое увеличение интенсивности изотропного (относительно радиального угла рассеяния,  $\varphi$ ) рассеяния при малых значениях модуля переданного волнового вектора,  $q$ . Примеры кривых

МУРН для растворов стеариновой кислоты в момент перехода в агрегированное состояние представлены на рисунке 6.

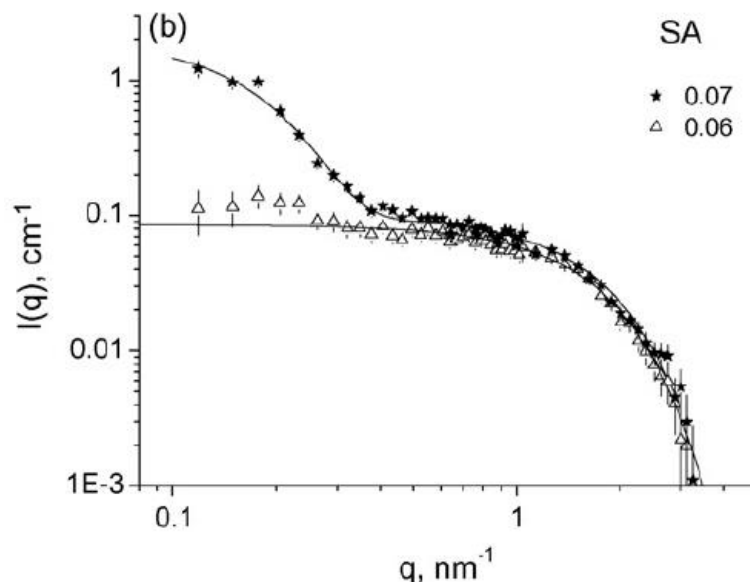


Рисунок 6 [Petrenko *et al.*, 2009, рисунок 3b]. Кривые МУРН для растворов стеариновой кислоты (SA) в дейтерированном бензоле при концентрации 6 и 7 об.%.

Как видно из представленных зависимостей интенсивностей малоуглового рассеяния, граница эффекта перехода в агрегированное состояние молекул кислот является достаточно резкой. При увеличении объемной доли стеариновой кислоты на 1 об.% была получена зависимость интенсивности, качественно отличающаяся от кривой для менее концентрированного раствора. Для миристиновой и олеиновой кислот в исследованной области концентраций перехода в агрегированное состояние не наблюдалось.

Интерпретация данных МУРН в области концентрации до перехода в агрегированное состояние (так называемую нематическую фазу) была выполнена в [Petrenko *et al.*, 2009] с использованием модифицированного

однородного приближения Гинье, которое может быть представлено в следующем виде:

$$I(q) = I(0) \exp[-q^2 R_g^2 / 3] + bkg, \quad (1.1)$$

где  $I(0)$  имеет смысл рассеяния под нулевым углом,  $R_g$  – видимый (или кажущийся) радиус инерции рассеивающей частицы, а параметр  $bkg$  представляет собой аддитивную константу, описывающую некогерентное рассеяние (фон) водородом, входящим в состав монокарбоновых кислот. В результате подгонки экспериментальных кривых были получены зависимости от концентрации величин  $R_g$  и  $I(0)$ . Экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния, нормированные на объемную долю кислоты в исследованном растворе, и кривые, полученные при их подгонке с вариацией трех параметров в формуле (1.1), представлены на рисунке 7.

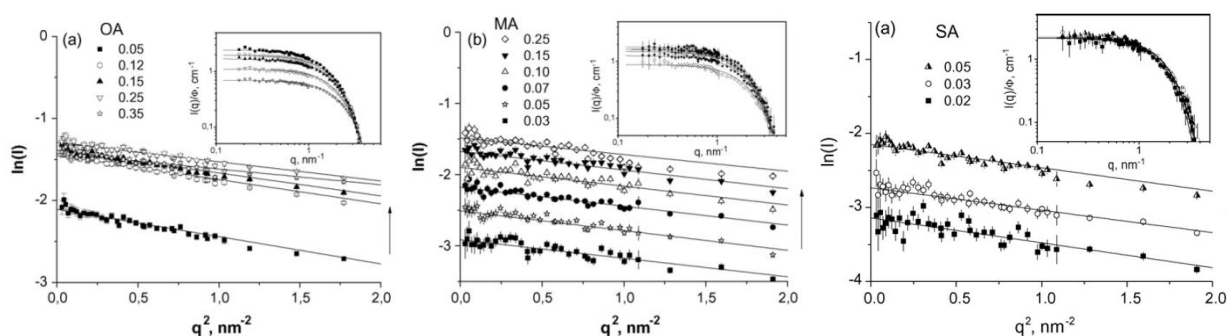


Рисунок 7 [Petrenko *et al.*, 2009, слева-направо рисунки 1a, 1b и 3a]. Экспериментальные кривые МУРН и результат их подгонки в рамках однородного приближения (1.1), представленные на графиках Гинье  $\ln(I)$  от  $q^2$  для растворов олеиновой (OA), миристиновой (MA) и стеариновой (SA) кислот. Вставки: кривые  $I(q)$  в дважды логарифмическом масштабе.

Использованный подход позволил качественно описать экспериментальные данные МУРН, а значения параметров, предсказанные в его рамках, были затем использованы для определения характерных типов

взаимодействия в исследуемых системах. Корректность результатов подтверждалась характерным для параметра  $bkg$  линейным ростом при увеличении концентрации кислот (и, как следствие, водорода) в системах. Данный подход позволил определить, что для олеиновой и миристиновой кислот в бензоле преобладают силы отталкивания, тогда как для стеариновой кислоты – притяжения. С этим обстоятельством авторы связали различия в их стабилизирующих свойствах, обнаруженные для магнитных жидкостей в [Avdeev *et al.*, 2009], и различия пороговых концентраций кислот, при которых наблюдается их агрегации в растворах.

Представленный подход подразумевает однородность рассеивающих молекул и их резкую границу с растворителем, что является достаточным для качественного описания особенностей взаимодействия между молекулами ПАВ в растворах на основе бензола. Однако при переходе к растворителям с более сложной молекулярной структурой (например, декалин, размер молекулы которого приблизительно в два раза превосходит размер молекулы бензола) можно ожидать существенного влияния на данные рассеяния специфической организации растворителя на границе раздела, т.е. проявления неоднородности ПДР нейтронов растворителя в окрестности растворенных молекул.

Особенностью органических растворов является возможность описания взаимодействия в них посредством дисперсионного (ван-дер-ваальсового) и электростатического (слабо выраженного для углеводородной части молекул) взаимодействий, поскольку квантовых эффектов (комплексов переноса зарядов и т.д.) в них не наблюдается. По этой причине для исследования описанных процессов организации растворителя подход классического молекулярно-динамического моделирования, основанного на решении динамических уравнений для системы взаимодействующих частиц, может быть использован с достаточно высокой эффективностью и надежностью в отношении получаемых модельных структур.

## 1.2. МД в исследовании растворов

### 1.2.1. Классическое МД моделирование

На сегодняшний день классическое молекулярно-динамическое (МД) моделирование, является одним из широко применяемых методов в модельных исследованиях в физике конденсированного состояния [см., например, Kholmurodov, 2009; Kholmurodov, 2013]. Вследствие неуклонного роста производительности современных вычислительных комплексов [Янилкин и др., 2010] и новейших технологий, основанных на графических вычислениях [Morozov *et al.*, 2011], модельный подход охватывает все бóльшие пространственно-временные масштабы и позволяет проводить моделирование вещества в конденсированном состоянии с количеством структурных единиц на уровне миллионов в течение времен порядка сотен наносекунд.

Характерной особенностью метода является детальное описание динамики моделируемых систем на микроскопическом уровне с точностью до положения каждого атома в системе и изменения этого положения с течением времени. Это обстоятельство открывает широкие возможности использования метода в дополнение к экспериментальным методикам структурных исследований, а развитие такого приложения методик моделирования является актуальной задачей на современном этапе их развития как предметной области знания. Доминирующие в органических растворах и отмеченные в предыдущей части настоящего раздела взаимодействия – дисперсионное и электростатическое – могут быть полностью описаны в рамках МД подхода соответствующими потенциалами (Леннарда-Джонса и кулоновским, соответственно) посредством задания трех параметров для каждого атома.

Детальное описание микроструктуры растворов, предоставляемое методом, может быть использовано для непосредственного определения

пространственных распределений плотности длины рассеяния (ПДР) нейтронов и последующего моделирования данных МУРН исследуемыми системами с выделением вклада упорядочения растворителя в МУРН. Примеры приложения метода МД моделирования к исследованиям эффектов сольватных оболочек белковых структур в растворах и для случаев небелковых рассеивающих частиц будут приведены, соответственно, в пунктах 1.3.1 и 1.3.2 настоящего раздела.

Еще одним важным аспектом использования МД моделирования является то обстоятельство, что несмотря на приближенное описание потенциалов взаимодействия, все их параметры задаются пользователем того или иного пакета (алгоритма, машинного кода и пр.) и могут быть легко изменены или исключены из рассмотрения для выделения и исследования целевого свойства системы/процесса. Более того, в методе часто реализуются дополнительные ограничения на подвижность элементов изучаемых систем и упрощенное описание структур, существенно упрощающие обработку.

### **1.2.2. Исследования белковых систем**

В 2013 году Мартин Карплус, Майкл Левитт и Ари Варшель были удостоены Нобелевской премии в области химии «за развитие многомасштабных моделей комплексных химических систем». В обращении нобелевского комитета была особо отмечена важность развиваемых методик для исследований, с акцентом на связь моделирования с интерпретацией и предсказанием результатов реального эксперимента. Возможность именно такого использования МД моделирования, апеллирующего к данным реальных экспериментов, всегда была основным приоритетом, определяющим направление развития всех модельных методик.

Первая работа по компьютерному МД моделированию белковой структуры, в которой динамика молекулы ВРТИ (ингибитора трипсина бычьей поджелудочной железы) была исследована в вакууме, увидела свет в

1977 году [McCammon *et al.*, 1977]. Структура этого белка по данным рентгеноструктурного анализа стала известна двумя годами ранее и послужила, благодаря своему малому размеру, «молекулой водорода», т.е. примером простейшей системы, для методик МД моделирования белков. Хотя длительность моделирования в реальном времени составила всего 9.2 пс, в результате были получены очень важные сведения о структурно-динамических свойствах макромолекулы, сыгравшие важную роль в изменении представления о белке как системе с относительно жесткой структурой, в пользу системы динамической, движение которой определяет ее функциональные свойства.

Исследование белковых систем в нативном состоянии представляет собой отдельное направление развития и приложения методов МД моделирования, о чем свидетельствует наличие в настоящее время специальных баз данных описания внутри- и межмолекулярного взаимодействия и пакетов МД моделирования, ориентированных на расчеты белковых систем, например, широко известного пакета AMBER [Case *et al.*, 2012]. Для хранения кристаллических структур, полученных по результатам рентгеноструктурного анализа белков в кристаллическом состоянии, существует специальная база данных – Protein Data Bank, данные которой могут быть непосредственно использованы в конкретном пакете МД моделирования.

Особое внимание в МД моделировании белковых систем уделяется влиянию окружения молекулы белка на ее структуру (например, в сравнении с кристаллической) и, как следствие, ее функциональные свойства. Так например, в 1988 вышла работа [Levitt, Sharon, 1988], в которой динамические свойства молекулы ВРТИ были исследованы в вакууме и водном окружении. Сравнение между двумя окружениями системы позволило авторам сделать вывод о том, что среднеквадратичное отклонение атомов в структуре белка в растворе от их положения в кристаллическом

состоянии для водного раствора на 30% меньше аналогичного значения для вакуума. Хотя работа [Levitt, Sharon, 1988] и содержит указания на более ранние попытки исследования растворов (работы с 1982 по 1987 год) белка ВРТИ, рассматриваемые в них модели окружения белка были либо слишком огрубленными, либо приводили к завышенным оценкам для среднеквадратичного отклонения от кристаллической структуры.

Обзорная работа Карплуса и Маккэммона [Karplus, McCammon, 2002] содержит информацию о развитии метода МД моделирования в приложении к белковым структурам, начиная с 1977 года, и об исследованиях-современниках. Несмотря на детальное описание микроструктуры белковых структур в нативном состоянии в рамках метода классического МД моделирования, авторами [Karplus, McCammon, 2002] не умаляется общенаучное значение реального физического эксперимента: *«Без сомнения, эксперимент имеет огромное значение в процессе проверки модельного подхода: сравнение расчетных и экспериментальных данных может служить критерием для улучшения самой методики моделирования. Что, в частности, очень важно, поскольку теоретический расчет системных ошибок в МД моделировании невозможен, то есть ошибки, вызванные использованием (полу-) эмпирических потенциалов просто невозможно оценить...»* [Karplus, McCammon, 2002, стр. 646].

### **1.2.3. Исследования органических растворов**

Развитие методов МД моделирования в приложении к небелковым системам, как видно из проводимого анализа литературы, началось в 70-х гг. прошлого столетия. Его развитие в последние годы, связанное с ростом вычислительных мощностей, позволяет сегодня ставить задачи изучения структурных и термодинамических свойств растворов на основе их моделирования.



Примером такого изучения является недавняя работа по определению предельного парциального молярного объема растворов жирных монокарбоновых (миристиновой, стеариновой и олеиновой) кислот в бензоле [Авдеев и др., 2009] по данным МД моделирования. В работе было показано, что в МД ячейке, содержащей 2000 молекул бензола, достигается приемлемая точность (погрешность не более 3%) определения значений объемов, находящихся в хорошем соответствии с экспериментальными данными прецизионной вибрационной денситометрии [Рамазанова и др., 2007].

Для расчетов объемов кислот использовались данные о функциях радиального распределения (ФРР) в растворах между всеми возможными парами атом кислот – атом растворителя. Расчет проводился по формуле:

$$V^{\infty} = \int_{r < \lambda} 4\pi r^2 (1 - g(r)) dr \bigg/ \left(1 - \frac{1}{V}\right) \int_{r < \lambda} 4\pi r^2 g(r) dr \quad (1.2)$$

где  $g(r)$  имеет смысл ФРР для некоторой пары типов атомов,  $V$  – объем МД ячейки, а  $\lambda$  – предел вычисления ФРР. В качестве результата было показано, что конфигурация молекулы кислоты (на основании сравнения данных для олеиновой и стеариновой кислоты) не влияет на значение ее мольного объема. Сравнение результатов, полученных для миристиновой и стеариновой кислоты, демонстрировало пропорциональную зависимость молярного объема от длины алкильной цепи в составе молекулы кислоты.

Особое внимание следует уделить моделированию чистого растворителя для дальнейшего корректного исследования растворов. При этом параметры межмолекулярного взаимодействия выбираются и уточняются исходя из термодинамических свойств растворителя. Так, использованные при МД исследовании термодинамических свойств растворов монокарбоновых кислот в [Авдеев и др., 2009] параметры были определены в [Jorgensen, Severance, 1990] и обеспечивали достаточный

уровень соответствия модельных предсказаний с экспериментальными данными для бензола в газообразном и жидком состоянии, а также в смесях с водой.

С использованием метода МД моделирования могут быть детально изучены чистые вещества, молекулы которых обладают различными стереоизомерными формами, а термодинамические свойства таких систем зависят от пропорции компонентов. Одним из таких веществ является упоминавшийся уже декалин, который может существовать в двух (*цис*- и *транс*-) стереоизомерных формах, отличающихся положением углеводородных колец относительно центральной С–С связи. Изучение плотностных свойства декалина в зависимости от содержания одной из изомерных форм методом вибрационной денситометрии было проведено [Miyake *et al.*, 2007]. Схематичное представление различных типов изомеров для данного соединения представлено на рисунке 8.

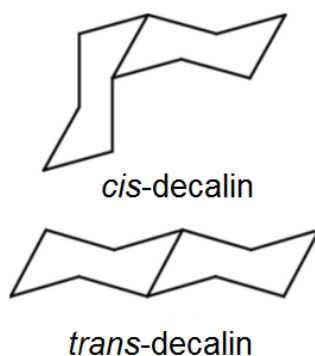


Рисунок 8 [Miyake *et al.*, 2007, рисунок 1]. Схематическое изображение различий в молекулярной структуре стереоизомерных форм декалина.

В [Miyake *et al.*, 2007] дополнительно к экспериментальной методике определения плотности чистых декалинов и их смесей была разработана МД модель жестких сфер (каждая из которых соответствует молекуле декалина в одной из возможных изомерных форм), взаимодействующих только

посредством сил Ван-дер-Ваальса (вследствие электронной нейтральности молекулы в целом) и точно описывающая при выбранном наборе параметров плотностные свойства *цис*- и *транс*-декалина и их смесей. Полноатомной МД модели для декалина не обсуждалось, поскольку в рассматриваемой авторами задаче более детального исследования структурной организации растворителя не требовалось. С другой стороны, как можно было убедиться на примере [Авдеев и др., 2009], использование полноатомных МД моделей для декалина могло бы предоставить возможность более детального изучения особенностей структурной организации в растворах на его основе с учетом стереоизомерного эффекта.

### **1.3. Приложение метода МД моделирования к анализу малоуглового рассеяния коллоидными системами**

#### **1.3.1. Влияние сольватной оболочки на малоугловое рассеяние растворами белков**

В вышеупомянутой работе [Levitt, Sharon, 1988], кроме определения влияния водного окружения на динамические и структурные свойства молекулы ВРТИ, дополнительно был проведен анализ упорядочения воды на поверхности молекулы белка. Исследование свойств молекул воды в ближайшей окрестности белка показал, что ее плотность на 20% превышает плотность воды в объеме МД ячейки.

Анализ динамических свойств молекул воды, условно разделенных на два класса, расположенных вблизи полярных азот и кислородсодержащих (класс 1) и неполярных углерод- и серосодержащих (класс 2) групп показал, что вблизи поверхности белка характерное время нахождения молекул в каждом из классов мало, порядка 4 пс и 1 пс для классов 1 и 2, соответственно. Однако для 10 сильно связанных с белком молекул воды в классе 1 это время достигало 100 пс. При моделировании молекулы воды переходили из одного класса в другой или покидали смежную с

поверхностью белка область, и за 100 пс только 34% молекул класса 1 оставались в нем, тогда как для класса 2 это значение составляет всего 12%. Несмотря на полученный результат, одного метода МД моделирования для заключения о наличии гидратной оболочки в реальных растворах было недостаточно вследствие постановки модельного подхода.

Возможность описания данных МУРР раствором тропонина С при учете 180 молекул воды с большей плотностью на поверхности белковой структуры была доложена в [Hubbard *et al.*, 1988]. Однако авторами отмечалось, что к похожему эффекту могут приводить и конформационные изменения в структуре самой молекулы белка вблизи ее поверхности, таким образом, требовалось использование дополнительных методик для подтверждения эффекта влияния сольватной оболочки на МУРР. Этот вопрос решился в пользу влияния сольватной оболочки в работе [Svergun *et al.*, 1998], в которой помимо рентгеновского рассеяния было использовано малоугловое рассеяние нейтронов. С использованием замещения водорода в системах исследования на дейтерий, имеющий отличную от водорода длину рассеяния (метод вариации контраста), удалось разделить указанные эффекты для растворов белков. Описание классической методики вариации контраста для белковых водных растворов можно найти в [Останевич, Сердюк, 1982]. При подгонке экспериментальных кривых была использована программа CRY SOL [Svergun *et al.*, 1995] (для кривых МУРР), и ее модификация CRYSON (для кривых МУРН). Таким образом, был экспериментально доказан эффект влияния сольватной оболочки на данные малоугловой дифракции.

В обзорной работе [Makarov *et al.*, 2002] собраны данные для известных проявлений эффекта влияния сольватной оболочки на данные экспериментальных методик. В работе [Seki *et al.*, 2002] было проведено моделирование данных МУРР для растворов белков на основании данных МД моделирования. В ней для анализа влияния сольватной оболочки на

данные МУРР для водного раствора миоглобина была построена широко используемая в настоящее время (оригинальная или с модификациями) методика моделирования кривой МУРР по данным МД расчетов, которая использует следующие соображения.

В случае МУРР амплитуда рассеяния связана с пространственным распределением электронной плотности в системе следующим образом:

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int_V (\rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} + (2\pi)^3 \bar{\rho} \delta(\mathbf{q}) \quad (1.3)$$

где  $\bar{\rho}$  – плотность чистого растворителя, а  $\mathbf{q}$  – переданный волновой вектор. Для моделирования спектров МУРН следует рассматривать ПДР нейтронов системы. Если ввести пространственное распределение отклонения электронной плотности системы  $\delta\rho(\mathbf{r})$  и принять во внимание, что рассеяние под нулевым углом ( $q = 0 \text{ нм}^{-1}$ ) в реальном эксперименте не детектируется, получаем из (1.3):

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \delta\rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.4)$$

Для последующего расчета кривых МУРР весь объем систем, т.е. раствора  $\mathbf{U}$  и воды как чистого растворителя  $\mathbf{V}$ , разбивается на три непересекающиеся области пространства, как это показано на рисунке 9.

Очевидно, что при таком делении для систем  $\mathbf{U}$  и  $\mathbf{V}$  флуктуации плотности можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \delta\rho_U(\mathbf{r}) &= \delta\rho_p(\mathbf{r}) + \delta\rho_h(\mathbf{r}) + \delta\rho_b(\mathbf{r}) \\ \delta\rho_V(\mathbf{r}) &= \delta\rho_{\bar{p}}(\mathbf{r}) + \delta\rho_{\bar{h}}(\mathbf{r}) + \delta\rho_{\bar{b}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.5)$$

где  $\delta\rho_\lambda(\mathbf{r})$  ( $\lambda = p, h, b, \bar{p}, \bar{h}, \bar{b}$ ) имеет ненулевое значение только в области  $\lambda$ . По аналогии с (1.5) можно записать для амплитуд:

$$\begin{aligned} F_U(\mathbf{q}) &= F_p(\mathbf{q}) + F_h(\mathbf{q}) + F_b(\mathbf{q}) \\ F_V(\mathbf{q}) &= F_{\bar{p}}(\mathbf{q}) + F_{\bar{h}}(\mathbf{q}) + F_{\bar{b}}(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (1.6)$$

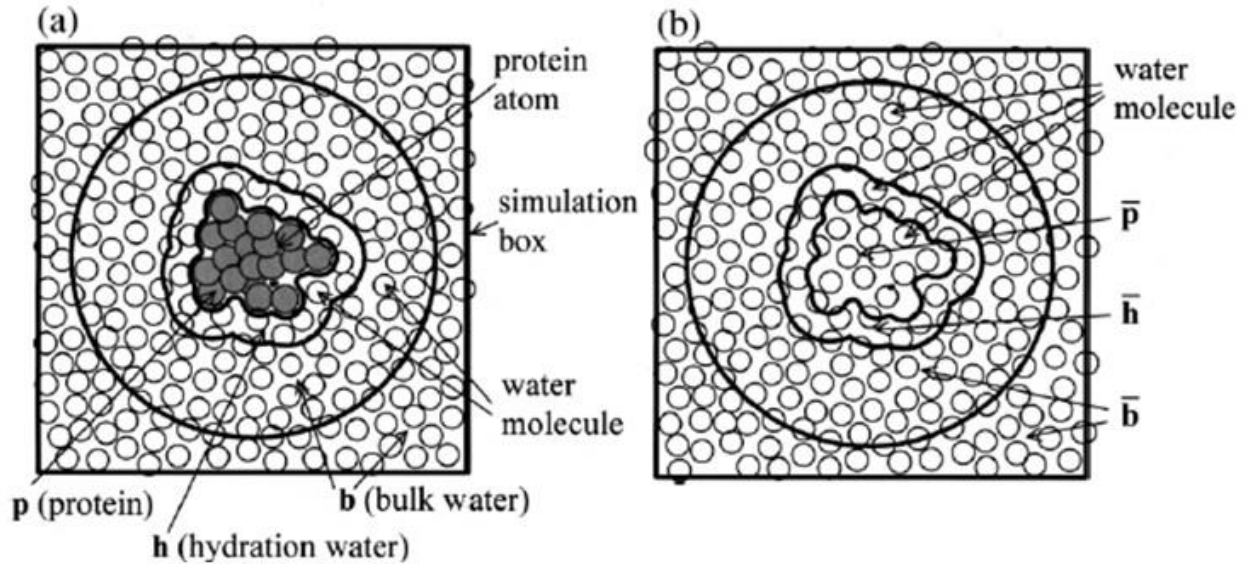


Рисунок 9 [Seki *et al.*, 2002, рисунок 1]. Схематическое изображение вводимых для моделирования МУР областей в растворе миоглобина **U**(a) и чистом растворителе (воде) **V** (b). Границы области белка, сольватной оболочки и воды с невозмущенными свойствами ( $p$ ,  $h$ ,  $b$  для раствора и  $\bar{p}$ ,  $\bar{h}$ ,  $\bar{b}$  для растворителя, соответственно) отмечены сплошными линиями. Окружность соответствует области, учитываемой при расчете кривой рассеяния, квадрат – границе МД ячейки.

Интенсивности рассеяния системами **U** и **V**:

$$\begin{aligned}
 I_U(\mathbf{q}) &= |F_U(\mathbf{q})|^2 = \sum_{\lambda, \mu=p, h, b} F_\lambda(\mathbf{q}) F_\mu^*(\mathbf{q}) = I_{pp} + I_{hh} + I_{bb} + I_{ph} + I_{pb} + I_{hb} \\
 I_V(\mathbf{q}) &= |F_V(\mathbf{q})|^2 = \sum_{\lambda, \mu=\bar{p}, \bar{h}, \bar{b}} F_\lambda(\mathbf{q}) F_\mu^*(\mathbf{q}) = I_{\bar{p}\bar{p}} + I_{\bar{h}\bar{h}} + I_{\bar{b}\bar{b}} + I_{\bar{p}\bar{h}} + I_{\bar{p}\bar{b}} + I_{\bar{h}\bar{b}}
 \end{aligned}
 \tag{1.7}$$

где частные интенсивности  $I_{\lambda\mu} = I_{\lambda\mu}(\mathbf{q})$  определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}
 I_{\lambda\lambda}(\mathbf{q}) &= |F_\lambda(\mathbf{q})|^2 = F_\lambda(\mathbf{q}) F_\lambda^*(\mathbf{q}), & \lambda &= \mu \\
 I_{\lambda\mu}(\mathbf{q}) &= I_{\mu\lambda}(\mathbf{q}) = F_\lambda(\mathbf{q}) F_\mu^*(\mathbf{q}) + F_\lambda^*(\mathbf{q}) F_\mu(\mathbf{q}), & \lambda &\neq \mu
 \end{aligned}
 \tag{1.8}$$

В эксперименте, как известно, для растворов измеряется две зависимости интенсивности рассеяния: исследуемым образцом, **U**, и

растворителем (буфером),  $\mathbf{V}$ , с последующим вычитанием второй интенсивности из первой. По аналогии можно записать:

$$I_{\text{exp}}(\mathbf{q}) = I_U(\mathbf{q}) - I_V(\mathbf{q}) = \Delta I_{pp} + (\Delta I_{ph} + \Delta I_{hh}) + (\Delta I_{pb} + \Delta I_{hb} + \Delta I_{bb}) \quad (1.9)$$

где функции вида  $\Delta I_{\xi\eta}(\mathbf{q}) = I_{\xi\eta}(\mathbf{q}) - I_{\bar{\xi}\bar{\eta}}(\mathbf{q})$ , а  $\xi, \eta = p, h, b; \bar{\xi}, \bar{\eta} = \bar{p}, \bar{h}, \bar{b}$ . Таким образом, для расчета экспериментальной кривой необходимо учесть шесть различных вкладов, которые определяют:

1.  $\Delta I_{pp}$  – основной вклад, связанный с рассеянием белковой структурой и областью, недоступной растворителю;
2.  $\Delta I_{ph} + \Delta I_{hh}$  – слагаемое, отвечающее за интерференцию волн рассеянных электронными плотностями атомов в областях  $p$  и  $h$ , для раствора и растворителя, и только в области  $h$ , соответственно;
3.  $\Delta I_{pb} + \Delta I_{hb} + \Delta I_{bb}$  – интерференционное слагаемое, соответствующее вкладу в рассеяние корреляции флуктуаций электронной плотности в области  $b$ , а также между этой областью и областями  $p$  и  $h$  для чистого растворителя и раствора. Вследствие того, что пространственная корреляция молекул воды при нормальных условия не превышает 1 нм, а области  $\bar{p}$  и  $\bar{b}$  разделены областью  $\bar{h}$ , интерференцией флуктуаций плотности между ними можно пренебречь, т.е.  $I_{\bar{p}\bar{b}} \approx 0$ . Таким образом, основной вклад в  $\Delta I_{pb}$  будет обусловлен только  $I_{pb}$ . Вследствие вычитания рассеяния растворителем из рассеяния для раствора имеем  $\Delta I_{bb} = I_{bb} - I_{\bar{b}\bar{b}} \approx 0$ .

Особое внимание авторы [Seki *et al.*, 2002] уделили двум характерным аспектам развиваемого подхода. Во-первых, моделирование проводилось для системы, размер которой в каждом из направлений приблизительно равен 10 размерам белковой структуры. Поэтому в первую очередь было проверено, достаточно ли для достоверного моделирования данных МУРР такого размера системы и насколько сильно влияет размер сферы, ограничивающей миоглобин и часть его водного окружения, изображенная на рисунке 9, на

модельные кривые. Оказалось, что для радиусов сферы 3.0, 3.5 и 3.95 нм получаются очень близкие кривые МУРР, которые показаны на рисунке 10 слева, что свидетельствует о достаточности выбранных размеров и полном включении эффективной сольватной оболочки в каждую из них.

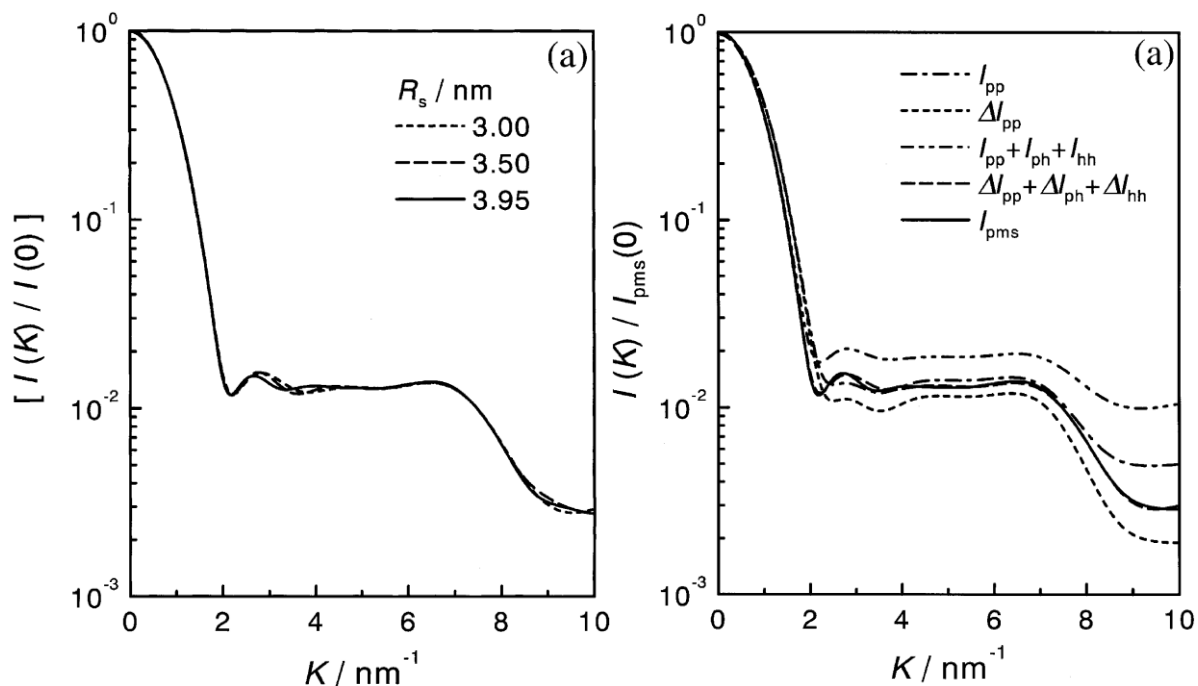


Рисунок 10 [Seki *et al.*, 2002, слева-направо рисунки 3a и 5a]. Сравнение кривых МУРР, полученных для ограничивающих сфер с радиусами  $R = 3.0$ , 3.5 и 3.95 нм. Сравнение вкладов различных составляющих из формулы (1.9). Модуль переданного волнового вектора, обозначенный в работе  $q$ , на графиках обозначен как  $K$ .

Во-вторых, в рассматриваемой работе анализируется величина каждого из вкладов в рассеяние. Выражение в (1.9) определяет полную (расчетную) кривую рассеяния. Очевидно, что учет всего объема внутри ограничивающей сферы в соответствии с (1.7) для раствора и растворителя, соответственно, привел бы к точной модельной кривой, как и учет всех шести (а если записать их согласно определению  $\Delta I_{\xi\eta} = I_{\xi\eta} - I_{\bar{\xi}\bar{\eta}}$ , двенадцати) слагаемых. Эти слагаемые рассматриваются в [Seki *et al.*, 2002] по отдельности, чтобы



оценить вклад каждого из них в кривую рассеяния. В работе рассмотрено четыре различных вклада –  $I_{pp}$ ,  $\Delta I_{pp}$ ,  $I_{pp} + I_{ph} + I_{hh}$  и  $\Delta I_{pp} + \Delta I_{ph} + \Delta I_{hh}$  – и проводится их сравнение с полной модельной кривой  $I_{pms}$ , которое наглядно продемонстрировано на рисунке 10 справа.

Авторы условно разделили весь рассматриваемый диапазон модулей переданных волновых векторов  $q$  на три области: малые – от 0 до 2  $\text{nm}^{-1}$ , средние – от 2 до 6  $\text{nm}^{-1}$  и большие –  $\geq 6 \text{ nm}^{-1}$ . Отклонения различных вкладов от полной кривой рассеяния представлены в таблице 2.

Таблица 2 [Seki *et al.*, 2002]. Отклонение расчетных кривых при учете различных типов вкладов в рассеяние от экспериментальных от полной модельной кривой МУРР  $I_{calc}(q) - I_{pms}(q)^\dagger$ .

	Диапазон $q$	0~2 $\text{nm}^{-1}$	2~6 $\text{nm}^{-1}$	$\geq 6 \text{ nm}^{-1}$
Вклады	$I_{pp}$	+	0	+
	$\Delta I_{pp}$	+	-	-
	$I_{pp} + I_{ph} + I_{hh}$	0	0	++
	$\Delta I_{pp} + \Delta I_{ph} + \Delta I_{hh}$	0	0	0

<sup>†</sup>Условные обозначения: «0» – незначительное отклонение, «+» – положительное, «++» – сильно положительное, «-» – отрицательное

Как видно из представленной сводной таблицы 2, учет флуктуаций плотности чистого растворителя в области, занятой в растворе белковой структурой и сольватной оболочкой, существенно влияет на результаты моделирования кривой МУРР лишь в области больших  $q$ . Это говорит о принципиальной возможности исследования такого эффекта, но с точки зрения интерпретации экспериментальных данных только усложняет процесс моделирования кривых рассеяния, поскольку область больших (в смысле, введенном авторами) значений  $q$  не измеряется в стандартном эксперименте

по малоугловому рассеянию. Что наиболее важно в рамках настоящего обзора, обнаруженное влияние сольватной оболочки проявляется в малых и средних  $q$ . Результаты расчетов для  $\Delta I_{pp} + \Delta I_{ph} + \Delta I_{hh}$  (во всем диапазоне  $q$ ) и  $I_{pp} + I_{ph} + I_{hh}$  (в области малых и средних  $q$ ), как и последующий анализ, проведенный в работе [Seki *et al.*, 2002], демонстрирует слабое влияние вкладов  $\Delta I_{pb}$  и  $\Delta I_{hb}$  на кривую МУРР для изучаемой системы.

На рисунке 11 представлено проведенное сравнение между экспериментальными данными для миоглобина в воде, модельной кривой и результатом подгонки программой CRY SOL [Svergun *et al.*, 1995].

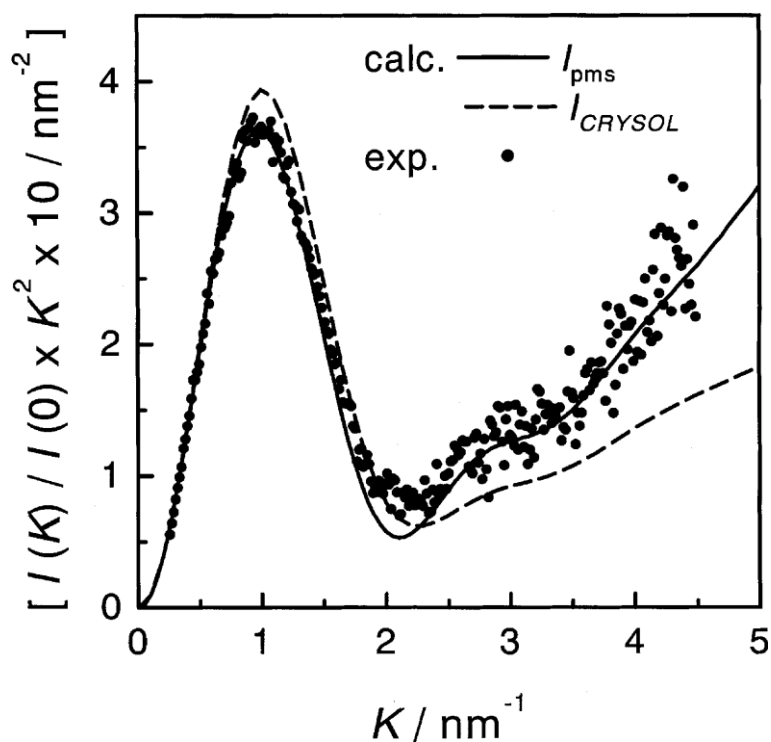


Рисунок 11 [Seki *et al.*, 2002, рисунок 4]. Сравнение экспериментальных данных ( $\bullet$ ) и расчетной кривой ( $—$ ) для миоглобина в водном растворе при  $T = 289.15\text{K}$ . Особенности моделирования: размер ограничивающей сферы  $R = 3.8\text{ nm}$ ; количество молекул воды 15629 (в растворе) и 16100 (чистая вода). Пунктирная линия – кривая, полученная при использовании CRY SOL. Модуль переданного волнового вектора, обозначенный в работе  $q$ , на графиках обозначен  $K$ .

Авторы [Seki *et al.*, 2002] объяснили расхождение в кривых, полученных на основании моделирования МУРР для миоглобина в разработанной методике и при обработке экспериментальных данных в CRY SOL тем, что в программе используется ряд упрощений, а именно:

1. в CRY SOL интенсивность рассеяния исключенным объемом растворителя ( $I_{pp}$ ) описывалась помещением на позиции атомов белковой структуры атомов растворителя с варьируемым в процессе подгонки коэффициентом заполнения;
2. вклад в рассеяние, связанный с сольватной оболочкой ( $\Delta I_{hh} + \Delta I_{ph}$ ), в CRY SOL рассчитывался для фиксированной толщины с однородным распределением плотности –  $\bar{\rho} + \delta\rho$ , где параметр  $\delta\rho$  варьировался во время подгонки.

Именно вследствие таких упрощений связь варьируемых при работе CRY SOL параметров со свойствами системы остается неясной, а выделение свойств сольватной оболочки с использованием заложенной в CRY SOL модели «средней плотности», по всей видимости, не оказывается корректным.

В настоящее время в рамках изложенной и дополненной в [Oroguchi *et al.*, 2009] методики подход совместного использования данных МД моделирования и методов МУРР при исследовании белковых систем применяется к растворам, содержащим соли (молярности растворов до 1 М) для повышения растворимости белковых молекул [Oroguchi, Ikeguchi, 2011]. Большой методический интерес при этом проявляется к использованию несферических границ области анализа распределения электронной плотности в системах, наиболее точно отражающих геометрию исследуемых белковых структур и позволяющих существенно сократить время расчетов [Oroguchi, Ikeguchi, 2012].

### 1.3.2. Сольватная оболочка в случае небелковых систем

Классом систем, для которого по аналогии с молекулами белков в водном окружении можно ожидать влияния сольватной оболочки на данные малоуглового рассеяния – это дендримеры, характеризующиеся фрактальной структурой. Так, например, в [Wu *et al.*, 2012] водный раствор дендримера четвертого поколения был исследован методом МУРН. Дополнительный анализ, проведенный с использованием метода МД моделирования, позволил авторам на основании сравнения расчетных и экспериментальных кривых сделать вывод о флуктуации плотностных свойств воды на поверхности раздела с дендримером и в его внутренних областях.

Влияние сольватной оболочки на данные рассеяния может зависеть и от формы коллоидных частиц в растворе. В недавней работе [Milner *et al.*, 2012] по исследованию растворов дискообразных графеновых частиц было показано, что для описания кривых МУРН исследуемыми системами необходимо вводить в рассмотрение слой на поверхности частицы графена, в котором плотностные свойства растворителя (смесь аммония и дейтерированного тетрагидрофурана) существенно отличаются от его свойств в объеме растворителя. При подгонке экспериментальных данных была использована модель дискообразной частицы с эффективной оболочкой некоторой толщины в нормальном к плоскости диска направлении. Геометрические параметры в модели частица-оболочка, полученные при подгонке, составили: толщина частицы 0.56 нм, толщина оболочки 0.45 нм. Системы были дополнительно исследованы методом Монте-Карло моделирования, результирующее распределение ПДР для которого представлено на рисунке 12 сплошной линией. Усреднение найденного таким образом распределения ПДР в первом координационном слое и принятие равным 0 во всех остальных, как показано на рисунке 12, привело к хорошему модельному описанию экспериментальных данных при толщинах

частицы и оболочки 0.53 и 0.42 нм, соответственно, что говорит о высокой степени однородности сольватной оболочки в данном случае.

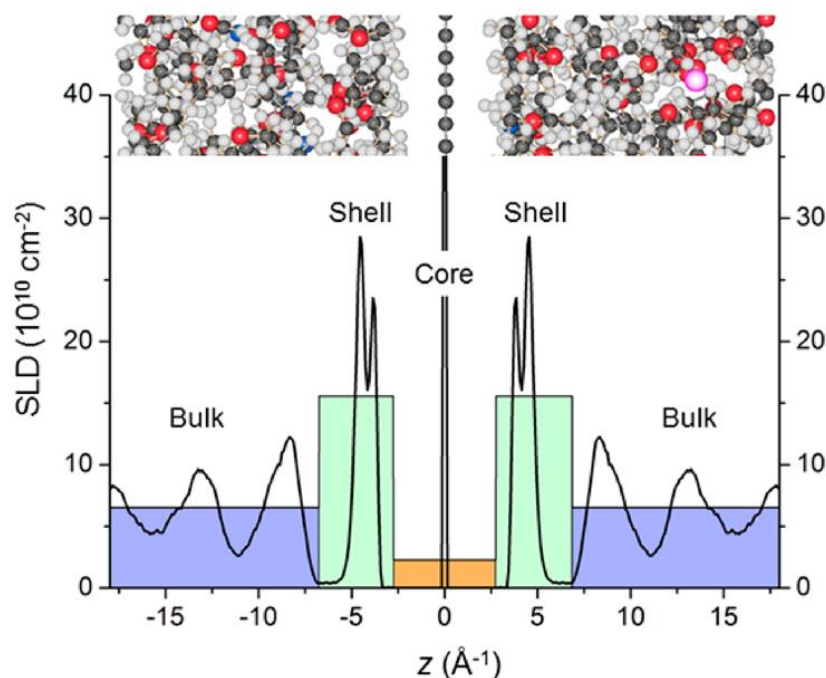


Рисунок 12 [Milner *et al.*, 2012, рисунок 2b]. Распределение ПДР нейтронов вблизи поверхности дискообразной графеновой наночастицы в направлении нормали к ней по результатам Монте-Карло расчетов. Области усреднения ПДР, проведенного для моделирования МУРН, соответствуют рассеивающей частице (core), сольватной оболочке (shell) и области растворителя с невозмущенными свойствами (bulk).

Особого внимания требует эффект сольватной оболочки при наличии специфического взаимодействия между растворенной частицей и растворителем, которое может влиять на интерпретацию данных МУРН при вариации контраста. Так, экспериментальное подтверждение специфического упорядочения при H/D замещении было обнаружено в работе [Suzuki *et al.*, 2008] при исследовании методом МУРН с вариацией контраста водных суспензий кремниевых наночастиц трех различных размеров (радиус для Silica-L: 14.6 нм, Silica-M: 6.64 нм, Silica-S: 3.59 нм). Результаты структурной интерпретации данных МУРН показали, что для качественного описания

кривых для исследуемых систем необходим учет окрестности каждой частицы со специфическим составом (отношением количества легкой и тяжелой воды). Характерные размеры частиц, областей специфической организации растворителя и относительные содержания легкой воды по отношению к тяжелой представлены на рисунке 13.

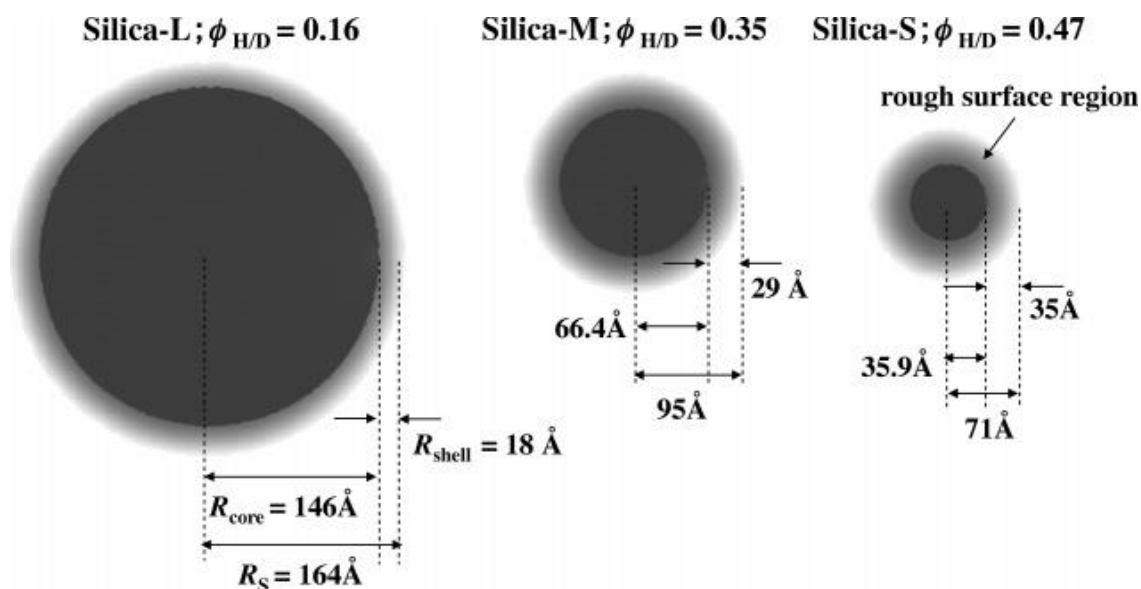


Рисунок 13 [Suzuki *et al.*, 2008, рисунок 8]. Характерные размеры кремниевых наночастиц и оболочек со специфическим упорядочением молекул легкой и тяжелой воды.

В [Avdeev *et al.*, 2010] для растворов фуллерена  $C_{60}$  в дисульфиде углерода (молекула которого имеет малый размер и структуру близкую к линейной) попытки улучшить модельное описание МУРН посредством учета сольватной оболочки, свойства которой были определены в рамках МД моделирования, не привели к качественному описанию экспериментальных данных. В результате структурной интерпретации данных МУРН авторами был сделан вывод о том, что небольшие отклонения от рассеяния на одиночной молекуле фуллерене, наблюдаемые в эксперименте, вызваны тем, что некоторая их часть в растворе находится в кластеризованном состоянии

(димеры, тримеры и т.д.). В работе были использованы исследованные ранее модели описания межмолекулярного взаимодействия для фуллерена [Girifalco, 1992] и дисульфида углерода [Tildesley, Madden, 1981].

Еще одним примером совместного использования методов малоуглового рассеяния нейтронов и техник молекулярно-динамического моделирования могут служить работы [Klascová *et al.*, 2011; Kučerka *et al.*, 2011], в которых комплементарный подход использован в исследованиях структурных особенностей липидных бислоев. В первой из названных работ метод МД моделирования применяется для исследования включений молекул спиртов в бислою и интерпретации данных МУРН на многокомпонентных системах с вариацией контраста ( $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  замещением). Во второй работе результаты модельных расчетов используются для непосредственного определения пространственных распределений длины рассеяния по бислою и прилегающему растворителю, а последующее моделирование малоуглового рассеяния с вариацией структурных параметров бислоя позволяет определить их методом подгонки.

## 1.4. Выводы

Таким образом, можно сделать вывод о том, что свойства сольватной оболочки для рассмотренных в настоящем разделе систем и влияние сольватной оболочки на данные рассеяния нуждаются в специальном исследовании в каждом конкретном случае. Такой вывод основан на том, что однозначного определения критерия для образования сольватной оболочки ввести не удастся. Фактически, целый ряд микроскопических свойств растворителя и растворенной частицы/молекулы (размер, анизотропия и структура) могут быть ответственными за наблюдаемые эффекты, связанные с образованием сольватной оболочки. В отличие от прямых методов анализа экспериментальных данных малоугловой дифракции, таких как метод аппроксимаций телами простых форм, однородное приближение Гинье или

метод моделей, особенностью метода МД моделирования является возможность детального изучения свойств сольватной оболочки для изучаемой системы и прямого определения ее влияния на рассеяние.

В данной главе были приведены результаты исследования методом МУРН растворов монокарбоновых кислот (миристиновой, стеариновой и олеиновой) в бензоле, для возможности сравнения полученных в настоящей работе результатов представлялось удобным рассматривать их и в случае растворителя с более сложной молекулярной структурой, в частности с большим размером молекулы. В качестве последнего по нескольким причинам был выбран декалин, неоднократно упоминавшийся в различных разделах настоящей главы. Во-первых, размер молекулы декалина в направлении, соединяющем центры углеводородных колец (см. рисунок 8), составляет порядка 1 нм, что существенно превышает диаметр поперечного сечения ( $\approx 0.4$  нм) алкильной цепи в составе молекул кислот. Во-вторых, его термодинамические свойства достаточно полно исследованы экспериментально, что позволяет переходить к построению полноатомной МД модели и использовать результаты указанной работы в ее верификации и при уточнении параметров взаимодействия. В-третьих, декалин является широко используемым на практике растворителем. Так, созданные на его основе магнитные жидкости обладают высокой агрегационной и химической устойчивостью.



## **2. Методы и объект исследования**

В настоящей главе приводится описание основных методов исследования изучаемых в работе систем, обуславливается их выбор для решения поставленных задач исследования. Первый раздел настоящей главы содержит информацию об основных аспектах организации расчетов и использования метода молекулярно-динамического моделирования, а также возможностях его приложения к исследованиям в физике конденсированного состояния вещества. После чего проводится детальное описание постановки расчетов при изучении выбранных объектов исследования. Второй раздел посвящен методу малоуглового рассеяния нейтронов как основной экспериментальной составляющей настоящей работы. В нем также приводится описание методики приготовления исследуемых в работе образцов. В заключительном, третьем, разделе делаются выводы о возможностях совместного использования методик МУРН и МД моделирования.

### **2.1. МД моделирование**

#### **2.1.1. Основные принципы**

Метод классического молекулярно-динамического (МД) моделирования основан на численном решении уравнений механики Ньютона [Allen, Tildesley, 1989; Haile, 1992; Raparort, 2004]. Как известно, максимальное число взаимодействующих тел, для которого возможно точное решение динамических уравнений, равно двум. По этой причине при интегрировании уравнений движения в классическом МД моделировании, когда число взаимодействующих друг с другом частиц достигает нескольких сотен тысяч, используются конечно-разностные схемы. Удивительной особенностью решения уравнений движения классической механики методом конечно разностных схем является тот факт, что при решении

обратимых во времени уравнений, получаются решения, описывающие необратимый во времени процесс, согласующийся с законами статистической физики и термодинамики [Норман, Стегайлов, 2012].

Рассмотрим подробнее конечно-разностную схему Верле (Verlet Leapfrog). В рамках названной схемы положения частиц в пространстве и действующие на них силы определяются с точностью до шага схемы ( $t$ ,  $t + \Delta t$ ,  $t + 2\Delta t$  и т.д.), а значения скорости каждой частицы – в промежуточных точках ( $t - \Delta t/2$ ,  $t + \Delta t/2$ ,  $t + 3\Delta t/2$  и т.д.).

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \Delta t / 2)\Delta t \\ \mathbf{v}(t + \Delta t / 2) &= \mathbf{v}(t - \Delta t / 2) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t \end{aligned} \quad (2.1)$$

где  $\Delta t$  имеет смысл интервал времени при интегрировании, в течение которого система считается неподвижной, а сила, действующая на каждую частицу, в многочастичной системе определяется как градиент потенциального поля созданного другими частицами в точке ее текущего положения  $\mathbf{F}(t) = -\text{grad}[U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)(t)]$ . Шаги описанные формулами (2.1) повторяются требуемое количество раз. Если в ходе вычисления возникает необходимость (а такая необходимость возникает, например, при расчете полной энергии системы) определения скорости с точностью до шага, проводится усреднение по соседним значениям:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{v}(t - \Delta t / 2) + \mathbf{v}(t + \Delta t / 2)}{2} \quad (2.2)$$

Схема Верле имеет принципиальное отличие от схемы Эйлера, повышающее ее точность как конечно-разностного метода интегрирования. В последней как положения, так и скорости вычисляются с точностью до шага схемы. Характерной величиной шага в рамках МД моделирования является фемтосекунда (фс;  $1 \text{ фс} = 10^{-3} \text{ пс} = 10^{-6} \text{ нс} = 10^{-15} \text{ с}$ ).

Моделирование многочастичной системы, описанное уравнениями (2.1) и (2.2), может быть проведено над системой с постоянным числом частиц, не взаимодействующей с окружением ни посредством обмена

частицами, ни передачей теплоты, т.е. микроканонического ансамбля Гиббса (NVE-ансамбля). Для описания взаимодействия с внешними источниками теплоты (термостатами) или системы при постоянном давлении (баростат), используются дополнительные члены в уравнении Ньютона, подробнее о которых речь пойдет в пункте 2.1.2, посвященном описанию используемого в диссертационном исследовании пакета МД моделирования (DL\_POLY версии 2.xx). Важно отметить, что в общем случае простота теоретических основ позволяет относительно простыми модификациями уравнений описывать различные внешние условия, наложенные на систему (в том числе и внешние силовые поля), расширяя границы применения метода.

Важным понятием метода является понятие молекулярно-динамической (МД) ячейки [Allen, Tildesley, 1989], т.е. области пространства определенного размера (в трехмерном случае для ортогональной ячейки  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$ ), заполненной структурными единицами (атомами и молекулами) исследуемой системы. При моделировании, как правило, используются граничные условия, аналогичные циклическим условиям Борна-Кармана при изучении кристаллических решеток [Киттель, 1978]. Схематично двухмерную МД ячейку и ее соседей можно представить, как это показано на рисунке 14.

На рисунке 14 исходная МД ячейка расположена в центре и содержит в своем объеме всю исследуемую в данной постановке МД расчетов структуру (пять пронумерованных частиц), ее трансляциями можно получить эквивалентные ей ячейки **A**, **B**, ..., **H**, полностью окружив исходную МД ячейку. Стоит отметить, что выбор элементарной ячейки неоднозначен, и любой квадрат (например, пунктирный на рисунке 14) со стороной равной ребру первоначальной МД ячейки будет содержать в себе всю исследуемую структуру (те же пять молекул).

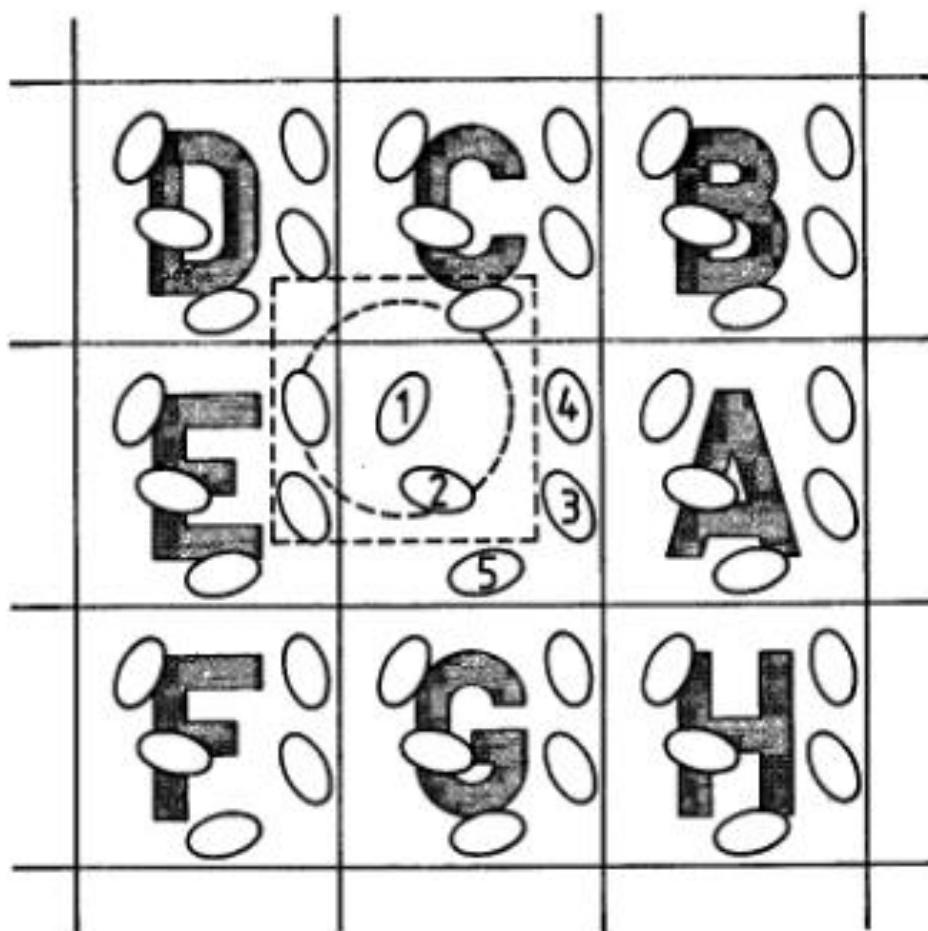


Рисунок 14 [Allen, Tildesley, 1989, рисунок 1.12]. Схема трансляций МД ячейки при использовании циклических граничных условий. В центре МД ячейки, содержащая пять частиц, **A**, **B**, ..., **H** – ее образы. Пунктирные линии, квадрат и круг, соответствуют смещенной МД ячейке, эквивалентной начальной, и области ближайшего окружения определенной частицы.

При вычислении сил действующих на частицу вблизи границы исходной МД ячейки ее окружением в радиусе некоторой окружности (пунктирная окружность на рисунке 14) или сферы для трехмерного случая удается исключить из рассмотрения поверхностные эффекты. Формальное введение таких окружностей имеет место для каждого типа несвязанного взаимодействия (ван-дер-ваальсовое или электростатическое), а их радиус называют «радиусом обрезания» соответствующего взаимодействия,  $R_{cut}$ . Очевидно, что естественно возникающим требованием при использовании

циклических граничных условий, является условие,  $R_{cut} < L_{min}$ , где  $L_{min}$  – минимальный размер ячейки среди всех ее измерений.

В следующих двух параграфах будут рассмотрены аспекты реализации общего подхода МД моделирования в пакете DL\_POLY, использованном в диссертационной работе, и детали моделирования исследуемых в работе систем.

## 2.1.2. Пакет DL\_POLY

### 2.1.2.1. Ход моделирования

При исследованиях методом МД моделирования диссертантом был использован пакет общего назначения DL\_POLY версии 2.20 (до 2013 года использовалась версия 2.18) [Smith, Forester, 1996; Smith *et al.*, 2007]. Схема его функционирования представлена на рисунке 15.

Инициализация моделирования включает в себя подготовку файлов конфигурации (CONFIG), описание взаимодействия (FIELD) и набора параметров внешних условий, типа ансамбля, способа интегрирования, шага и продолжительности моделирования, времени релаксации системы, периода вывода термодинамических параметров системы и т.д. (CONTROL). Выходные данные содержат информацию о структурных и энергетических изменениях в системе в процессе моделирования. Файл REVCON – это последняя конфигурация системы (может быть использован вместо CONFIG для последующего этапа моделирования), OUTPUT и STATIS содержат в структурированном виде информацию об изменениях в энергии, термодинамических свойствах системы, HISTORY представляет собой последовательный набор конфигураций системы с заданным шагом (опциональный вывод), RDFDAT – данные о функциях радиального распределения для каждого типа пар атомов в системе (вычисляется для системы после релаксации, опциональный вывод).

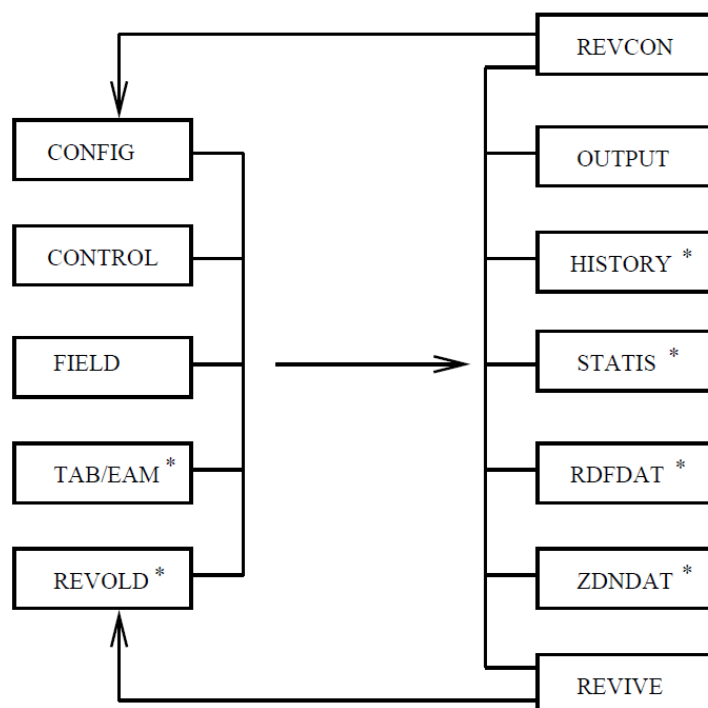


Рисунок 15 [Smith *et al.*, 2007, рисунок 4.1]. Схематичное представление действия пакета DL\_POLY с изображением основных типов входных и выходных данных. Символ \* обозначает файл с опциональным вводом/выводом.

Файлы REVOLD (опциональный ввод) и REVIVE – бинарные файлы для перезапуска моделирования. ZDNDAT (опциональный вывод) содержит в виде численной функции распределение плотности в системе вдоль оси Z, с усреднением по XY плоскости. TAB/EAM (опциональный ввод) – задание дополнительных типов парных потенциалов. Детальное описание форматов каждого из перечисленных файлов представлено в руководстве пользователя DL\_POLY соответствующей версии [Smith *et al.*, 2007].

#### 2.1.2.2. Описание взаимодействия

Пакет DL\_POLY относится к классу пакетов общего назначения. Это значит, что существует принципиальная возможность моделирования всех систем, взаимодействие в которых может быть описано потенциалом вида (2.3), где потенциалы  $U_{bond}$ ,  $U_{angle}$ ,  $U_{dihed}$ ,  $U_{inv}$ ,  $U_{pair}$ ,  $U_3$ ,  $U_4$  и  $U_{Tersoff}$  описывают

динамику химических связей, валентных и двугранных углов, углов поворота вокруг связи, двух-, трех- и четырехчастичное взаимодействие и ковалентное связывание в соединениях четвертой группы периодической таблицы Менделеева, соответственно. Дополнительно в рассмотрении могут участвовать описание металлической связи. Пакет DL\_POLY также предоставляет возможность включения внешних силовых полей, например, электрического, магнитного и гравитационного.

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = & \sum_{i_{bond}} U_{bond}(i_{bond}, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) + \sum_{i_{angle}} U_{angle}(i_{angle}, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) + \\
 & + \sum_{i_{dihed}} U_{dihed}(i_{dihed}, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c, \mathbf{r}_d) + \sum_{i_{inv}} U_{inv}(i_{inv}, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c, \mathbf{r}_d) + \\
 & + \sum_i \sum_{j>i} U_{pair}(i, j, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(i, j, k, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \\
 & + \sum_i \sum_{j>i} U_{Tersoff}(i, j, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{R}^N) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \sum_{n>k} U_4(i, j, k, n, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_n) + \\
 & + \sum_i U_{Metal}(i, \mathbf{r}_i, \mathbf{R}^N) + \sum_i U_{Extern}(i, \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i)
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Каждое из слагаемых в формуле (2.3) может быть параметризовано различными способами. Так, например, для параметризации  $U_{bond}$  в DL\_POLY описано семь различных типов наборов параметров, а для  $U_{angle}$  – девять [Smith *et al.*, 2007]. Тип параметризации указывается вместе с набором параметров для него при описании взаимодействия в системе (FIELD-файл).

В формуле (2.3) первые четыре слагаемых относятся к описанию внутримолекулярного взаимодействия. Стоит, однако, отметить, что в некоторых случаях не требуется детального описания внутримолекулярного взаимодействия, и тогда молекула представляется, как набор жестко связанных друг с другом атомов (приближение жестких тел). Такое приближение оказывается оправданным, например, для линейных молекул, содержащих более двух атомов (таких как  $\text{CO}_2$ , или  $\text{CS}_2$ ), или при моделировании «плоских» молекул (например, бензола). При этом движение молекулы в системе определяется перемещением ее центра массы и вращательными степенями свободы. При таком подходе за описание

динамики молекулярной системы отвечает алгоритм SHAKE (или его расширения) [Smith *et al.*, 2007]. Схематично действие алгоритма SHAKE представлено на рисунке 16.

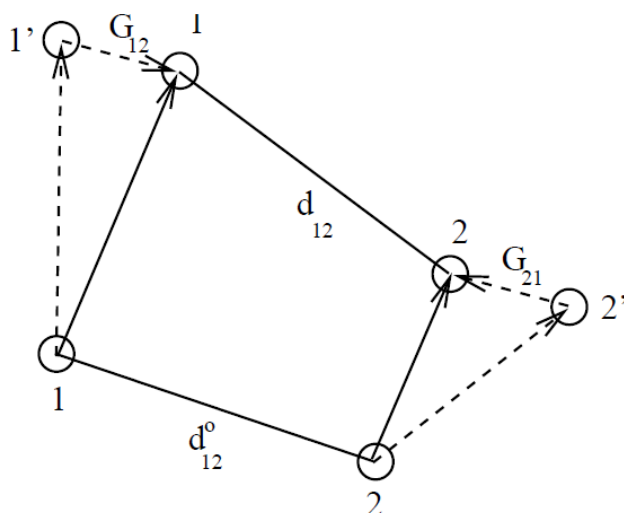


Рисунок 16 [Smith *et al.*, 2007, рисунок 2.6]. Принцип действия алгоритма SHAKE в DL\_POLY.

Во-первых, в предположении отсутствия связей атомов внутри молекулы по начальным положениям 1 и 2 (на расстоянии  $d_{12}^0$  друг от друга) вычисляется их положения ( $1'$  и  $2'$ ) в последующий момент времени. После чего алгоритм определяет силы  $\mathbf{G}_{12} = -\mathbf{G}_{21}$ , действие которых сохраняет длину связи  $d_{12}$  равной  $d_{12}^0$ . Для моделирования в рамках диссертационного исследования использовалось приближение жестких тел.

Уместно в настоящем обзоре подробно остановиться на потенциалах парного несвязанного взаимодействия. В большинстве приложений, касающихся моделирования растворов (в том числе органических растворов и белковых систем в водном окружении) все множество парных потенциалов сводится к описанию дисперсионного и электростатического взаимодействия в системе. Например, описание силового поля в специализированном пакете AMBER [Case *et al.*, 2012], ориентированном на МД моделирование



белковых структур, содержит только первые три слагаемых формулы (2.3) и парный потенциал вида:

$$U = \sum_{ij} \left[ 4\varepsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \right] \quad (2.4)$$

где  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  – 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 определения параметров взаимодействия между атомами различного сорта может быть использовано комбинационное правило Лоренца-Бершелота [Allen, Tildesley, 1989]:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad (2.5)$$

Вообще говоря, определение параметров потенциалов является самостоятельно задачей для каждой моделируемой системы, некоторые из них для потенциала Леннарда-Джонса приведены в [Allen, Tildesley, 1989]. Распределение зарядов по молекуле может быть проведено с использованием методов квантовой химии. В DL\_POLY дополнительно к потенциалу Леннарда-Джонса для дисперсионного взаимодействия описан потенциал  $12-6$ , применение которого в некоторых случаях оказывается более удобным. Что касается расчетов потенциала электростатического поля, в DL\_POLY реализован метод прямого его расчета и с привлечением метода Эвальда, который в настоящее время признан наиболее точным методом расчета электростатического потенциала в периодических или псевдо-периодических системах [Allen, Tildesley, 1989].

### 2.1.2.3. Взаимодействие с окружением

Как отмечалось ранее, для описания взаимодействия моделируемой системой многих частиц с окружением динамические уравнения механики Ньютона модифицируются различными способами. В настоящем пункте будут описаны два типа характерных взаимодействий – с термостатом при

постоянном объеме и с термостатом при некотором значении внешнего давления (баростат), приводящем к микроскопическим флуктуациям плотности системы.

Пакет DL\_POLY версий 2.xx содержит шаблоны описания трех различных типов термостатов: Нозе-Хувера, Берендсена и Гаусса. Однако только первый из перечисленных приводит к термодинамическим траекториям близким к каноническому (NVT) ансамблю, тогда как остальные приводят к отклонениям порядка  $O(1/N)$  [Smith *et al.*, 2007]. Математическое описание этого типа термостата было предложено Нозе и модифицировано Хувером [Hoover, 1985]. Преобразование уравнения Ньютона сводится к дополнительному диссипативному члену в правой части:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} &= \mathbf{v}(t) \\ \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} &= \frac{\mathbf{F}(t)}{m} - \chi(t)\mathbf{v}(t)\end{aligned}\tag{2.6}$$

где переменный во времени коэффициент  $\chi(t)$  удовлетворяет уравнению:

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q_T} (T(t) - T_{ext})\tag{2.7}$$

в котором  $N_f$  и  $k_B$  – число степеней свободы в системе и постоянная Больцмана,  $T(t)$  и  $T_{ext}$  – текущая температура системы и температура термостата, соответственно, а  $Q_T = N_f k_B T_{ext} \tau_T^2$  – это так называемая тепловая масса термостата, для которой временной параметр,  $\tau_T$ , характеризует скорость передачи тепла. Задание температуры термостата и параметра  $\tau_T$  полностью определяет внешние условия для системы. Интегрирование уравнений (2.6) и (2.7) приводит к описанию эволюции системы, взаимодействующие с окружением посредством обмена теплотой, т.е. системы канонического (NVT) ансамбля. Интегралом движения системы при этом является свободная энергия Гельмгольца:

$$H_{NVT} = U + E_{kin} + \frac{1}{2} Q \chi^2(t) + \frac{Q}{\tau_T^2} \int_0^t \chi(s) ds \quad (2.8)$$

где  $U$  и  $E_{kin}$  обозначают потенциальную и кинетическую энергию системы.

Следующим расширением приложения метода МД моделирования к реальным физическим системам является включение в рассмотрение взаимодействия с внешним баростатом (при внешнем давлении  $P_{ext}$ ), приводящего к микроскопическим флуктуациям плотности в МД ячейке (формально, ее размера). Пакет DL\_POLY версий 2.xx имеет две возможности такого расширения набора внешних условий: баростат Хувера и Баростат Берендсена. Для первого из них удается ввести интеграл движения подобно выражению (2.8) для NVT-ансамбля и он был использован в расчетах в рамках диссертационной работы.

Пакет DL\_POLY использует также предложенную в [Melchionna *et al.*, 1993] модификацию алгоритма для термостата Хувера, в которой динамика системы может быть изучена при переменном объеме в условия баростата, а динамические уравнения движения принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} &= \mathbf{v}(t) + \eta(\mathbf{r}(t) - \mathbf{R}_0) \\ \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} &= \frac{\mathbf{F}(t)}{m} - [\chi(t) + \eta(t)] \mathbf{v}(t) \\ \frac{d\chi(t)}{dt} &= \frac{N_f k_B}{Q_T} (T(t) - T_{ext}) + \frac{1}{Q_T} (W\eta(t)^2 - k_B T_{ext}) \\ \frac{d\eta(t)}{dt} &= \frac{3}{W} V(t) (P(t) - P_{ext}) - \chi(t)\eta(t) \\ \frac{dV(t)}{dt} &= [3\eta(t)]V(t) \end{aligned} \quad (2.9)$$

где дополнительно к уже введенным для термостата Нозе-Хувера обозначениям  $W = N_f k_B T_{ext} \tau_P^2$  – эффективная масса баростата,  $\eta$  – коэффициент механического трения, обусловленный взаимодействием с баростатом,  $\mathbf{R}_0$  и  $V$  – положение центра массы системы и ее объем, а временной параметр  $\tau_P$  есть аналог  $\tau_T$ , характеризующий взаимодействие системы с баростатом.

Сохраняющейся величиной для системы, взаимодействующей с внешним термостатом и баростатом, является свободная энергия Гиббса:

$$H_{NPT} = U + E_{kin} + \frac{1}{2} Q \chi^2(t) + \frac{1}{2} W \eta^2(t) + \int_0^t \left( \frac{Q}{\tau_T^2} \chi(s) + k_B T_{ext} \right) ds \quad (2.10)$$

#### 2.1.2.4. Граничные условия

В заключение настоящего обзора возможностей пакета DL\_POLY будут рассмотрены типы граничных условий. Они в пакете DL\_POLY представлены набором трехмерных геометрических форм (куб, параллелепипед и частные случаи, усеченный октаэдр и додекаэдр, шестигранная призма), для которых возможно применение циклических граничных условий, т.е. обеспечивающих полное заполнение бесконечного трехмерного пространства без пустот и самоперекрываний.

В некоторых случаях (таких как исследование свойств жидкостей на каталитической поверхности или внутри плоских пор) граничные условия в DL\_POLY можно вводить только в двух из трех направлений декартовой системы координат (X и Y). Также возможна постановка моделирования без использования периодических граничных условий, например, при исследовании поверхностных эффектов.

#### 2.1.3. Детали моделирования объектов исследования

В настоящем параграфе приводятся описание деталей МД расчетов в пакете DL\_POLY над объектами исследования, а также набора используемые при моделировании параметров.

При моделировании протонированного декалина координаты атомов в МД ячейке при задании ее начальной конфигурации соответствовали кристаллическому состоянию *транс*-декалина при 100 К (моноклинная решетка, параметры элементарной ячейки  $a = 0.7810$  нм,  $b = 1.0469$  нм,  $c = 5.264$  Å,  $\beta = 90.990^\circ$ , число формульных единиц в ячейке  $Z = 2$ ), уточненному в [Eibl *et al.*, 2009]. Для моделирования смесей

стереоизомерных форм (*транс*- и *цис*-) декалина проводилась частичная замена молекул *транс*-декалина псевдослучайным образом. Аналогичная процедура была использована и для дейтерированного декалина. При моделировании в зависимости от исследуемой системы использовались две различные ячейки, содержащие, соответственно, 700 (19600 атомов; размер в начальном состоянии  $5.5 \times 5.5 \times 5.5 \text{ нм}^3$ ) и 1056 (29568 атомов; размер в начальном состоянии  $6.3 \times 6.3 \times 6.3 \text{ нм}^3$ ) молекул декалина.

Для дейтерированного бензола, в отличие от [Авдеев и др., 2009], где для бензола использовалась его реальная кристаллическая структура, в качестве начального было выбрано искусственное кристаллическое состояние (простая тетрагональная решетка,  $a = b = 0.8 \text{ нм}$ ,  $c = 0.4 \text{ нм}$ , число формульных единиц в ячейке  $Z = 1$ , молекула бензола расположена в плоскости XY) с расчетной массовой плотностью  $\rho_{art} (\text{C}_6\text{D}_6) = 0.420 \text{ г/см}^3$ . Построенная таким образом МД ячейка содержала 1539 молекул бензола (18468 атомов; размер в начальном состоянии  $8 \times 8 \times 8 \text{ нм}^3$ ).

Задание начальной конфигурации для растворов исследуемых кислот заключалось в помещении молекулы кислоты в центр МД ячейки растворителя, построенной указанным ранее способом, и исключения молекул растворителя, пересекающихся с ней.

При исследовании чистых растворителей анализировались изменения термодинамических свойств и характерных вкладов в энергию конфигурации системы по данным из OUTPUT. При моделировании растворов кислот в протонированном декалине дополнительно к изучению термодинамических свойств интерес представляли функции радиального распределения (RDFDAT), используемые для расчетов предельных парциальных молярных объемов и их последующего сравнения с данными для растворов в бензоле из [Авдеев и др., 2009]. При изучении растворов кислот в дейтерированных растворителях первостепенное значение для последующего построения пространственных распределений плотности длины рассеяния (ПДР) нейтронов, представляли МД траектории исследуемых систем (HYSTORY).

Шаг интегрирования уравнений движения в выбранной конечно-разностной схеме (Верле) составлял для любого типа систем 1 фс. Вывод термодинамических свойств исследуемых систем, а также набор статистики для расчета парциальных функций радиального распределения осуществлялся с периодом в реальном времени, равным 0.1 пс (каждые 100 шагов). Запись набора последовательных конфигураций систем при построении МД траекторий осуществлялась с шагов в реальном времени, равным 1 пс (каждые 1000 шагов).

Термическая релаксация систем из кристаллического состояния до температуры 300 К осуществлялась в NPT-ансамбле (постоянное число частиц, давление и температура; время релаксации баростата и термостата  $\tau_p = \tau_T = 0.3$  пс) в течение 100 пс для каждой из рассматриваемых систем. Критерием достижения термодинамического равновесия с термостатом являлось равновесное поведение объема МД ячейки для исследуемых систем, значение которого затем использовалось для определения плотности моделируемых растворителей, при заданном наборе параметров потенциалов взаимодействия. При моделировании растворов кислот в протонированном декалине после релаксации объем системы фиксировался, и моделирование продолжалось 3 нс в NVT-ансамбле (постоянное число частиц, объем и температура; время релаксации термостата  $\tau_T = 0.01$  пс). В случае моделирования дейтерированных растворителей и растворов кислот на их основе после перехода систем в термодинамическое равновесие с термостатом моделирование продолжалось в NPT-ансамбле в течение 2-4 нс для последующего расчета пространственных распределений ПДР нейтронов и расчета значений контраста (ПДР системы за вычетом ПДР растворителя).

Молекулы всех типов растворителей и кислот рассматривались как жесткие единицы с постоянными значениям длин связей и величинами валентных и двугранных углов. Межмолекулярное взаимодействие в системах описывалось суммой дисперсионного ван-дер-ваальсового взаимодействия (потенциал Леннарда-Джонса), и электростатического

взаимодействия как это было описано в предыдущем разделе в соответствии с формулами (2.4) и (2.5). Значения параметров потенциалов, доступные в литературных источниках [Ryckaert, Bellemans, 1978; Allen, Tildesley, 1989; Jorgensen, Severance, 1990] и использованных в работе, представлены в сводной таблице 3.

Если не указан источник, размерные параметры потенциала Леннарда-Джонса,  $\sigma_i$ , представленные в таблице 3, определены по методу подгонки массовой плотности моделируемых систем к экспериментальным данным, разработанному в рамках диссертационного исследования и описанному в пункте 3.1.1 следующего раздела. Частичные атомные заряды (если не указан источник) определены с использованием метода AM1 квантовой химии [Dewar *et al.*, 1985].

Таблица 3. Параметры межмолекулярного взаимодействия, используемые при моделировании по данным из [Ryckaert, Bellemans, 1978; Allen, Tildesley, 1989; Jorgensen, Severance, 1990].

	Атом	$\sigma$ , нм	$\epsilon$ , кДж/моль	Q, величина заряда электрона
Бензол	C	0.355 <sup>[Jorgensen]</sup>	0.315 <sup>[Jorgensen]</sup>	-0.115 <sup>[Jorgensen]</sup>
	D	0.227	0.080 <sup>[Jorgensen]</sup>	0.115 <sup>[Jorgensen]</sup>
Декалин	C	0.335 <sup>[Allen]</sup>	0.252 <sup>[Allen]</sup>	-0.140
	D	0.224	0.084 <sup>[Allen]</sup>	0.078
	H	0.225 ( <i>транс</i> ) 0.223 ( <i>цис</i> )		
Кислоты	C	0.392 <sup>[Ryckaert]</sup>	0.278 <sup>[Allen]</sup>	-0.123
	H	0.242 <sup>[Ryckaert]</sup>	0.084 <sup>[Allen]</sup>	0.085
	O	0.295 <sup>[Allen]</sup>	0.836 <sup>[Allen]</sup>	-0.340

Расчет электростатического взаимодействия для всех типов моделируемых системы проводился по методу Эвальда. Радиусы отсечения ван-дер-ваальсового и электростатического взаимодействий были выбраны

равными 1.0 и 1.5 нм (в прямом пространстве), соответственно. Для всех исследуемых систем были выбраны кубические граничные условия.

Расчеты по МД моделированию исследуемых систем проводились с использованием компьютерного параллельного кластера Центрального информационно-вычислительного комплекса Лаборатории информационных технологий, Объединенный институт ядерных исследований (ЦИВК ЛИТ ОИЯИ, Дубна, Московская область). Часть расчетов была проведена с использованием RIKEN Integrated Cluster of Clusters (RIKEN, Япония) и вычислительных комплексов Лаборатории проф. Ясуоки Университета Кейо (Yasuoka Laboratory of Keio University) (Университет Кейо, Япония).

## 2.2. МУРН

### 2.2.1. Принципы малоуглового рассеяния

Как известно, *«малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов – дифракционный метод, который широко используется для изучения надатомной структуры веществ»* [Свергун, Фейгин, 1986, стр. 7]. Одной из важнейших особенностей метода является возможность анализа внутренних структурных неоднородностей коллоидного размера (от 1 до 100 нм) с их хаотическим расположением в исследуемых системах. В экспериментах, как правило, используется излучение в диапазоне длин волн от 0.05 до 0.2 нм для дифракции рентгеновского излучения и от 0.1 до 1 нм для нейтронов.

При рассеянии плоской монохроматической волны единичной амплитуды сферическим рассеивающим центром, находящимся в начале координат, результирующую волну в точке  $\mathbf{r}$  можно представить в следующем виде:

$$\exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r}) + \frac{b}{r}\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (2.11)$$



где  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}$  – волновые векторы падающей и рассеянных волн. При упругом рассеянии, когда можно пренебречь передачей энергии от волны рассеивающему центру,  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = 2\pi / \lambda$ , где  $\lambda$  – длина волны излучения, а множитель  $b/r$  ( $r$  – расстояние до точки наблюдения от точки, в которой произошло рассеяние) имеет смысл амплитуды рассеянной волны. Величина  $b$  характеризует тип падающего излучения и природу его взаимодействия с рассеивающим центром, имеет размерность длины и называется амплитудой (длиной) рассеяния точечного центра.

В более общем случае рассеяние происходит не на точечном центре, а на некотором пространственном распределении длины рассеяния  $b(\mathbf{r})$ . Тогда амплитуда рассеяния определяется пространственным распределением рассеивающей плотности и в первом борновском приближении имеет вид:

$$A(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.12)$$

где интегрирование проводится по всему трехмерному пространству, и амплитуда рассеяния есть функция вектора рассеяния  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$ . Рассеяние рентгеновского излучения на атоме происходит из-за взаимодействия фотона с ненулевым распределением в атоме электрического заряда, и с увеличением порядкового номера элемента длина рассеяния атомов монотонно возрастает. Рассеяние же нейтронов происходит преимущественно посредством взаимодействия нейтронов с ядрами (ядерное рассеяние); В общем случае при рассеянии нейтронов, обладающих собственным магнитным моментом, на атомах с ненулевым магнитным моментом в рассеянии появляется дополнительная соответствующая компонента рассеяния (так называемое магнитное рассеяние), характеризующаяся магнитной длиной рассеяния. В настоящей работе рассматривается только ядерная составляющая рассеяния, так как исследуемые системы не содержат атомов с магнитным моментом, достаточным для детектирования и анализа в эксперименте магнитного

рассеяния. В отличие от рентгеновского излучения зависимость длины ядерного рассеяния нейтронов от порядкового номера элемента носит довольно сложный и нерегулярный характер [Sears, 1992]. Так, для водорода и его изотопа, дейтерия, имеющих одинаковую электронную структуру и, поэтому, идентичных с точки зрения рассеяния рентгеновского излучения, ядерные длины рассеяния нейтронов существенно отличаются ( $b_H = -3.74 \times 10^{-15}$  м и  $b_D = 6.67 \times 10^{-15}$  м).

В экспериментах по малоугловому рассеянию измеряется не сама амплитуда в выражении (2.12), а поток частиц, пропорциональный квадрату модуля амплитуды, проходящий под определенным углом рассеяния в элемент телесного угла. Эту величину в экспериментах по рассеянию рентгеновского излучения и нейтронов называют интенсивностью рассеяния или дифференциальным сечением рассеяния с размерностью площади.

$$I(\mathbf{q}) = |A(\mathbf{q})|^2 = \left| \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (2.13)$$

Задачей структурного анализа является определение пространственного распределения плотности длины рассеяния (ПДР), т.е. функции  $\rho(\mathbf{r})$ , для исследуемого объекта по экспериментально измеренным зависимостям  $I(\mathbf{q})$ . Степень разрешимости этой задачи зависит от многих факторов, определяющим среди которых является упорядоченность исследуемой системы. Так для монокристалла можно ставить задачу определения структуры с точность до межатомных расстояний, по мере разупорядочения в системе ухудшается и пространственное разрешение, с которым можно изучить его структуру.

#### 2.2.1.1. Рассеяние дисперсионными системами

Методами малоуглового рассеяния можно исследовать вещества с разнообразной природой и внутренней структурой: моно- и поликристаллы, сплавы, растворы, синтетические полимеры, биологические макромолекулы и т.д. Одной из наиболее общих моделей дисперсных систем является

представление ее с помощью некоторой матрицы, рассеивающие свойства которой однородны по всему ее объему, и находящихся в ней неоднородностей.

В растворах роль такой матрицы естественным образом играет растворитель. Для растворов одинаковых частиц (монодисперсная система) интенсивность рассеяния пропорциональна интенсивности рассеяния одной частицей, усредненной по всем ее возможным ориентациям. В силу такого усреднения интенсивность рассеяния становится функцией модуля вектора рассеяния,  $q = (4\pi / \lambda) \sin(\theta / 2)$ , где  $\theta$  есть угол рассеяния, а измеряемая в эксперименте соответствующая зависимость  $I(q)$  называется кривой малоуглового рассеяния. Схема эксперимента по малоугловому рассеянию представлена на рисунке 17.

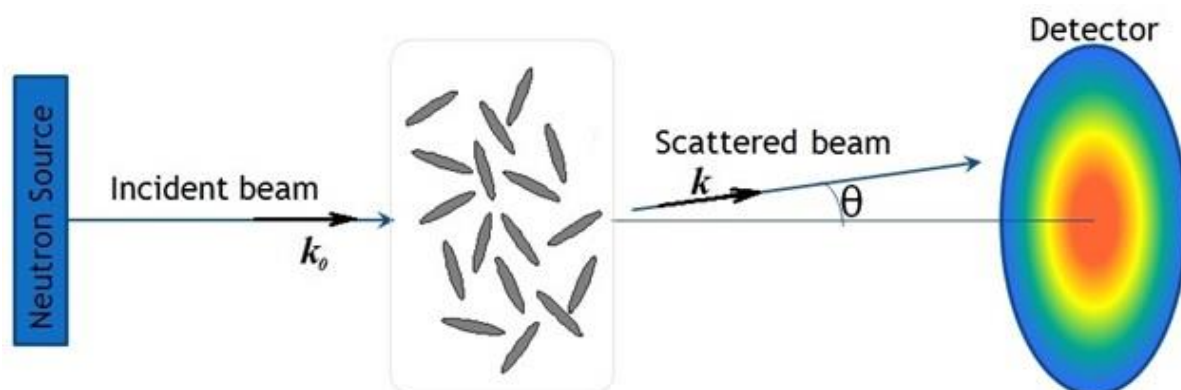


Рисунок 17. Принципиальная схема эксперимента по малоугловой дифракции.

Так как растворитель имеет свою среднюю рассеивающую плотность,  $\rho_s$ , интенсивность рассеяния может быть представлена как сумма рассеяния растворителем в облученном объеме образца и тем же количеством частиц с эффективной плотностью  $\rho(\mathbf{r}) - \rho_s$ . Такой подход справедлив только в предположении, что система представлена набором частиц в однородной матрице, которое в большинстве случаев выполняется достаточно точно (случай больших неоднородностей). Формула (2.13) сохраняет свой вид, только вместо  $\rho(\mathbf{r})$  используется эффективная плотность и, в отличие от

общего выражения, где интегрирование производится по облученному объему образца, проведенная замена подразумевает интегрирование по объему одной частицы (неоднородности). Среднее значение эффективной плотности по объему неоднородности определяет так называемый контраст. Таким образом, степень контрастирования частиц в растворах напрямую связана с величиной ПДР растворителя. Например, как отмечалось ранее, водород и дейтерий имеют различные (не только по величине, но и по знаку) длины рассеяния. Данная особенность позволяет варьировать плотность  $\rho_s$  и, следовательно, эффективную плотность и контраст, посредством использования смесей протонированных и дейтерированных аналогов растворителей в различных пропорциях (вариация контраста), получая таким образом дополнительную структурную информацию об исследуемых неоднородностях.

#### 2.2.1.2. Рассеяние изолированной частицей

При рассмотрении рассеяния изолированной частицей дисперсного размера, наиболее простое выражение для усредненной интенсивности рассеяния можно записать, если известны координаты атомов в ее составе.

Учитывая, что  $\langle \exp(i\mathbf{qr}) \rangle_{\Omega} = \sin(qr) / qr$  можно записать:

$$I(q) = \sum_i^N \sum_j^N b_i b_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (2.14)$$

Соотношение (2.14) называется формулой Дебая. Она дает принципиально точное решение для интенсивности рассеяния, однако решение задачи структурного анализа с ее помощью невозможно, вследствие огромного числа членов в двойной сумме. С использованием формулы Дебая можно проводить и модельные расчеты рассеяния на телах, для которых задано распределение ПДР  $\rho(\mathbf{r})$ , т.е. в более грубом (по сравнению с атомным) разрешении. В этом случае формула (2.14) преобразуется к виду:

$$I(q) = \iint_V \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \frac{\sin(qr_{12})}{qr_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.15)$$

Она описывает так называемый форм-фактор рассеяния на частице.

Большое значение в теории малоугловой дифракции имеет усредненная по полному телесному углу  $\Omega$  самосвертка ПДР – так называемая корреляционная функция Дебая-Буше частицы:

$$\gamma(r) = \langle \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) \rangle_\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_\Omega \left[ \int \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{u} \right] d\omega \quad (2.16)$$

Интенсивность рассеяния связана с  $\gamma(r)$  прямым и обратным синус-Фурье преобразованиями как:

$$\begin{aligned} I(q) &= 4\pi \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr; \\ \gamma(r) &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 dq. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Функция  $\gamma(r)$  и вычисляемая по ней функция распределения по расстояниям  $p(r) = r^2 \gamma(r)$  широко используются при интерпретации данных малоуглового рассеяния, так как они содержат в себе информацию как о геометрии частиц, так и об их внутреннем строении, представляемую в прямом пространстве.

### 2.2.1.3. Геометрические и весовые инварианты

Несмотря на то, что при усреднении кривой интенсивности рассеяния, возникающем вследствие случайной ориентации рассеивающих частиц, из нее можно получить ряд достаточно информативных интегральных характеристик исследуемых частиц, или инвариантов рассеяния [Свергун, Фейгин, 1986].

Одной из таких характеристик является полная длина рассеяния и радиус инерции рассеивающей частицы. При разложении  $\sin(qr)/qr$  в ряд

Маклорена по степеням  $qr$  с удержанием первых двух членов можно получить для  $q \rightarrow 0$ :

$$I(q) = I(0)(1 - q^2 R_g^2 / 3) \quad (2.18)$$

где  $I(0)$  и  $R_g^2$  – это интенсивность рассеяния под нулевым углом и квадрат радиуса инерции рассеивающей частицы, которые определяются следующим образом:

$$I(0) = 4\pi \int_0^D r^2 \gamma(r) dr = \left| \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2, \\ R_g^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_0^D r^4 \gamma(r) dr}{\int_0^D r^2 \gamma(r) dr} = \frac{\int r^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}. \quad (2.19)$$

Разность в скобках в (2.18) можно считать разложением в ряд Маклорена  $\exp(-q^2 R_g^2 / 3)$ . С учетом такого представления в 1939 году Гинье записал формулу, известную в настоящее время под его именем:

$$I(q) = I(0) \exp(-q^2 R_g^2 / 3) \quad (2.20)$$

Радиусы инерции однородных тел (шар, шаровой слой и пр.) при  $\rho(\mathbf{r}) = const$  хорошо известны и определяются их геометрическими параметрами.

Важнейшей интегральной характеристикой интенсивности рассеяния является инвариант Порода,  $Q$ . Для однородных частиц:

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \rho^2 V \quad (2.21)$$

Если нормировать выражения в (2.21) на  $I(0)$  с полной длиной рассеяния  $\rho V$  для нормированного инварианта можно записать:

$$Q_0 = \int_0^\infty q^2 I(q) / I(0) dq = \frac{2\pi^2}{V} \quad (2.22)$$

откуда  $V = 2\pi^2 / Q_0$ . Из (2.22) видно, что объем рассеивающей частицы может быть определен без знания абсолютных значений интенсивности рассеяния. Кроме того, известно, что для однородной частицы асимптотика поведения интенсивности рассеяния при  $q \rightarrow \infty$  непосредственно связана с удельной площадью ее поверхности:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi}{Q_0} \lim_{q \rightarrow \infty} (q^4 I(q) / I(0)) \quad (2.23)$$

Выражения (2.22) и (2.23) могут быть применимы и при анализе рассеяния неоднородными частицами.

Следует отметить, что при учете рассеяния растворителем в формулах (2.19) и (2.21) плотность  $\rho(\mathbf{r})$  должна быть заменена на эффективную плотность  $\rho(\mathbf{r}) - \rho_s$ , т.е. инварианты рассеяния зависят в общем случае от ПДР растворителя. Данное обстоятельство также используется в экспериментах по вариации контраста.

#### 2.2.1.4. Методы моделирования данных МУРН

Структурная интерпретация данных МУРН может проводиться в рамках моделей простых однородных тел (например, шара, эллипсоида, цилиндра), для которых расчет согласно формуле Дебая в виде (2.15) приводит к удобным выражениям, связывающим интенсивность рассеяния  $I(q)$  с их геометрическими параметрами. Для однородного шара, шарового слоя, эллипсоида, параллелограмма, цилиндра и цилиндрического слоя соответствующие выражения для интенсивностей можно найти, например, в [Свергун, Фейгин, 1986].

Для различных форм рассеивающих частиц при условии совпадения значения  $R_g$  и  $V$  для них, кривые рассеяния могут существенно отличаться, что демонстрирует рисунок 18. Таким образом, при вариации геометрических параметров в моделях форм рассеивающих частиц в процессе подгонки модельных предсказаний к экспериментальным данным

может быть получена информация об их структурной организации в растворах (размерах, форме и ее анизотропии). Использование приближения простых геометрических тел позволяет получить в первом приближении информацию о форме частиц.

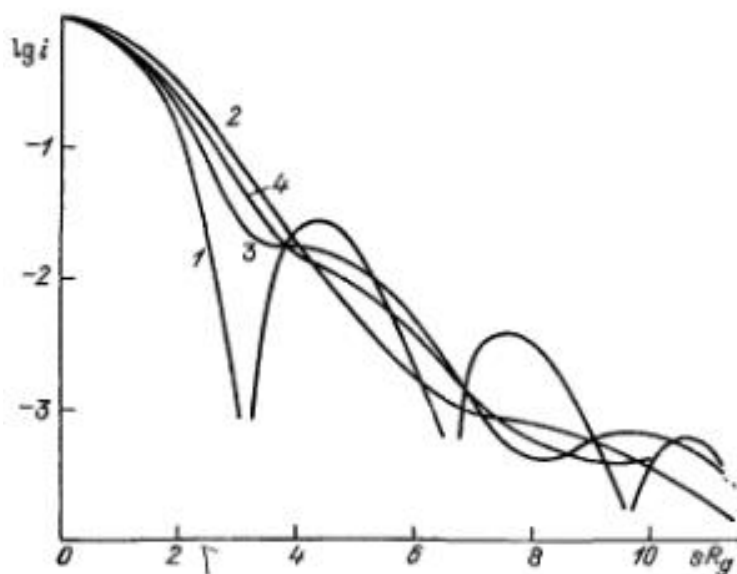


Рисунок 18 [Свергун, Фейгин, 1986, рисунок 3.11]. Примеры расчетных кривых МУРН для тел различных форм, обладающих одинаковыми значениями  $R_g$  и  $V$ . 1 – шаровой слой, 2 – трехосный эллипсоид, 3 – четыре соприкасающихся эллипсоида вращения с центрами в вершинах тетраэдра, 4 – пустоты в 3 объекте заполнены веществом.

Для рассеивающих частиц простых форм, например, сферической молекулы фуллерена  $C_{60}$ , возможно сопряжение метода расчета рассеяния и данных МД моделирования. Примером такой работы является [Avdeev *et al.*, 2010], когда в рамках модели многослойной сферической частицы была предпринята попытка учета влияния сольватной оболочки на рассеяние, а данные МД были использованы для параметризации (выбора значений ПДР каждого слоя) этой модели.

С другой стороны, для исследуемых систем всегда есть некоторая априорная структурная информация или набор возможностей ее реализации.



Поэтому достаточно широкое распространение в анализе данных малоугловой дифракции получил метод моделей. В рамках такого подхода по предполагаемой структуре (форме и размере) частицы в растворе строятся соответствующие кривые рассеяния, и по результатам сравнения с экспериментальными кривыми происходит ее уточнение до необходимого уровня соответствия экспериментальным данным. К разновидностям метода моделей можно отнести метод шаров и метод кубиков. В первом случае объем рассеивающей наночастицы заполняется однородными шариками с достаточно малым радиусом (0.05 – 0.15 нм), и расчет ведется по формуле Дебая (2.14) с заменой длины рассеяния на форм-фактор шарика. Во втором случае объем наночастицы делится на равные элементы объема кубической формы с достаточно малым ребром куба  $a$  (также на уровне 0.05 – 0.15 нм), которые при возможности объединяются вдоль оси  $z$  в параллелепипеды, содержащие  $n$  кубиков. Амплитуда рассеяния такой системой при постоянной ее плотности длины рассеяния  $\rho$  определяется следующим образом:

$$A(\mathbf{q}) = \rho \sum_i \frac{\sin(aq_x)}{aq_x} \frac{\sin(aq_y)}{aq_y} \frac{\sin(n_i a q_z)}{n_i a q_z} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}) \quad (2.24)$$

где переданный волновой вектор  $\mathbf{q} = \{q_x, q_y, q_z\}$ , а  $\mathbf{R}$  имеет смысл радиус-вектора центра  $i$ -го кубика/параллелепипеда. Для перехода к интенсивности в таком подходе, после возведения в квадрат модуля амплитуды его следует усреднить по всем углам в обратном пространстве.

Еще одним подходом к моделированию данных малоуглового рассеяния (как рентгеновского излучения, так нейтронов) является подход мультипольной теории малоугловой дифракции. Как известно, любую трехмерную скалярную функцию можно представить в виде следующего разложения:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\omega) \quad (2.25)$$

где  $\omega$  имеет смысл телесного угла в прямом пространстве, а коэффициенты радиальные коэффициенты разложения

$$\rho_{lm}(r) = \int Y_{lm}^*(\omega) \rho(\mathbf{r}) d\omega, \quad (2.26)$$

а  $Y_{lm}(\omega) = Y_{lm}(\mathcal{G}, \varphi)$  – сферические гармоники.

При записи аналогичных соотношений для амплитуды рассеяния как функции, определенной в трехмерном обратном пространстве, и используя разложение

$$\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(qr) Y_{lm}(\Omega) Y_{lm}^*(\omega) \quad (2.27)$$

по сферическим гармоникам, где  $j_l(r)$  – сферические функции Бесселя, а  $\Omega$  – телесный угол в обратном пространстве, можно получить выражение для интенсивности рассеяния в следующем виде:

$$I(q) = 2\pi^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l |A_{lm}(q)|^2 \quad (2.28)$$

где независимые вклады в интенсивность имеют следующий вид:

$$A_{lm}(q) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^l \int_0^{\infty} \rho_{lm}(r) j_l(r) r^2 dr \quad (2.29)$$

Таким образом, интенсивности малоуглового рассеяния представляются в виде суммы квадратов трансформант Ханкеля соответствующего порядка от мультипольных компонент рассеивающей плотности. Т.е. происходит разделение рассеяния на компоненты, вносящие аддитивный вклад в рассеяние и несвязанные друг с другом. Стоит отметить, что активно развиваемый в настоящее время [Oroguchi, Ikeguchi, 2011; Oroguchi, Ikeguchi, 2012] подход приложения данных МД расчетов к

моделированию данных МУРР белковыми системами, основан именно на описанной мультипольной теории дифракции.

## **2.2.2. Экспериментальные аспекты**

### **2.2.2.1. Установки**

Данные по малоугловому рассеянию нейтронов исследуемыми растворами монокарбоновых кислот были получены на дифрактометре ЮМО, работающем на четвертом канале импульсного реактора ИБР-2М в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, МО, Россия) и малоугловом дифрактометре Yellow Submarine на втором канале стационарном реакторе Будапештского нейтронного центра (Budapest Neutron Center – BNC, Венгрия).

### **Установка ЮМО (ЛНФ, ОИЯИ)**

Схема установки ЮМО (реактор ИБР-2М) с указанием основных ее элементов представлена на рисунке 19. Модуль вектора рассеяния,  $q$ , есть функция длины волны нейтрона,  $\lambda$ , и угла рассеяния,  $\theta$ , поэтому сканирование по  $q$  можно вести как по длине волны, так и по углу рассеяния. На импульсных источниках нейтронов, к которым относится реактор ИБР-2М, используются оба вида сканирования одновременно. Длину волны в этом случае измеряют методом времени пролета [Аксенов, Балагуров, 1996]. Для сокращения времени набора необходимой статистики на установке организована двухдетекторная схема [Kuklin *et al.*, 2005].

На ЮМО основное сканирование производится по длине волны (приблизительно 100 точек), а угол рассеяния сканируется дополнительно с использованием кольцевого детектора, состоящего из восьми колец, то есть при одном положении детектора одновременно проводятся измерения для 8 углов рассеяния. Установка ЮМО имеет следующие характеристики: диапазон длин волн нейтронов – 0.07 – 0.7 нм; диапазон  $q$  – 0.07 – 7 нм<sup>-1</sup>;

средний поток на образце –  $1.0 \times 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ; кольцевой детектор – 8-проволочный  $^3\text{He}$  детектор с азимутальным усреднением, радиус  $5 \div 22 \text{ см}$ , разрешение 2 см.

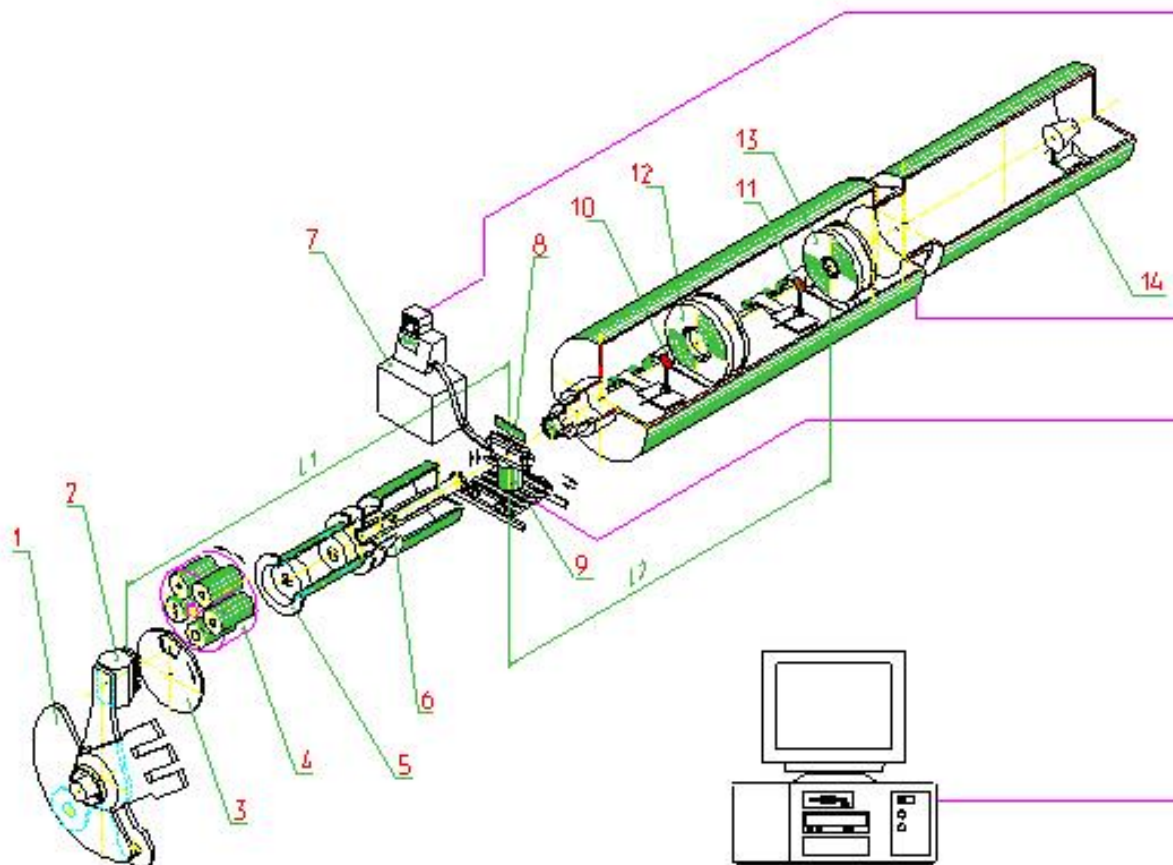


Рисунок 19 (<http://flnp.jinr.ru/158/>). Спектрометр малоуглового рассеяния нейтронов ЮМО, работающей на 4-м канале реактора ИБР-2М Объединенного института ядерных исследований, Дубна, Россия. 1 – два отражателя, 2 – зона реактора с водяным замедлителем, 3 – прерыватель, 4 – первый коллиматор, 5 – вакуумная труба, 6 – второй коллиматор, 7 – термостат, 8 – стол образцов, 9 – гониометр, 10-11 – ванадиевый стандарт, 12 – кольцевой детектор, 13 – позиционно-чувствительный детектор «Волга», 14 – детектор прямого пучка.

### Установка Yellow Submarine (BNC, Hungary).

Установка для измерений по малоугловому рассеянию нейтронов в Будапештском Нейтронном Центре (BNC), Будапешт, Венгрия, называемая

Yellow Submarine, располагается на втором пучке стационарного реактора. Схема установки приведена на рисунке 20 .

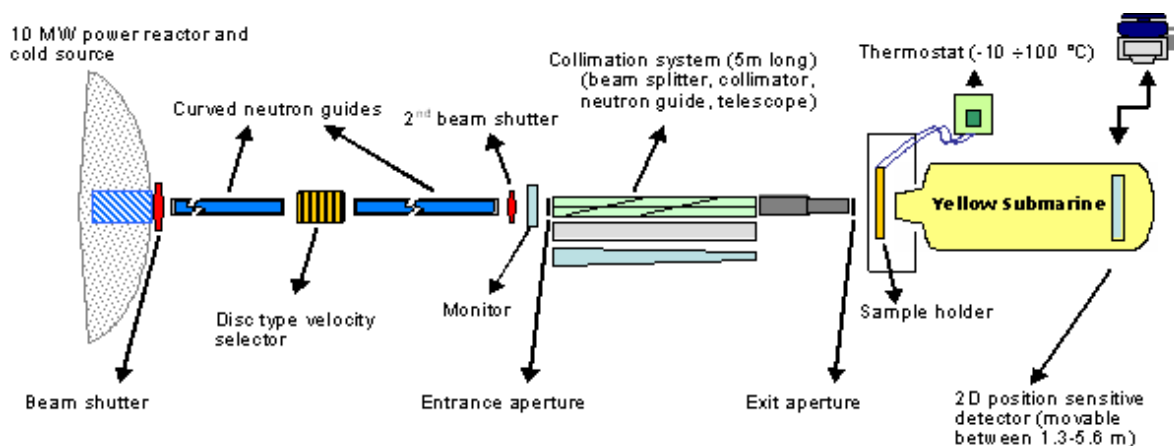


Рисунок 20 (<http://www.bnc.hu/?q=node/18>). Схема с обозначением основных элементов малоугловой установки Yellow Submarine в Будапештском нейтронном центре (BNC), Будапешт, Венгрия.

Сечение пучка составляет  $4 \times 4 \text{ см}^2$ . Максимальное сечение пучка на образце составляет 16 мм в диаметре. Монохроматичность пучка достигается с помощью селектора скоростей, частота вращения которого может варьироваться в диапазоне 1000 – 7000 об/мин. Соответствующая длина волны падающего пучка варьируется от 0.35 до 2.4 нм с фиксированной шириной передаваемого распределения нейтронов по длине волны 18%. Регистрируемый установкой диапазон переданных волновых векторов составляет  $0.03 - 5 \text{ нм}^{-1}$ . Рассеянные нейтроны попадают на двумерный газовый детектор с разрешением  $64 \times 64$  ячейки. Размер ячейки составляет  $1 \text{ см} \times 1 \text{ см}$ . Расстояние от образца до детектора можно менять в интервале от 1.3 до 5.5 м. В большинстве экспериментов образцы помещаются в автоматический прибор для смены образцов, в котором имеется шесть ячеек для кювет. Дополнительно, можно задавать температуру образцов для термостата в диапазоне от 30 до 150 °С.

#### 2.2.2.2. Системы исследования методом МУРН

Чистые миристиновая (МК) и стеариновая (СК) кислоты (чистота 99%; Merck) без последующей очистки были растворены в дейтерированном декалине  $C_{10}D_{18}$  (99.8%, Deutero GmbH) с ультразвуковой обработкой. Эксперименты по МУРН проводились при температуре 25°C для растворов (3 и 5 об.% МК и 2 и 3 об.% СК), соответствующих исследованным в [Petrenko et al., 2009] растворам в дейтерированном бензоле, где концентрации выбирались для удовлетворения двум основным условиям: 1) наблюдение статистически достоверного сигнала МУРН и 2) возможность исключения из рассмотрения структурного фактора, связанного с взаимодействием кислот в растворах. Дифференциальное сечение рассеяния на единичный объем образца было измерено как функция модуля переданного волнового вектора. Калибровка на рассеяние 1 мм воды было выполнено в стандартной процедуре [Wignall, Bates, 1987] после поправок на фон и рассеяние растворителем и кюветой.

При исследованиях на дифрактометре стационарного реактора BNC использовалась длина волны 0.386 нм и расстояния образец-детектор 1.3 и 5.5 м для измерений в области  $0.15 - 4 \text{ нм}^{-1}$  значений переданного волнового вектора.

#### 2.2.2.3. Определение степени димеризации кислот в растворах методом ИК спектроскопии

Как было отмечено в предыдущем разделе, для определения степени димеризации молекул кислот в исследуемых растворах дополнительно может быть использован метод ИК спектроскопии. Поэтому для изучаемых растворов при указанных объемных долях кислот в протонированном бензоле и декалине были проведены соответствующие эксперименты. При измерениях был использован спектрометр Nicolet 6700 FTIR с  $CaF_2$  ячейкой (оптический путь  $l = 0.4$  мм) в Институте элементоорганических соединений

Российской Академии Наук им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН) (Москва). Процедура приготовления образцов для исследований в точности повторяла методику их приготовления в экспериментах по МУРН. Производитель обоих использованных растворителей – Sigma-Aldrich, чистота не менее 99%.

### **2.3. Выводы**

Как показано в данной главе, метод МУРН может быть эффективно использован при анализе микроструктуры органических растворов. Вместе с тем, привлечение для интерпретации данных рассеяния многих из представленных в настоящей главе выражений для определения геометрических и весовых инвариантов рассеивающих частиц затруднено для исследуемых растворов монокарбоновых кислот. Дело в том, что фон некогерентного рассеяния водородом в составе исследуемых систем, хотя и максимально снижен использованием дейтерированных растворителей и низкими концентрациями кислот, остается существенным в сравнении с когерентным рассеянием на молекулах кислот. Вопрос об уровне фона некогерентного рассеяния для каждой из исследуемых систем должен решаться самостоятельно. Вторым существенным ограничением для растворов монокарбоновых кислот, как отмечалось ранее, является возможное влияние на рассеяние свойств сольватной оболочки, особенно когда размер молекул растворителя сравним или больше с размерными характеристиками рассеивающих молекул (в частности с их поперечным диаметром).

В свою очередь, благодаря предоставляемой методом МД моделирования информации о структурных особенностях моделируемых систем и возможности расчетов на их основе пространственных распределений эффективной рассеивающей плотности, его использование хорошо сочетается со всеми способами моделирования МУРН описанными ранее. В совокупности с дополняющей экспериментальной методикой (ИК

спектроскопией), нацеленной на определение доли димеризации молекул кислот в изучаемых системах, метод МД моделирования может быть использован для построения микроскопической модели рассеивающей частицы для изучаемых систем и аппроксимации экспериментальных данных в рамках этой модели. Верификацией построенной модели могут являться предсказываемые значения фона некогерентного рассеяния, которые в микроскопическую модель рассеяния, очевидно, войдет в качестве одного из варьируемых при подгонке параметров. С другой стороны, структурные параметры молекул монокарбоновых кислот в органических растворителях, а также особенности сольватных оболочек, получаемые при анализе экспериментальных данных МУРН в рамках модели рассеяния, могут в дальнейшем служить для выявления различий во взаимодействиях ПАВ – ПАВ и ПАВ – растворитель в изучаемых системах.



### 3. Результаты МД моделирования растворителей и растворов

В настоящей главе приводятся детали и результаты построения полноатомных моделей растворителей и изучения растворов монокарбоновых кислот на основе МД расчетов. Первый раздел посвящен МД моделированию чистых слабо полярных растворителей на примере декалина. Критерием верификации построенных моделей являлся уровень точности их предсказаний относительно плотностей моделируемых систем, полученных в экспериментальных исследованиях. Дополнительно для *транс*-декалина были исследованы характерные зависимости энергий при различных распределениях частичных атомарных зарядов и установлено соотношение между энергиями ван-дер-ваальсового и кулоновских взаимодействий. Как можно было ожидать, результаты МД моделирования демонстрируют преобладание сил Ван-дер-Ваальса над электростатическими в области допустимых распределений частичных атомных зарядов. Методом МД моделирования исследованы чистые растворы декалина при различном содержании его стереоизомерных форм.

Во втором разделе настоящей главы приводятся результаты исследования методом МД моделирования растворов миристиновой, стеариновой и олеиновой жирных кислот в декалине и проводится их сравнение с данными аналогичных исследований, проведенных для растворов в бензоле. Проведено сравнение особенностей структурной организации изомеров декалина в окрестности молекул насыщенных (миристиновой, стеариновой) и ненасыщенной (олеиновой) кислот. По найденным функциям радиального распределения (ФРР) атомов в растворе определены предельные парциальные молярные объемы кислот, проведено их сравнение с аналогичными данными для растворов кислот в бензоле и

сделаны выводы о влиянии на объемные свойства кислот структуры растворителя.

## 3.1. Слабополярные органические растворители

### 3.1.1. Декалин

#### 3.1.1.1. Анализ межмолекулярного взаимодействия по данным МД

При моделировании *транс*-декалина на начальном этапе построения полноатомной МД модели была проведена серия расчетов для исследования зависимости структурных особенностей раствора и их чувствительности к изменениям в параметрах межмолекулярного. Исследование проводилось для МД ячейки первого из описанных в пункте 2.1 типов (700 молекул *транс*-декалина; размер в начальном состоянии  $5.5 \times 5.5 \times 5.5$  нм<sup>3</sup>). В качестве начального состояния выбиралась кристаллическая структура *транс*-декалина, определенная в [Eibl *et al.*, 2009] и представленная на рисунке 21.

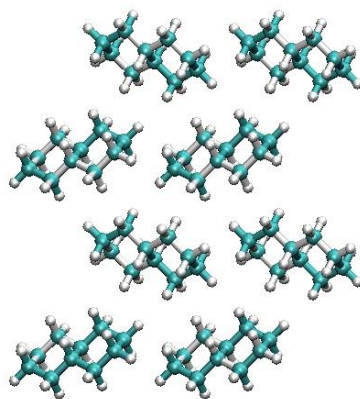


Рисунок 21. Схематическое изображение кристаллической структуры *транс*-декалина уточненной в [Eibl *et al.*, 2009].

На первом этапе моделирования было выбрано нулевое распределение электрического заряда по молекуле декалина (ch00:  $Q_C = Q_H = 0$ ), что соответствовало полному отсутствию электростатического взаимодействия. Полученные в результате МД моделирования парциальные функции радиального распределения (ФРР),  $g(r)$ , (для пар C–C, C–H и H–H) для

жидкого состояния (период усреднения 10 пс) *транс*-декалина представлены на рисунке 22.

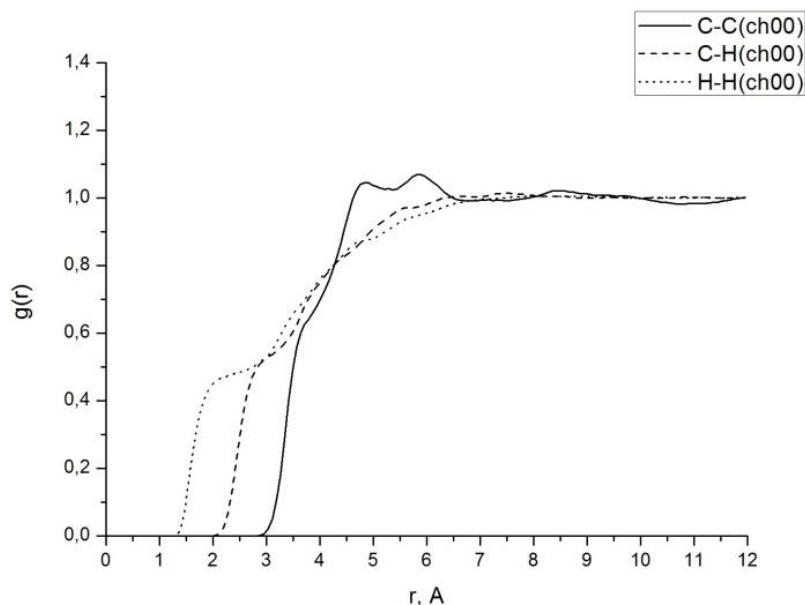


Рисунок 22. Парциальные функции радиального распределения для пар атомов C–C, C–H и H–H вычисленные по данным МД моделирования чистого декалина в жидком состоянии.

На следующем шаге в рассмотрение были введены несколько ненулевых распределений заряда по молекуле *транс*-декалина, выбираемые произвольно и отвечающие только требованию электронейтральности молекулы в целом. Используемые распределения представлены в таблице 4. Следует, однако, отметить, что распределение ch01 из представленных в таблице 4 оказывается наиболее близким к распределению, полученному в рамках метода AM1 квантовой химии [Dewar *et al.*, 1985] и используемому в дальнейших расчетах.

Таблица 4. Значение частичных атомных зарядов в молекуле декалина<sup>&</sup>.

	ch00	ch006	ch01	ch03	ch04	ch05	ch08	ch09	ch10
$Q_C$	0.0	-0.06	-0.1	-0.3	-0.4	-0.5	-0.8	-0.9	-1.0
$Q_H$	0.0	0.03(3)	0.05(5)	0.16(6)	0.2(2)	0.27(7)	0.4(4)	0.5	0.5(5)

& – значения зарядов указаны в величинах заряда электрона  $|q_e|=1.6 \times 10^{-19}$  Кл.

В результате серии расчетов, проведенных для всех рассматриваемых распределений, было установлено, что введение в модель заряда величиной до  $Q_C = 0.3$  (ch03) не приводит к существенному изменению в ФРР. При последующем увеличении степени разделения заряда по молекуле (ch04-10) происходило существенное изменение структурных особенностей моделируемых систем, увеличивающееся с увеличением степени разделения заряда. Сравнение ФРР для пары C–C, вычисленное для систем с ненулевым распределением, представлено на рисунке 23, где оно сравнивается с результатами для ch00.

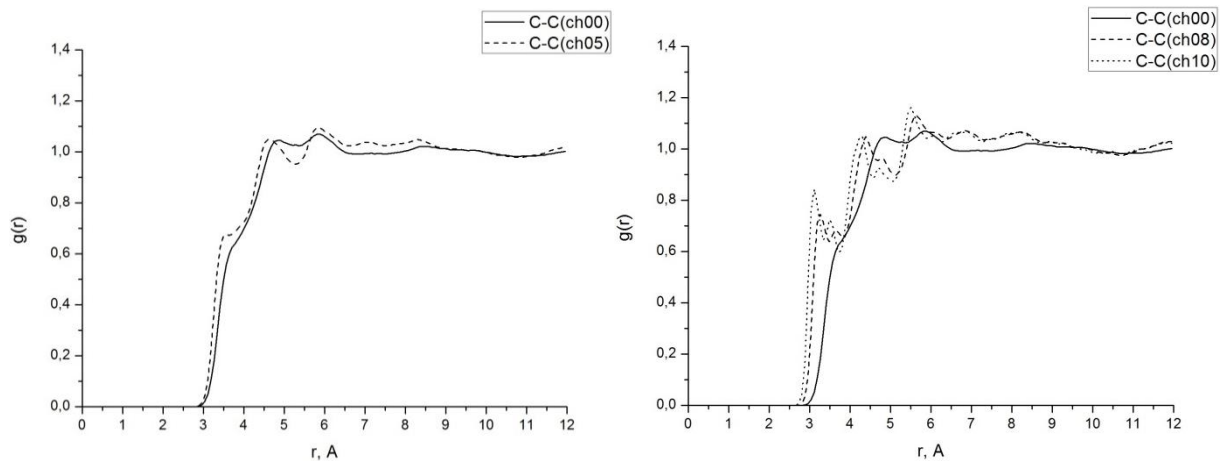


Рисунок 23. Сравнение парциальные функции радиального распределения для пар атомов C–C по данным МД моделирования чистого декалина в жидком состоянии при различных распределениях заряда по молекуле.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в области допустимых значений зарядов их значение не оказывает существенного влияния на структурные особенности исследуемых растворов. Использование заведомо завышенного разделения зарядов в молекуле декалина (например, распределения ch10) приводит к кластеризации в объеме МД ячейки для конечного релаксированного состояния по сравнению с конечным состоянием системы с нулевым распределением зарядов, как это показано на рисунке 24.

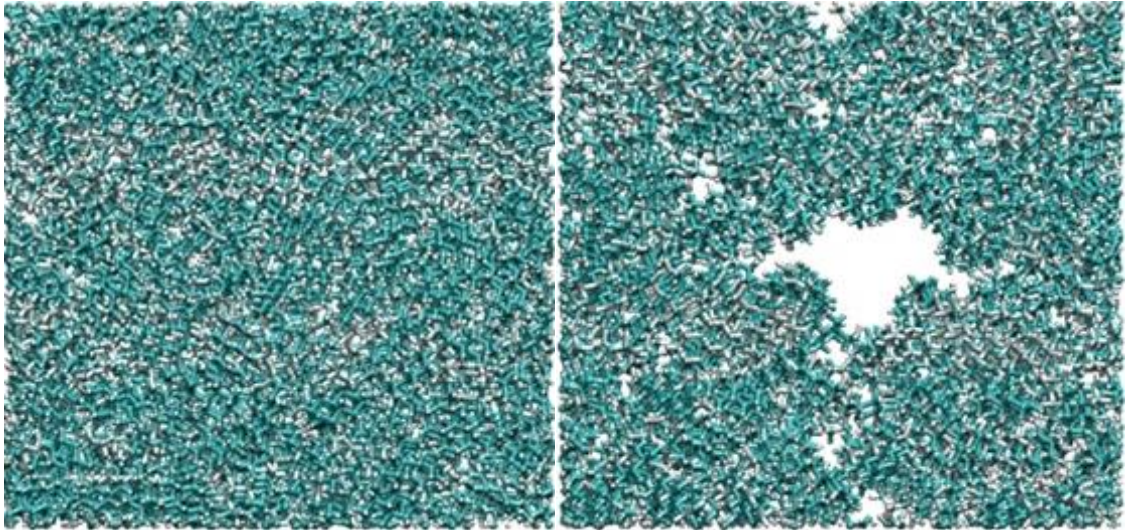


Рисунок 24. Демонстрация кластеризации жидкости при переходе от нулевого распределения ch00 электрического заряда по молекуле к сильному разделению его между атомами углерода и водорода, на примере распределения ch10.

В рамках проводимых расчетов по МД моделированию дополнительно к анализу ФРР можно рассматривать зависимости поведения основных вкладов в энергию системы. На рисунке 25 приводятся зависимости от времени поведения полной энергии системы и энергии конфигурации системы (несвязанной с движением молекул в жидкости).

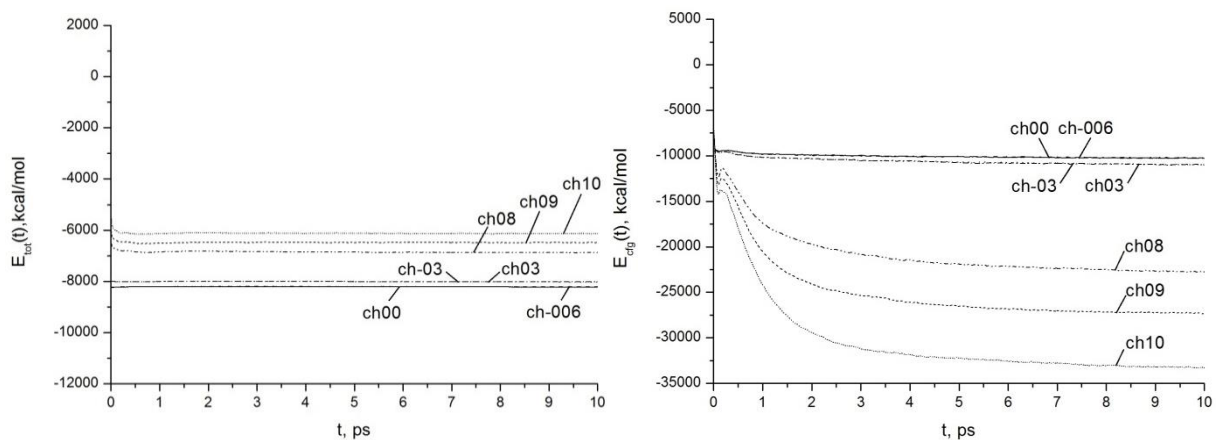


Рисунок 25. Сравнение поведения профилей полной (слева) и конфигурационной (справа) энергий системы для различных зарядовых распределений.

Во-первых, следует отметить, что каждая из представленных энергетических зависимостей, стремится к своему конечному значению с течением времени моделирования независимо от выбранного распределения. Во-вторых, для распределений, для которых значение частичного заряда атома углерода в молекуле декалина не превосходит 0.3 величин заряда электрона, наблюдаются близкие зависимости. Это наблюдение подтверждает выводы о слабом влиянии на структурные особенности декалина в растворе типа зарядового распределения в этой их группе. Конфигурационную часть полной энергии системы составляют энергия ван-дер-ваальсового и кулоновского потенциалов, представленные отдельно на рисунке 26.

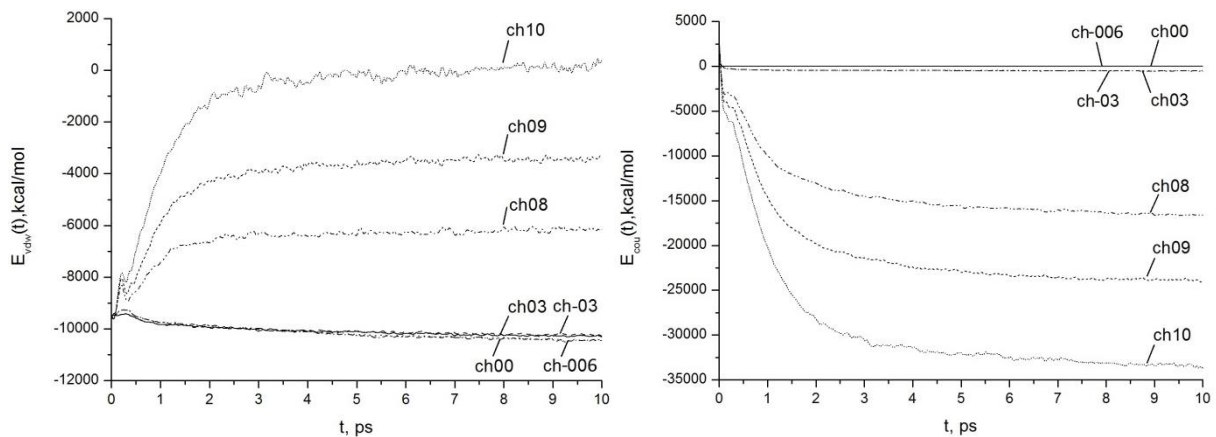


Рисунок 26. Сравнение компонент дисперсионного (ван-дер-ваальсового, слева) и кулоновского (справа) взаимодействий для системы с различными зарядовыми распределениями.

Для распределений зарядов ch00-ch03 также практически не наблюдается различий в характере изменения дисперсионного и электростатического взаимодействий при релаксации систем. Стоит также отметить, что основной энергетический вклад в конфигурационную энергию связан именно с дисперсионным взаимодействием, а не с электростатическим, что полностью соответствует общим представлениям о

структурных особенностях неполярных органических систем. С другой стороны, при переходе к распределениям ch08-ch10 доминирующим становится электростатическое взаимодействие, искусственно завышенная интенсивность которого приводит к артефактам МД моделирования, например, продемонстрированной ранее кластеризации жидкости в МД ячейке при постоянном объеме последней.

### 3.1.1.2. Построение полноатомной модели

По результатам проведенных предварительных расчетов был сделан вывод о том, что в области реальных распределений электрического заряда по молекуле декалина основное влияние на его структурные и термодинамические свойства оказывает детализация описания ван-дер-ваальсового взаимодействия. Именно по этой причине была поставлена задача, разработки метода уточнения параметров потенциала Леннарда-Джонса, описывающего дисперсионного взаимодействия в выбранном описании межмолекулярного взаимодействия. Распределения частичных атомных зарядов было проведено методом AM1 квантовой химии [Dewar *et al.*, 1985], приводящим к значениям, представленным в пункте 2.1 настоящей работы.

Дальнейшее моделирование проводилось в ансамбле NPT, для возможности сравнения плотностных свойств модельных растворов стереоизомерных форм декалина и их последующего сравнения с экспериментальными данными из работы [Miyake *et al.*, 2007], где методом денситометрии был исследован эффект влияния изомерного состава смесей декалинов на их плотность при переменных внешних условиях.

Определение параметров описания дисперсионного взаимодействия методом МД моделирования было выполнено описанным далее методом. В окрестности известных из литературных данных [Allen, Tildesley, 1989] значений размерных параметров  $\sigma$  (потенциал Леннарда-Джонса) для атомов водорода и углерода была построена равномерная двухмерная сетка их

значений. При релаксации кристаллических структур стереоизомерных форм декалина до температуры внешнего термостата (300 К) для каждого из наборов параметров определялось соответствующее значение равновесной плотности. Полученные по результатам МД моделирования зависимости плотностей для и *транс*- и *цис*-декалина от параметров  $\sigma$  межмолекулярного взаимодействия приводятся на рисунке 27.

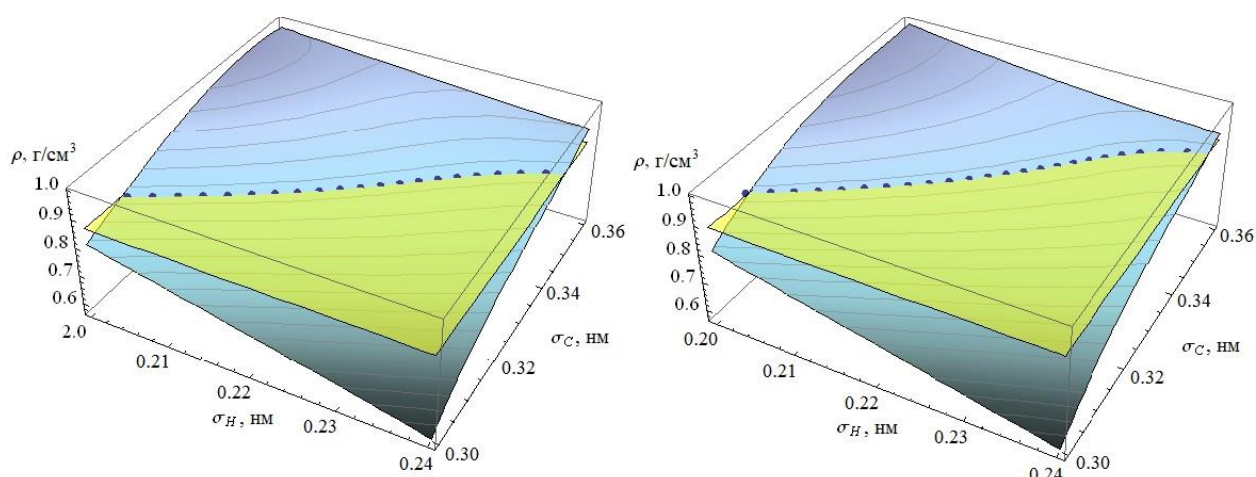


Рисунок 27. Зависимости плотности *транс*- (слева) и *цис*-декалина (справа) в чистом состоянии от параметров  $\sigma_C$  и  $\sigma_H$  межмолекулярного дисперсионного взаимодействия (синий цвет). Для сравнения плоскостями одного значения (желтый цвет) представлены экспериментально определенные в [Miyake *et al.*, 2007] значения плотностей систем при аналогичных внешних условиях.

После этого зависимости от набора параметров потенциала Леннарда-Джонса расчетных значений плотности можно было сравнить с исследованными в [Miyake *et al.*, 2007] методом денситометрии значениями для чистых *транс*- и *цис*-декалина (0.8621 и 0.8885 г/см<sup>3</sup>, соответственно) при атмосферном давлении и температуре 303.5 К, изображенными на рисунке 27 плоскостями равного значения (желтый цвет). Пересечение, отмеченное точками на рисунке 27, плоскостей экспериментальных значений с расчетными зависимостями определяло, таким образом, однозначную зависимость параметров  $\sigma_H = \sigma_H(\sigma_C)$ . Таким образом, если теперь



зафиксировать значение размерного параметра потенциала для одного из атомов, то значение для второго из них будет однозначно определено.

### 3.1.1.3. Проверка построенной модели

При выборе значения параметров было зафиксировано значение  $\sigma_C = 0.335$  нм [Allen, Tildesley, 1989], а полученные в результате значения для  $\sigma_H$  в случае *транс*- и *цис*-декалина составляли 0.225 и 0.223 нм, соответственно. Стоит отметить, что практически совпадающие значения размерных параметров атома водорода в составе разных стереоизомерных форм (относительное отклонение 4.5%) являются указанием на корректность построенной таким образом полноатомной модели, при всей совокупности сделанных предположений и упрощений.

В качестве дополнительной проверки выбранного набора параметров, при аналогичных условиях было проведено МД моделирование смесей стереоизомерных форм декалина в пропорциях 1:4, 1:1 и 4:1 по количеству вещества. Для этого в известной кристаллической структуре *транс*-декалина часть молекул была заменена *цис*-изомером. В результате релаксации системы из кристаллического состояния были получены зависимости поведения объема МД ячейки с течением времени моделирования, представленные на рисунке 28.

Из рисунка 28 видно, что системы в NPT ансамбле переходят в состояние термодинамического равновесия за время порядка 20-25 пс. После чего объем флуктуирует около своего равновесного значения, определяя которое можно провести расчет плотности исследуемых систем. Полученные в рамках МД моделирования значения,  $\rho_{MD}$ , смесей и их сравнение с экспериментальными данными,  $\rho_{EXP}$ , из [Miyake *et al.*, 2007] приведено в таблице 5. По сути, с учетом величин абсолютных ошибок в определении объема МД ячейки, связанных с его флуктуациями, были получены значения, которые качественно отражают влияние стереоизомерного эффекта на

термодинамические свойства декалина и хорошо согласуются с экспериментальными данными по денситометрии смесей.

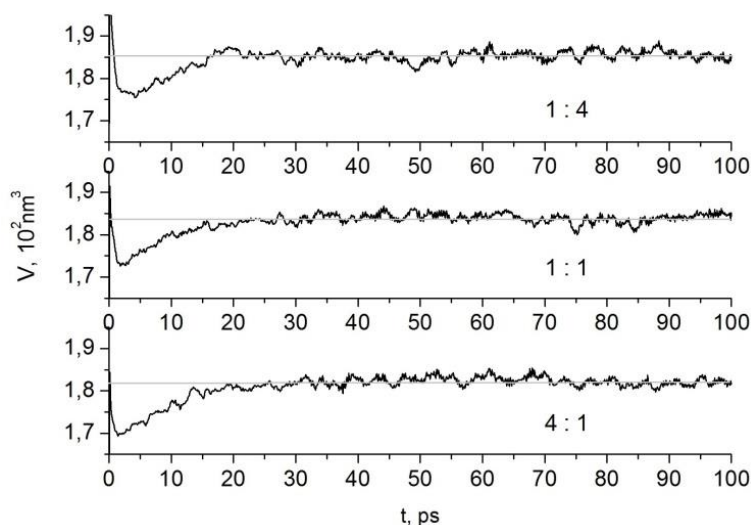


Рисунок 28. Динамика изменения при релаксации объемов МД ячеек, содержащих смеси стереоизомерных форм декалина в различных пропорциях (*цис/транс* 1:4, 1:1, 4:1, соответственно), и их средние значения в равновесном состоянии, определенные по участкам графиков, соответствующим периоду после релаксации  $t > 25$  пс.

Таблица 5. Плотности декалина для различных составов стереоизомеров по данным МД моделирования ( $\rho_{MD}$ ) и экспериментальным данным ( $\rho_{EXP}$ ) из литературы [Miyake *et al.*, 2007] (при  $T = 303.15$  К и нормальном давлении).

<i>цис- /транс-</i>	$\rho_{MD}$ , Г/мл	$\rho_{EXP}$ , Г/мл
1:4	$0.867 \pm 0.006$	$0.8674 \pm 0.0005$
1:1	$0.874 \pm 0.005$	$0.8755 \pm 0.0005$
4:1	$0.882 \pm 0.005$	$0.8834 \pm 0.0005$

Таким образом, предложенный подход уточнения параметров дисперсионного взаимодействия позволил построить полноатомную модель декалина, которая с учетом стереоизомерного эффекта качественно восстанавливает термодинамические свойства реального растворителя и

может быть использована для дальнейших исследований растворов монокарбоновых кислот в декалине в рамках МД подхода.

### **3.1.2. Дейтерированные бензол и декалин**

Уточнение параметров описания дисперсионного взаимодействия для дейтерированных растворителей было проведено описанным методом с вариацией размерного параметра для атомов дейтерия в их составе. Аналогично рассмотренному случаю фиксировалось значение параметра  $\sigma_C$ , определяемом в случае с бензолом значением  $\sigma_C$  из [Jorgensen, Severance, 1990]. Получаемые по данным МД моделирования зависимости  $\rho(\sigma_D)$  при сравнении со значениями плотности, предоставляемыми производителями (0.950 и 1.012 г/см<sup>3</sup> для d-бензола и d-декалина, соответственно), однозначным образом определяли значения параметров  $\sigma_D$ , представленные в пункте 2.2.

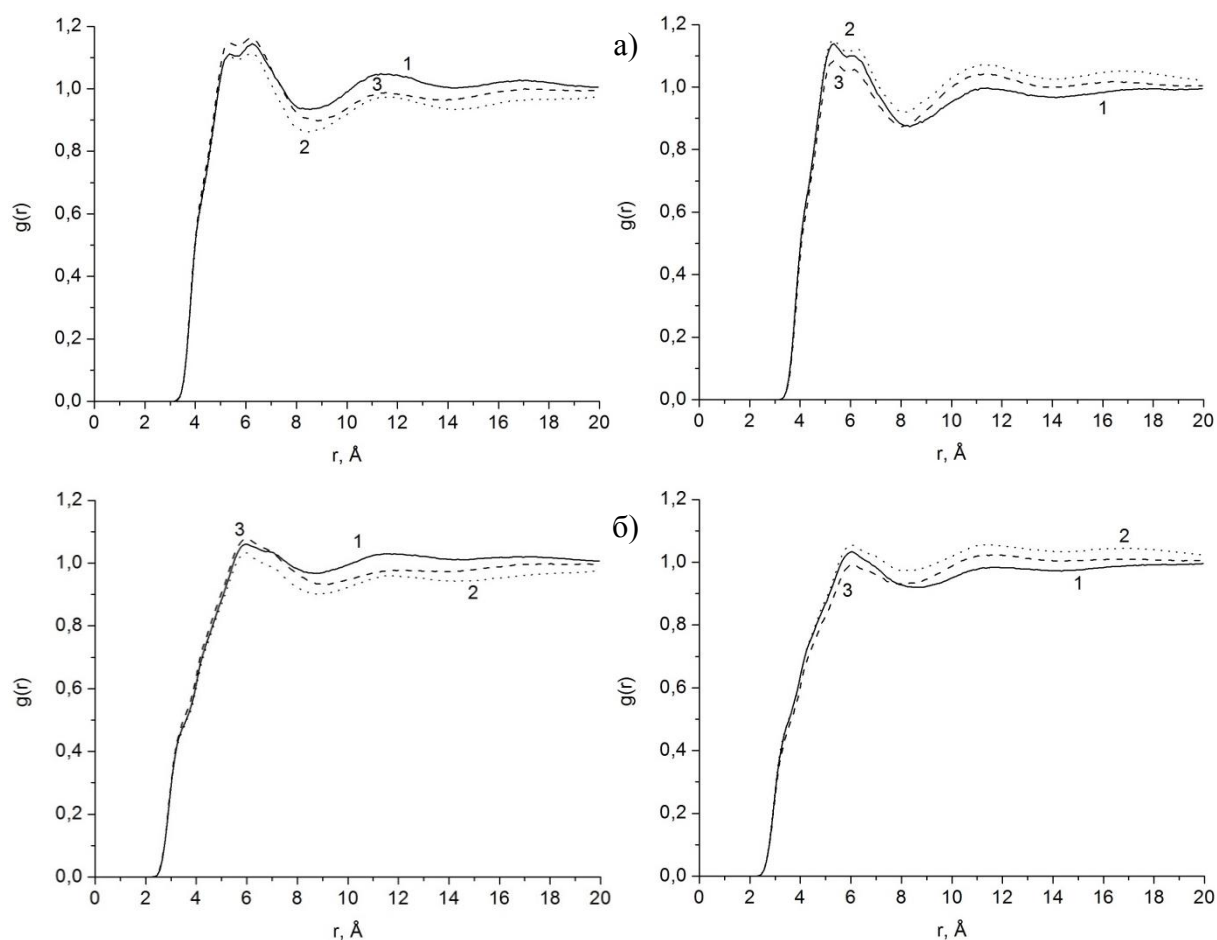
## **3.2. Объемные свойства кислот в растворах по данным МД моделирования**

### **3.2.1. Моделирование предельных растворов монокарбоновых кислот**

Задачей проведения моделирования предельных растворов монокарбоновых кислот в декалине являлось исследование специфических особенностей упорядочения растворителя на границе раздела с учетом стереоизомерного эффекта и возможных отличий значений предельных молярных объемов, связанных с более сложной структурой растворителя по сравнению с растворами миристиновой, стеариновой и олеиновой кислот бензолом [Авдеев и др., 2009]. По этой причине и для равного статистического веса каждого из компонентов растворителя моделирования предельных растворов монокарбоновых кислот (МД ячейка содержит только одну молекулу кислоты) использовалась смесь стереоизомерных форм декалина 1:1.

Поведение растворов кислот при релаксации качественно повторяло поведение чистого растворителя. Равновесное состояние достигалось за время порядка 20 пс. После чего для вычисления ФРП ( $g(r)$ ) до значения радиуса  $r_{\max} = 2$  нм объем системы фиксировался (NVT-ансамбль) и моделирование проводилось в течение 3 нс в реальном времени. Значения объемов МД ячеек для каждого из растворов кислот в равновесном состоянии составляло:  $182.5 \pm 1.0$  нм<sup>3</sup> (МК),  $182.2 \pm 1.1$  нм<sup>3</sup> (СК) и  $182.1 \pm 1.1$  нм<sup>3</sup> (ОК).

Полученные ФРП для различных пар атом кислоты – атом растворителя с учетом различных стереоизомерных форм декалина (представлены на рисунке 29) указывают на небольшую асимметрию в распределениях изомеров вблизи трех исследуемых кислот.



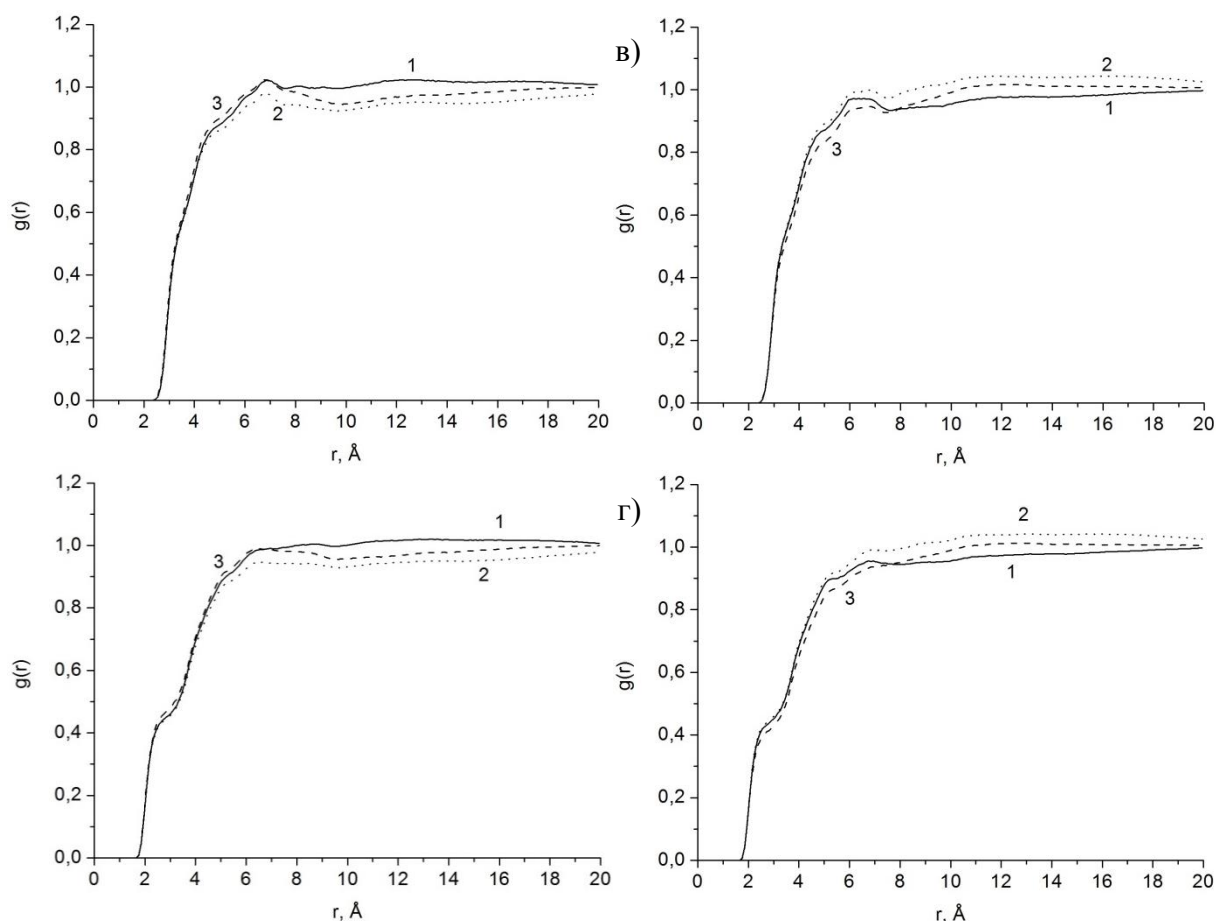


Рисунок 29 (продолжение). Определенные из МД моделирования парциальные ФРР атом декалина – атом кислоты: а – углерод-углерод, б – углерод-водород, в – водород-углерод, г – водород-водород. Обозначения кислот: 1 – миристиновая, 2 – стеариновая, 3 – олеиновая. Слева графики для *цис*-изомерной формы, справа – для *транс*-изомерной формы.

При этом при обработке ФРР без учета вида стереоизомерии, которая благодаря одинаковому содержанию изомеров в растворе может быть выполнена простым усреднением, различие в организации растворителя для всех кислот из исследованного набора исчезает, как это показано на рисунке 30. Последний результат аналогичен полученному в [Авдеев и др., 2009] для растворов МК, СК и ОК в бензоле.

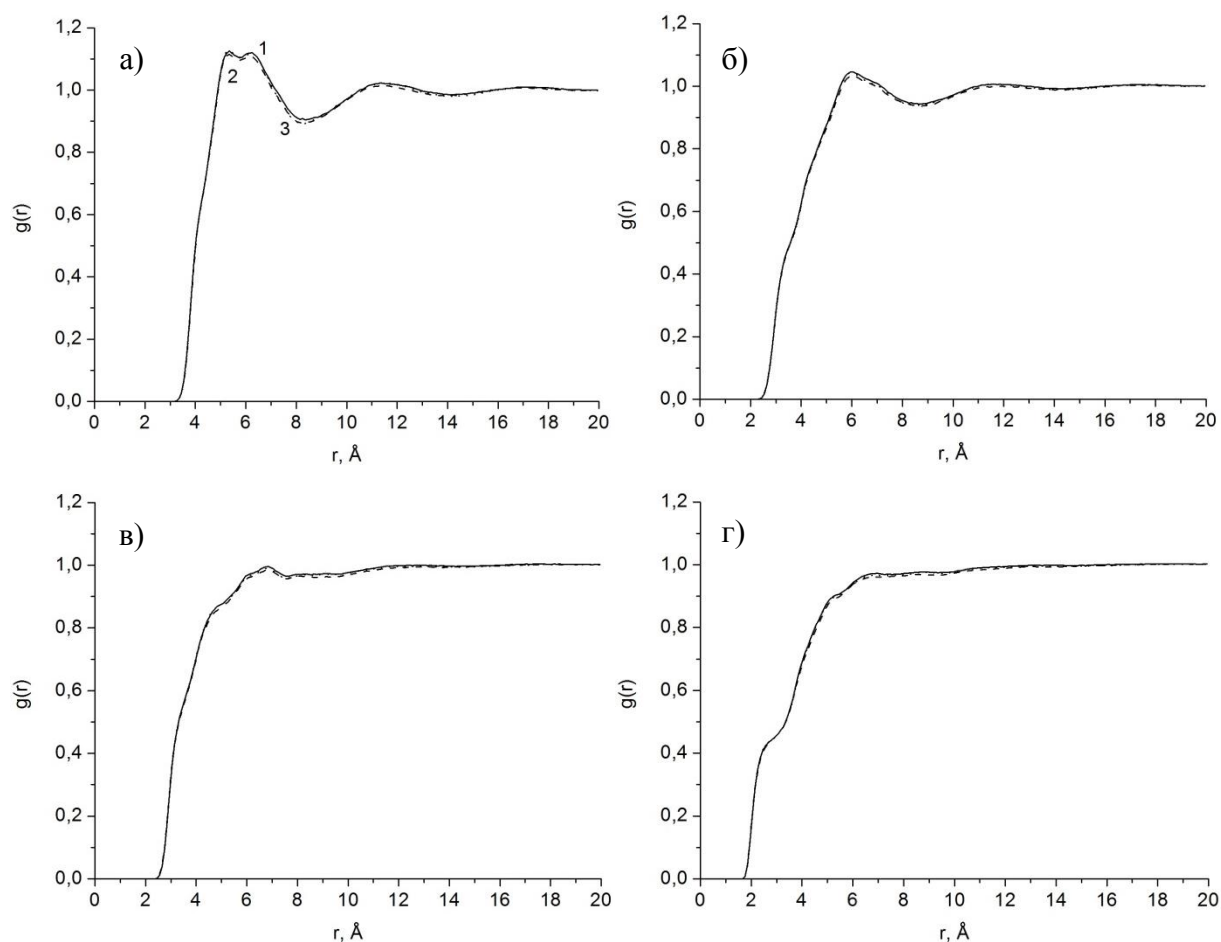


Рисунок 30. ФРР для пар атомов декалина и растворенной кислоты без учета изомерии; а – углерод декалина – углерод кислоты, б – углерод декалина – водород кислоты, в – водород декалина – углерод кислоты, г – водород декалина – водород кислоты. Обозначения кислот: 1 – миристиновая, 2 – стеариновая, 3 – олеиновая.

### 3.2.2. Предельный парциальный молярный объем

Для расчета значений предельного парциального молярного объема молекул исследуемых жирных кислот по полученным в МД моделировании данным для ФРР была использована методика, предложенная и апробированная в [Авдеев и др., 2009]. Объем растворенной молекулы, по определению, представляет собой разницу между значениями объемов чистого растворителя  $V$  и объема предельного раствора после помещения в растворитель одной молекулы вещества:

$$\bar{V}^{\infty} = V - NV_S \quad (3.1)$$

где  $N$  и  $V_S$  – полное число молекул растворителя и средний объем каждой из них. Если ввести в рассмотрение область, границей которой является такое расстояние,  $\lambda$ , что после него ФРР для чистого раствора не отличается от ФРР в растворе (т.е. такое, на котором прекращается влияние на состояние растворителя присутствия молекулы растворенного вещества), тогда:

$$\bar{V}^{\infty} = \int_{r=0}^{\lambda} g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_{\lambda} V_S \quad (3.2)$$

где  $N_{\lambda}$  – число молекул растворителя в указанной области. Остальная часть объема раствора  $V - \int_{r=0}^{\lambda} g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  в этом случае заполнена  $N - N_{\lambda}$  молекулами растворителя и поэтому:

$$V_S = \left( V - \int_{r=0}^{\lambda} g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) / (N - N_{\lambda}) \quad (3.3)$$

Из определения ФРР следует, что:

$$N_{\lambda} = \frac{N}{V} \int_{r=0}^{\lambda} g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.4)$$

С учетом изотропии свойств растворителя формула для вычисления предельного парциального молярного объема молекулы растворенного вещества принимает вид:

$$\bar{V}^{\infty} = \left( \int_{r=0}^{\lambda} 4\pi r^2 [1 - g(r)] dr \right) / \left( 1 - \frac{1}{V} \int_{r=0}^{\lambda} 4\pi r^2 g(r) dr \right) \quad (3.5)$$

ФРР атомов углерода усредненные по стереоизомерным формам декалина в чистом растворителе и для пары углерод кислоты (рассмотрена стеариновая кислота) – углерод декалина в растворе представлены на рисунке 31.

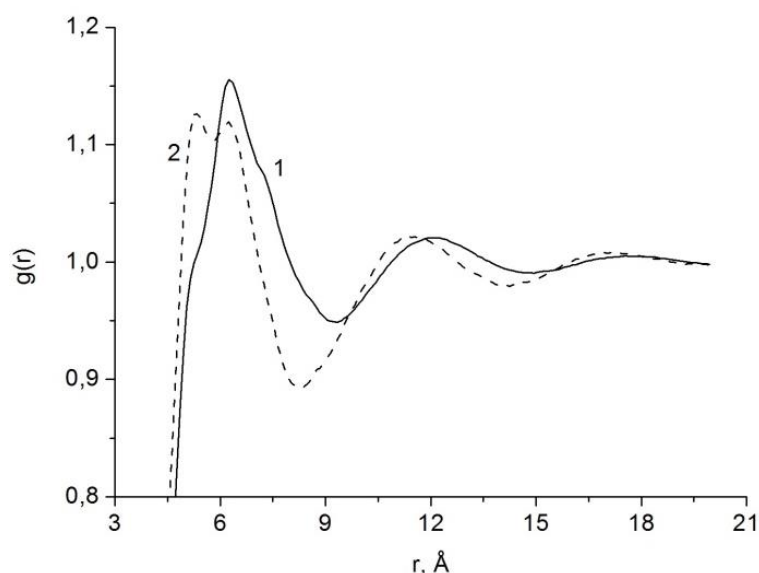


Рисунок 31. ФРР между атомами углерода в чистом декалине (1) и атомами углерода стеариновой кислоты и декалина в растворе (2).

Из графика следует, что для значений радиуса больше 1,8 нм рассчитанные ФРР практически совпадают, что говорит о несущественном влиянии присутствия молекулы кислоты на структурные свойства растворителя в этой области. Для расчета молярных объемов кислот были использованы ФРР всех возможных пар атом кислоты – атом растворителя (С–С, С–Н, Н–С, Н–Н) и рассчитаны зависимости  $\bar{V}^{\infty}(\lambda)$ , представленные на рисунке 32.

Из построенных зависимостей можно видеть, что с ростом параметра  $\lambda$  предельные парциальные молярные объемы кислот, независимо от выбора пары по которой вычислялась ФРР стремится к своему асимптотическому значению. Результаты для усредненных значений молярных объемов и их сравнения с соответствующими значениями для бензола, полученными в [Авдеев и др., 2009] представлены в таблице 6.



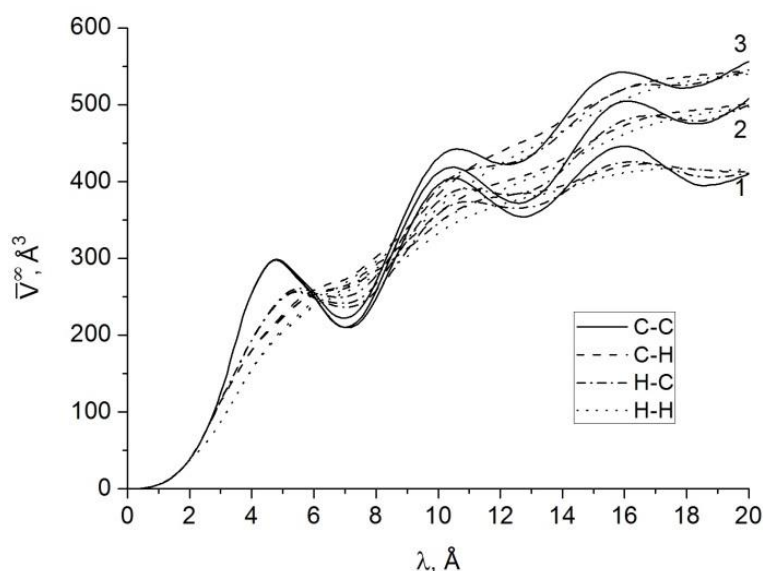


Рисунок 32. Расчетные зависимости предельного парциального молярного объема (1 – миристиновой, 2 – стеариновой, 3 – олеиновой) кислот, от значения параметра  $\lambda$ , вычисленного по  $g(r)$  для различных пар атом кислоты – атом декалина.

Таблица 6. Результаты расчета предельных парциальных молярных объемов жирных кислот в декалине ( $V_D$ ) их сравнение с результатами для бензола ( $V_B$ ) из [Авдеев и др., 2009].

Кислота	Значение по каждой из пар атом кислоты – атом растворителя, $\text{нм}^3$		$V_D, \text{нм}^3$	$V_B, \text{нм}^3$	$\Delta V, \text{нм}^3$
	С – С	С – Н			
Миристиновая	С – С	0.410	$0.412 \pm 0.002$	$0.370 \pm 0.009$	0.042
	С – Н	0.413			
	Н – С	0.411			
	Н – Н	0.415			
Олеиновая	С – С	0.556	$0.547 \pm 0.007$	$0.460 \pm 0.012$	0.087
	С – Н	0.545			
	Н – С	0.546			
	Н – Н	0.540			
Стеариновая	С – С	0.508	$0.502 \pm 0.005$	$0.454 \pm 0.007$	0.048
	С – Н	0.504			
	Н – С	0.500			
	Н – Н	0.497			

Для насыщенных миристиновой и стеариновой кислот полученные в настоящей работе значения предельных мольных объемов превышают соответствующие значения для бензола, о чем можно судить по рассчитанной разнице ( $\Delta V = V_D - V_B$ ). Но, как и в случае с бензолом в [Авдеев и др., 2009], отношение объемов двух насыщенных кислот  $V_D(\text{МК})/V_D(\text{СК}) = 0.8$  с хорошей степенью точности совпадает с отношением их длин, известных из молекулярной структуры, используемой при МД моделировании. Таким образом, имеет место однородное увеличение объема по сравнению с бензолом, связанное с увеличением размера молекулы растворителя и составляющее порядка 11%.

Принципиальное отличие от рассмотренного примера проявляется в упорядочении растворителя при анализе его организации на границе раздела с молекулой мононенасыщенной олеиновой кислоты, структура которой вследствие двойной связи  $C=C$  имеет излом (около  $120^\circ$ ,  $sp^2$ -гибридизация) [Abrahamsson, Ryderstedt-Nahringbauer, 1962] в центральной части. В этом случае наблюдается большее увеличение объема по сравнению со значением для бензола, чем для молекулы стеариновой кислоты. Существенное превышение объема,  $V_D(\text{ОК})/V_D(\text{СК}) = 1.1$ , олеиновой кислоты над объемом ее насыщенного аналога – стеариновой кислоты, связано с тем, молекулы растворителя с большим размером не могут с той же плотностью заполнять внутреннюю область упомянутого ранее излома в структуре мононенасыщенной кислоты, что и вызывает эффективное увеличение молярного объема последней.

### 3.3. Выводы

В рамках настоящей главы приведены результаты исследования методом МД моделирования чистого декалина и растворов монокарбоновых кислот в нем. Полноатомная МД модель декалина, построенная с учетом стереоизомерного эффекта, позволила детально восстановить плотностные

свойства изучаемых систем и провести моделирование растворов кислот в декалине. Изучение последних методом МД моделирования показало, что при переходе к растворителю с более сложной молекулярной структурой, наблюдается ряд эффектов, связанных с изменением термодинамических свойств растворов на примере предельного парциального молярного объема кислот.

Метод МД моделирования продемонстрировал чувствительность к специфическому упорядочению растворителя на границе раздела с растворенным веществом. Так, для декалина, обладающего более сложной молекулярной структурой по сравнению с бензолом, имеет место неоднородное изменение молярного объема кислот (стеариновой и олеиновой) с одинаковой длиной углеводородной цепи  $V_D(\text{OK})/V_D(\text{СК}) = 1.1$ , которое можно связывать с нарушением линейной структуры мононенасыщенной олеиновой кислоты в использованной постановке МД расчетов. Результаты, представленные в настоящей главе, были опубликованы в работах [1, 2, 7, 8].

Для дальнейшего изучения указанных эффектов и их возможного влияния на МУРН органическими растворами монокарбоновых кислот была проведена серия расчетов по МД моделированию растворов в дейтерированных аналогах растворителей с последующим моделированием данных МУРН и их сравнением с экспериментальными данными, постановка и результаты которых приводятся в следующей главе.

## 4. Анализ МУРН с учетом данных МД моделирования

В настоящей главе приводятся результаты МУРН исследований разбавленных растворов монокарбоновых кислот с использованием МД моделирования. Целью ставится описание данных МУРН, полученных для ряда растворов, на основе структурных особенностей организации растворителя в окрестности молекул кислот, определенных с помощью МД моделирования. При этом обсуждается несколько приближений, описывающие данные особенности и позволяющие проводить корректное определение структурных параметров при анализе экспериментальных кривых. Сначала, в первом разделе, дается первичная интерпретация кривых МУРН на разбавленных растворах в декалине в рамках однородной модели рассеивающих частиц и демонстрируется ограниченность применимости модели на основе приближения Гинье. Затем, во втором разделе, в приближении жесткой структуры и без учета димеризации на основе данных МД моделирования проводится анализ и сравнение вклада в МУРН от сольватной оболочки в различных геометриях для различных кислот в двух растворителях (бензол и декалин). Здесь же обсуждаются детали и результаты расчетов МУРН в рамках построенной модели, в том числе и ее внутренние противоречия.

В третьем разделе представлено полное описание структурных особенностей растворов с учетом димеризации молекул в растворах (данные ИК спектроскопии), образования сольватной оболочки и конформационной подвижности алкильных цепей молекул кислот (учет *trans/gauche* изомеризации). В нем же обсуждается самосогласованность предложенной модели и проводится сравнение полученных микроструктурных характеристик растворов для различных кислот и растворителей с акцентом на описание особенностей протекания процессов агрегации/растворения

кислот в органических растворителях. Существенные отличия значений концентрации растворов, приводящих к активной агрегации кислот в декалине, от значений для растворов в бензоле непосредственно наблюдаются в экспериментах МУРН для концентрированных растворов миристиновой (до 25 об.%) и стеариновой (до 10 об.%) кислот.

## 4.1. Результаты МУРН исследований растворов.

### Однородная модель

Кривые малоуглового рассеяния нейтронов, измеренные как зависимости дифференциального сечения рассеяния единицей объема образца, для растворов миристиновой (3 об.%) и стеариновой (2 об.%) кислот в дейтерированном декалине представлены на рисунке 33, где они сравниваются с данными для растворов в бензоле из [Petrenko *et al.*, 2009] при тех же концентрациях.

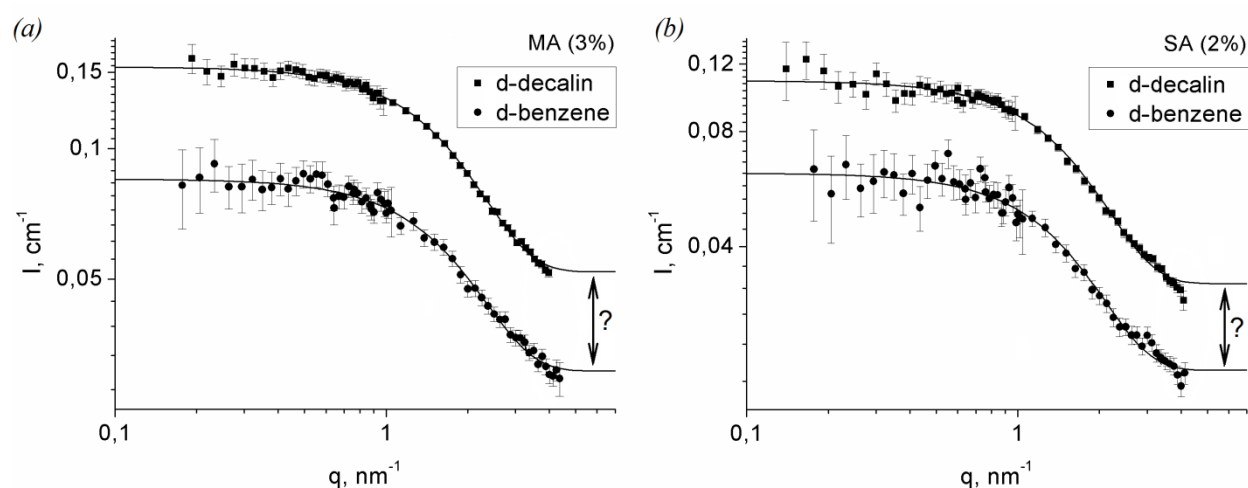


Рисунок 33. Экспериментальные кривые МУРН (точки) растворами монокарбоновых миристиновой (а) и стеариновой (б) кислот в дейтерированных бензоле [Petrenko *et al.*, 2009] и декалине. Сплошные кривые соответствуют подгонке в рамках однородного приближения Гинье согласно (4.1).

Также на рисунке 33 представлены результаты подгонки экспериментальных данных в рамках однородного приближения Гинье [Petrenko *et al.*, 2009] вида:

$$I(q) = I(0) \exp[-q^2 R_g^2 / 3] + bkg, \quad (4.1)$$

позволяющего проводить интерпретацию данных МУРН (по параметрам  $I(0)$  и  $R_g$ ) с учетом фона некогерентного рассеяния  $bkg$ . Последний не зависит от модуля вектора рассеяния и определяется для исследуемых систем содержанием водорода в составе молекул кислот [Glinka, 2011]. Для растворов кислот в бензоле корректность использования приближения Гинье в [Petrenko *et al.*, 2009] подтверждалась линейной зависимостью параметра фона от концентрации кислот в растворах. Параметры, полученные в результате подгонки экспериментальных кривых в соответствии с (4.1) при варьируемых параметрах  $I(0)$ ,  $R_g$  и  $bkg$  приведены в таблице 7.

Таблица 7. Значения параметров подгонки  $I(0)$ ,  $R_g$  и  $bkg$  в рамках однородного приближения Гинье вида (4.1) для исследованных растворов кислот.

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

Как видно из таблицы 7 и рисунка 33, при использовании приближения Гинье для данных МУРН растворами на основе декалина были получены значения параметра фона, существенно отличающиеся от найденных для растворов кислот в бензоле, что отмечено знаком «?» на рисунке 33. Полученный результат свидетельствует о влиянии растворителя на данные МУРН для исследуемых систем и, как следствие, ограниченной применимости однородного приближения к данным, полученным для растворов в декалине, поскольку значения фона некогерентного рассеяния

зависит при использовании полностью дейтерированных растворителей только от концентрации кислот (водорода) в растворе. Исходя из концентраций растворенных кислот в двух растворителях, различие в ожидаемых значениях фона должно быть существенно меньше (порядка 3-5 % из-за систематических ошибок определения масс смешиваемых веществ против наблюдаемых  $\approx 68$  %).

С точки зрения структурного анализа ограниченность однородного приближения, приводящего к некорректным результатам аппроксимации экспериментальных данных, может быть интерпретирована как указание на значительную неоднородность рассеивающей частицы в случае декалина. Поскольку были исследованы растворы одинаковых кислот при одинаковой концентрации, и эффект неоднородности проявился при замене растворителя, следовало ожидать, что неоднородность в рассматриваемом случае связана со свойствами сольватной оболочки, в которой плотностные свойства растворителя отличны от его объемных свойств. Такого рода отклонение, вызванное заменой растворителя, может привести к некорректным результатам в структурной интерпретации кривых МУРН исследуемыми системами. С другой стороны, оно явно свидетельствует о том, что при замене растворителя система становится неоднородной в смысле пространственного распределения ПДР нейтронов, которое может быть ассоциировано только с растворителем и его возможной специфической организацией на границе раздела с молекулой кислоты.

Описание результатов исследования свойств сольватной оболочки методом МД моделирования и ее влияния на данные МУРН в рамках двух различных моделей, отличающихся уровнем детализации структурных особенности кислот в растворах в неполярных растворителях, представлены ниже в пунктах 4.2 и 4.3.

## 4.2. Модель жестких неассоциированных молекул

### 4.2.1. Свойства сольватной оболочки по данным МД

#### 4.2.1.1. Пространственные распределения ПДР

Как отмечалось выше, метод МД моделирования позволяет получать сведения о движении каждого атома в МД ячейке, и поэтому становится возможным расчет пространственных распределений ПДР нейтронов в системе, усредненных по желаемому интервалу времени моделирования. Для этого МД траектория (HISTORY) для случая растворов кислот обрабатывается следующим образом. С молекулой кислоты, имеющей по постановке моделирования жесткую структуру, можно однозначным образом связать пространственную систему координат требуемой геометрии. Например, для сильно анизотропных молекул кислот можно использовать цилиндрическую систему координат. Однако в общем случае структура молекулы может отличаться от линейной, и удобно вводить декартову систему координат. Введения дополнительной системы координат можно избежать, если фиксировать молекулу растворенного вещества в выбранной ориентации при инициализации МД расчетов.

При чтении из соответствующего файла положения атома, определяется его принадлежность некоторой окрестности молекулы растворенного вещества, и в случае, если атом находится вблизи нее, он будет анализироваться при вычислении пространственного распределения ПДР (и, как следствие, расчете кривой рассеяния). Учет конкретного атома может проводиться несколькими способами. Первый из них связан с сохранением его положения и типа (длины рассеяния) для дальнейшей обработки. Такой подход был реализован, например, в [Oroguchi, Ikeguchi, 2011], где было исследовано влияние формы области анализа на поведение расчетных кривых МУРР. Однако авторами в рамках этой же работы для эффективной оптимизации расчета с сохранением его точности была предложена методика использования трехмерной сетки (ориг. «3D grid



approximation»), в которой положение каждого атома определяется с точностью до номера (или положения) элемента объема трехмерного пространства, а соответствующее значение длины рассеяния приписывается именно этому элементу (дискретизация пространства).

После учета всех доступных в МД траектории конфигураций системы проводится усреднение по расчетному интервалу времени полученных таким образом распределений. Очевидно, что при выборе в качестве элемента объема трехмерной сетки кубического элемента с фиксированным размером ребра такой подход приводит к методу кубиков, рассматриваемому в пункте 2.2 настоящей работы. В том случае, когда возможно описание исследуемой рассеивающей частицы в рамках простых геометрических форм, следует прибегнуть именно к такому описанию, что позволит существенно снизить сложность расчета кривых МУРН по данным МД. Существенные различия во временных затратах продемонстрированы в пункте 4.2.2.3 настоящей главы.

В настоящей работе для растворов монокарбоновых кислот в бензоле и декалине было исследовано окружение молекул кислот в методике трехмерной сетки, шаг которой составлял 0.1 нм по всем направлениям. В таблице 8 приведены значения длин когерентного рассеяния нейтронов,  $b_{coh}$ , для элементов изучаемых систем по данным [Sears, 1992].

Таблица 8. Значения длин когерентного рассеяния нейтронов [Sears, 1992].

Тип атома (ядра)	H	D	C	O
$b_{coh}, 10^{-12}$ м	-3.739	6.671	6.646	5.803

Полученные пространственные распределения ПДР для растворов миристиновой и стеариновой кислот в бензоле и декалине представлены в виде продольных ( $y=0$ ) и поперечных ( $x=0$ ) срезов соответствующих трехмерных зависимостей на рисунке 34.

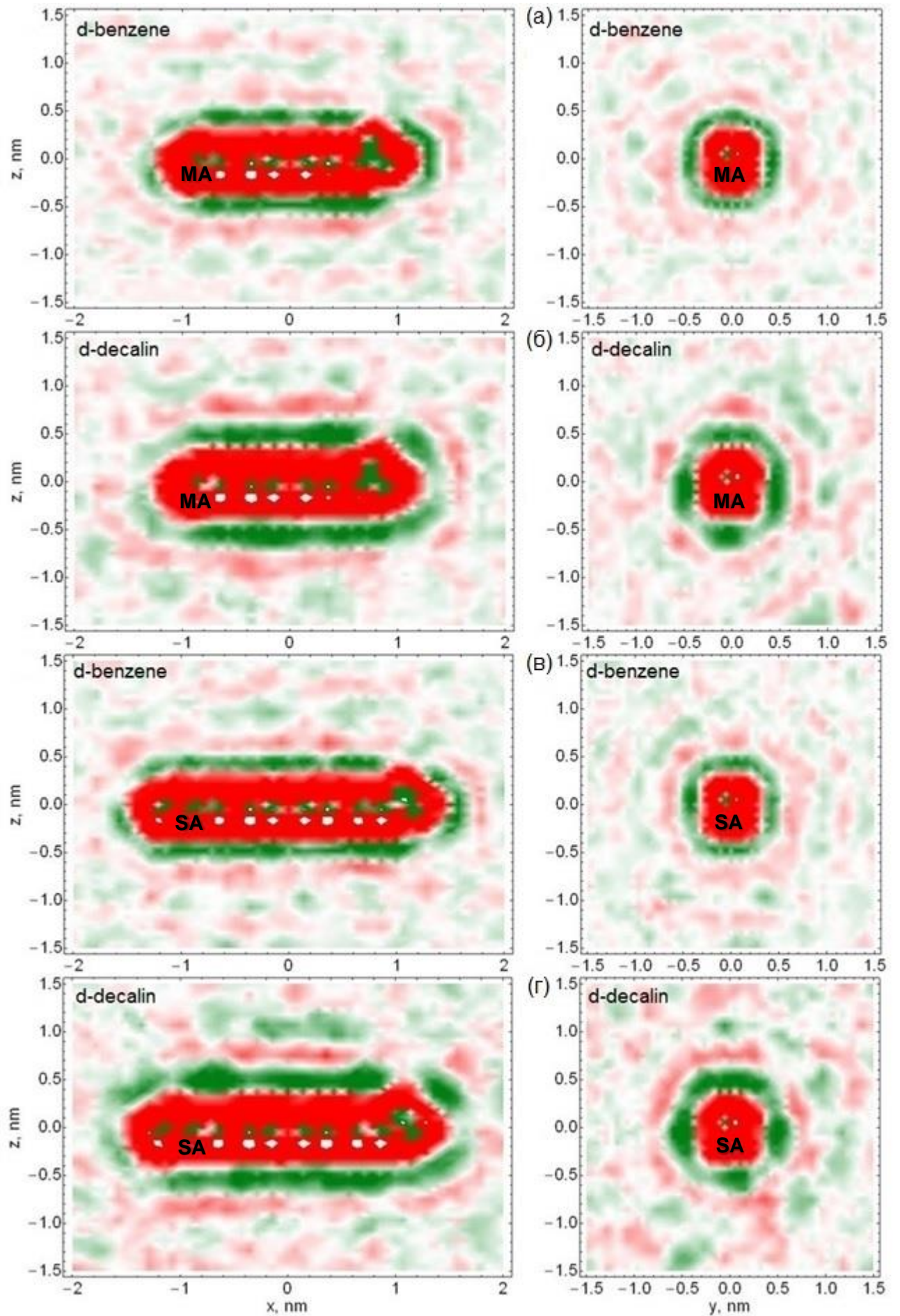


Рисунок 34 (продолжение). Карты распределения ПДР нейтронов за вычетом ПДР чистых растворителей (контраста) в окрестности молекул миристиновой (а, б) и стеариновой (в, г) кислот в дейтерированном бензоле (а, в) и декалине (б, г). Продольные профили (слева) соответствуют  $z=0$ , поперечные (справа) –  $x=0$ . Красный, зеленый и белый цвета соответствуют областям пространства, в которых контраст отрицательный, положительный и приблизительно равен нулю, соответственно.

По построенным картам плотности можно сделать вывод о том, что распределение ПДР нейтронов в окрестности молекул кислот, во-первых, хорошо повторяют геометрию молекул кислот, а форма поверхностей равного значения для них близка к цилиндрической. Визуальные различия между построенными распределениями заключается в более обширных модуляциях ПДР в случае с декалином, наблюдаемых независимо от выбранного типа растворенного вещества.

Модуляции ПДР в области границы раздела растворенное вещество – растворитель повторяют модуляции функции радиального распределения, и, вообще говоря, могут не приводить к существенному вкладу в рассеяние. Такая ситуация, например, реализовалась в [Avdeev *et al.*, 2010] для растворов фуллерена  $C_{60}$  и дисульфиде углерода. Поэтому на первом этапе интерпретации полученных распределений и влияния учета влияния сольватной оболочки на МУРН был выполнен расчет кривых для цилиндрической формы рассеивающей частицы с учетом сольватной оболочки в двух различных геометриях.

#### 4.2.1.2. Построение модели рассеивающей частицы для кислот в декалине

Для определения вклада различных областей растворителя в рассеяние использовалось цилиндрическое представление. Как первый шаг, молекула кислоты заменялась эффективным однородным цилиндром с резкой

границей раздела с растворителем с постоянной ПДР (Модель 1), схематичное представление которого дается на рисунке 35.

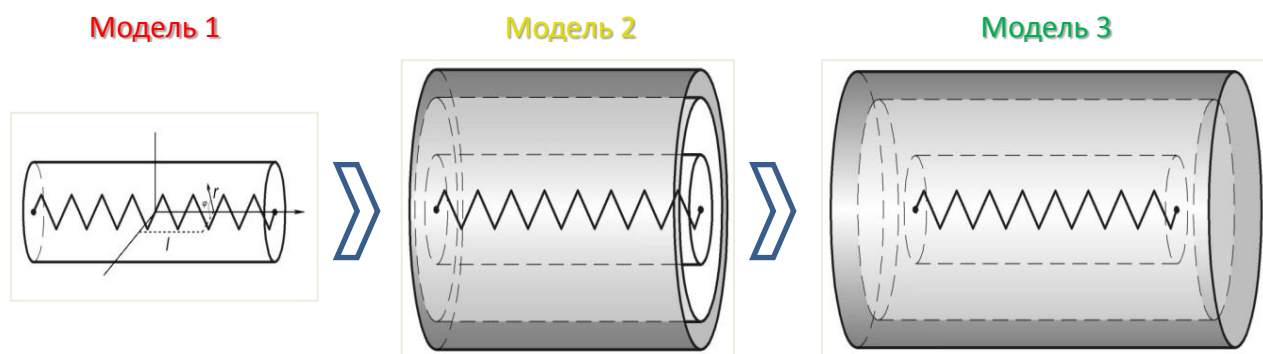


Рисунок 35. Схематичное представление Моделей 1-3 микроструктуры молекулы кислоты (обозначенной пилообразной линией) с указанием области усреднения значения ПДР нейтронов в ее окрестности, используемых в анализ экспериментальных данных МУРН.

Интенсивность малоуглового рассеяния нейтронов частицами, не взаимодействующими друг с другом в растворе, с учетом фона некогерентного рассеяния, может быть вычислена в виде:

$$I(q) = nP(q) + bkg, \quad (4.2)$$

где  $n$  – концентрация рассеивающих частиц,  $P(q)$  – форм-фактор рассеяния частицы.

По данным МД моделирования была определена область, недоступная растворителю, и ее размер был выбран в качестве размера молекулы кислоты: длины соответствующих цилиндров,  $L$ , 2.04 и 2.56 нм для миристиновой и стеариновой кислоты, соответственно, радиус для обеих кислот составил  $R_1 = 0.2$  нм. Средние расчетные значения ПДР молекул кислот,  $\rho_l$ , для указанных размеров составляли  $-0.002 \cdot 10^{10}$  и  $-0.105 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>, для миристиновой и стеариновой кислоты, соответственно.

Форм-фактор цилиндрической частицы равен квадрату модуля амплитуды рассеяния  $F_1(q, x)$ , усредненному по всем возможным ее ориентациям в пространстве [Свергун, Фейгин, 1986]:

$$P(q) = \int_0^1 F_1^2(q, x) dx. \quad (4.3)$$

В формуле (4.3) амплитуда рассеяния однородной цилиндрической частицей может быть записана в виде:

$$F_1(q, x) = (\rho_1 - \rho_s) \pi R_1^2 L \Lambda \left[ q R_1 \sqrt{1 - x^2} \right] S(q L x / 2), \quad (4.4)$$

где введены следующие обозначения:  $\Lambda[\sigma] = 2J_1(\sigma)/\sigma$ ,  $S[\sigma] = \sin(\sigma)/\sigma$  и  $J_1(\sigma)$  – цилиндрическая функция Бесселя первого рода. В расчетах для ПДР дейтерированного бензола и декалина бралось  $\rho_s = 5.43 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и  $7.27 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , соответственно (при массовых плотностях 0.95 и 1.01 г/см<sup>3</sup>). Таким образом, при фиксированном размере и плотности рассеивающей частицы единственным варьируемым параметром при подстановке (4.3) и (4.4) в (4.2) остается фон некогерентного рассеяния нейтронов, *bkg*, поскольку концентрация рассеивающих частиц, *n*, в растворе определяется по массам смешиваемых веществ.

Расширением Модели 1 является Модель 2 (рисунок 35), учитывающая формирование сольватной оболочки в радиальном направлении цилиндрической системы координат, ось которой направлена вдоль молекулы кислоты. Для этого пространство вокруг молекулы было разделено на цилиндрические слои толщиной  $\Delta r = 0.02$  нм, ПДР внутри которых полагалась константой в соответствии с найденным пространственным распределением.

Расчетные зависимости изменения ПДР нейтронов при удалении от молекулы кислоты можно представить в виде радиального профиля. На рисунке 36, такие профили представлены для миристиновой и стеариновой кислот в декалине (желтым цветом).

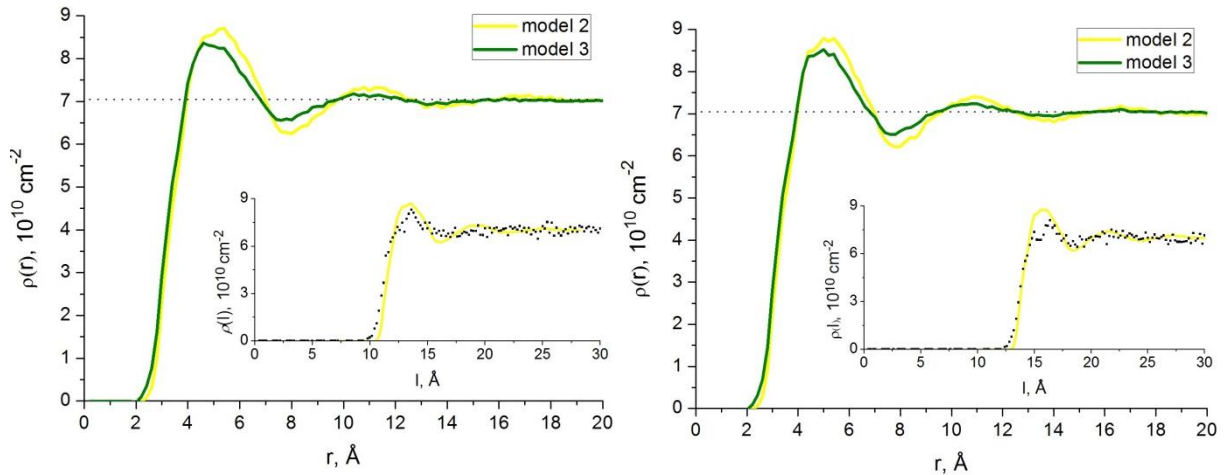


Рисунок 36. Профили ПДР нейтронов для Модели 2 (желтый) и 3 (зеленый), рассчитанные по данным МД моделирования растворов миристиновой (слева) и стеариновой (справа) кислот в дейтерированном декалине. Толщина слоя усреднения  $\Delta r = 0.02$  нм.

Из графиков на рисунке 36 видно, что при достаточном удалении от молекулы кислоты значение ПДР асимптотически приближается к значению среднего ПДР растворителя, что говорит об отсутствии влияния на состояние растворителя присутствия молекулы кислоты в этой области, аналогичном зависимостям ФРР, представленным в предыдущей главе. Соответствующая выбранной геометрии многослойной частицы амплитуда рассеяния рассчитывалась по формуле [Свергун, Фейгин, 1986]:

$$F(q, x) = F_1(q, x) + \sum_{i=2}^{i_{\max}} \left\{ (\rho_i - \rho_s) \left( \pi (R_i^2 - R_{i-1}^2) L \right) \Psi \left[ q, R_i \sqrt{1-x^2}, R_{i-1} \sqrt{1-x^2}, R_i / R_{i-1} \right] S(qLx/2) \right\}, \quad (4.5)$$

где введено обозначение

$$\Psi[q, y, z, \gamma] = \frac{1}{1-\gamma^2} (\Lambda[qy] - \gamma^2 \Lambda[qz]).$$

Как и в (4.4), в (4.5)  $F_1(q, x)$  имеет прежний смысл амплитуды рассеяния однородным цилиндром с радиусом  $R_1$  и длиной  $L$ , соответствующим молекуле кислоты, а суммирование соответствует вкладу в амплитуду рассеяния каждого слоя оболочки (цилиндрический слой с внутренним

радиусом  $R_i$  и толщиной  $\Delta r$ ), ПДР которого определяется по радиальным профилям, изображенным на рисунке 36. Необходимое усреднение по всем возможным ориентациям многослойной цилиндрической частицы проводилось согласно (4.2), как и для предыдущего случая.

Для учета возможного влияния на рассеяние распределения ПДР в торцевых областях эффективных цилиндров была рассмотрена Модель 3 (рисунок 35), которая дополнительно к радиальному направлению учитывает распределение ПДР нейтронов в продольном направлении. Проверка показала, что модуляция ПДР в области растворителя на концах молекул кислот, хотя и имеет меньшую амплитуду, в целом сохраняет поведение аналогичное радиальному распределению. Полученные результаты представлены на вставках рисунка 36, где профиль ПДР в продольном направлении сравнивается с радиальным профилем. Таким образом, Модель 3 представляет собой неоднородную частицу, построенную из вложенных цилиндрических слоев. В каждом из слоев ПДР принимается равной константе. Соответствующие профили, которые можно сравнить с обычными радиальными профилями, представлены на рисунке 36.

Различия в профилях двух моделей, представленных на рисунке 36 для кислот, обусловлены отклонением формы поверхностей равного значения для реальных пространственных распределений ПДР на рисунок 34 от строго цилиндрической формы. Амплитуда рассеяния в построенной модели вложенных цилиндрических слоев имеет вид:

$$F(q, x) = F_1(q, x) + \sum_{i=2}^{i_{\max}} (\rho_i - \rho_s) [\Omega_i - \Omega_{i-1}], \quad (4.6)$$

$$\Omega_i = \pi R_i^2 (l_1 + 2\Delta r(i-1)) S \left[ q(l_1 + 2\Delta r(i-1))x / 2 \right] \Lambda \left[ qR_i \sqrt{1-x^2} \right].$$

Расчетные кривые МУРН, полученные при вариации размера сольватной оболочки  $i_{\max}$  и параметра фона  $bk_g$  в рамках каждой из построенных моделей представлены в пункте 4.2.2.1.

### 4.2.1.3. Свойства сольватной оболочки для растворов олеиновой кислоты

Расчет пространственных распределений ПДР нейтронов для растворов олеиновой кислоты был проведен по описанной ранее методике с периодом усреднения по МД траектории 3 нс (3000 последовательных конфигураций систем). На рисунке 37 (а), (б) представлены, соответственно, продольные ( $Z = 0$ ) и поперечные ( $X = 0$ ) профили контраста  $\rho(\mathbf{r})$ , соответствующие молекуле олеиновой кислоты в бензоле.

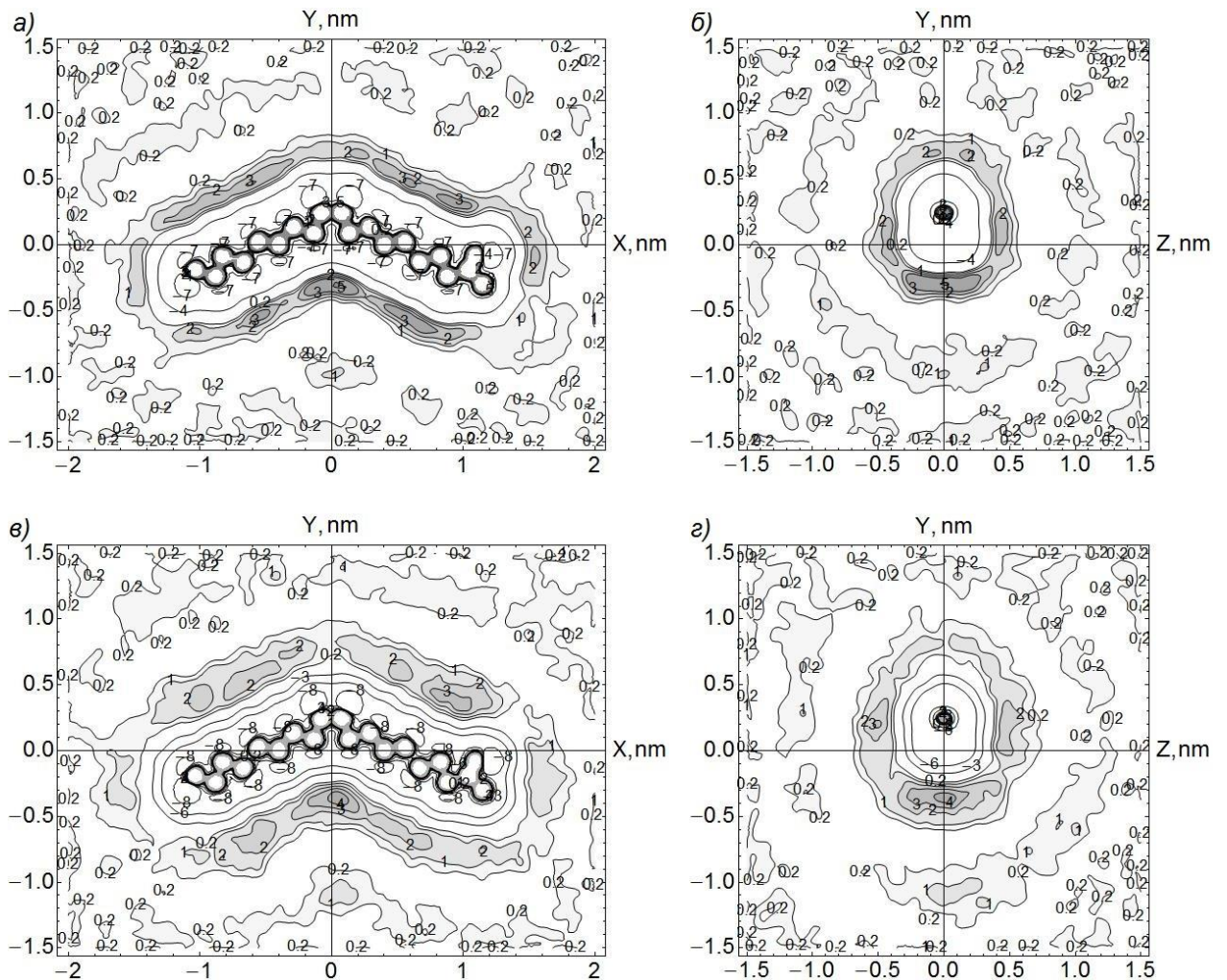


Рисунок 37. Карты распределения ПДР нейтронов за вычетом ПДР чистых растворителей (контраста) в окрестности олеиновой кислоты в детерированном бензоле (а, б) и декалине (в, г). Продольные профили (а, в) соответствуют  $z=0$ , поперечные (в, г) –  $x=0$ . Значения контраста приводятся в единицах  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ .



Для улучшения визуализации полученных зависимостей была использована сплайн-функция, а также контрастное черно-белое изображение с обозначением сечениями одного значения. На рисунке 37 (в), (г) представлены аналогичные профили, соответствующие молекуле олеиновой кислоты в декалине.

Построенные карты распределения ПДР, как и для растворов миристиновой и стеариновой кислоты на рисунке 34, свидетельствуют о существенном различии в организации молекул растворителя на границе раздела с молекулой кислоты для двух исследованных растворителей. Модуляция контраста  $\rho(\mathbf{r})$  имеет место по всем направлениям вокруг молекулы кислоты, что следует из анализа продольных и поперечных профилей. Как и прежде, в случае бензола непосредственно на границе с молекулой кислоты наблюдается область пространства с положительным контрастом (затемненная область на графике), которая, по сравнению с аналогичной областью в случае декалина, имеет меньшую «толщину». Однако помимо указанной области наблюдается модуляция контраста и на больших расстояниях от молекулы кислоты. Максимальный контраст в указанной области достигается на расстояниях порядка 0.6 нм в нормальном к поверхности кислоты направлении для бензола и декалина. И хотя модуляции имеют незначительную амплитуду порядка  $0.25 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , возмущенная область может давать существенный вклад в рассеяние за счет своего интегрального объема.

Анализ поперечных профилей контраста для обоих растворителей позволяет сделать вывод о том, что внутренняя и внешняя область излома обладают различной ПДР как в случае бензола, так и в случае декалина. Значение контраста во внутренней области излома вблизи молекулы достигает  $5.0 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  в бензоле и  $4.0 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  в декалине, тогда как во внешней не превосходит  $1.0 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  для обоих растворителей. Следует особо отметить, что это свойство распространяется и в область второй

координационной сферы ( $x = z = 0$ ,  $y \approx -1$  нм), где контраст достигает  $1.0 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  для обоих растворителей.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что метод МД моделирования может быть использован при анализе пространственного распределения ПДР нейтронов в случаях, когда молекула растворенного вещества обладает более сложной структурой, нежели линейная структура миристиновой и стеариновой кислот в постановке предыдущих расчетов в рамках метода МД моделирования. Определение соответствующих модуляций контраста рассеивающих плотностей является существенным шагом в интерпретации кривых МУРН в таких случаях. Вопрос о том, насколько обнаруженные отличия в распределениях ПДР нейтронов для олеиновой кислоты по сравнению с растворами миристиновой и стеариновой кислот влияют на МУРН, рассмотрен далее в пункте 4.2.2.3.

#### **4.2.2. Эффект влияния сольватной оболочки на МУРН для растворов кислот**

##### **4.2.2.1. Растворы миристиновой и стеариновой кислоты в декалине**

На рисунке 38 представлены экспериментальные кривые МУРН и результат подгонки в рамках Моделей 1-3 (красный, желтый и зеленый цвет, соответственно). Как видно из представленных на рисунке 38 зависимостей, качественного описания экспериментальных кривых в рамках однородной цилиндрической рассеивающей частицы, соответствующей молекуле кислоты, добиться не удалось. Однако уже при подгонке в рамках Модели 2 были получены кривые МУРН, которые для миристиновой и стеариновой кислот описывали экспериментальные данные с различной степенью отклонения.

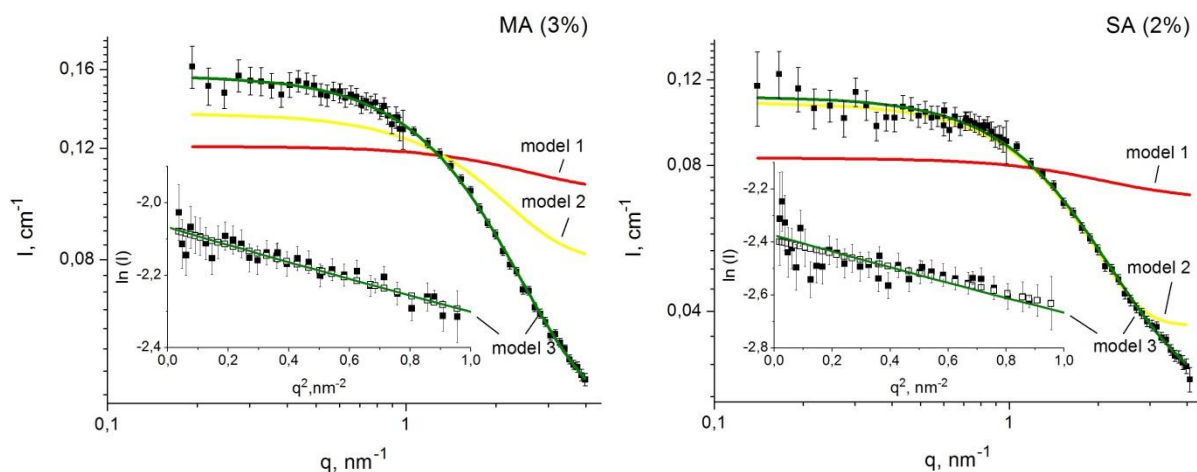


Рисунок 38. Экспериментальные кривые МУРН растворами миристиновой (3 об. %, слева) и стеариновой (2 об. %, справа) кислот в дейтерированном декалине и расчетные кривые, полученных в рамках Модели 1, 2 и 3 рассеивающей цилиндрически симметричной частицы, представленных красным, желтым и зеленым цветом соответственно. Вставки: графики Гинье  $\ln I(q^2)$  областей переданных волновых векторов  $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ .

Полученный результат был интерпретирован, как возможный вклад в рассеяние специфической организации растворителя на концах молекул кислот, которое имело бы большее влияние в случае миристиновой кислоты, в силу ее меньшей (по сравнению со стеариновой кислотой) длины, а его исключение из рассмотрения могло бы привести к большему отклонению расчетных кривых от экспериментальных. Именно это отклонение и послужило указанием на необходимость введения в рассмотрение Модели 3.

В рамках квазиизотропной Модели 3 было получено качественное описание экспериментальных данных для обоих растворов. Стоит особо отметить, что значения параметров фона некогерентного рассеяния, полученные в расчетах с использованием данных МД моделирования, в рамках модели 3 хорошо совпадали с данными из аппроксимации Гинье для растворов кислот в бензоле в [Petrenko *et al.*, 2009]. Так для растворов миристиновой и стеариновой кислот в декалине были получены значения  $0.030$  и  $0.018 \text{ cm}^{-1}$ , соответственно, хорошо согласующиеся с данными для

бензола (см. таблицу 7) 0.031 и 0.019 см<sup>-1</sup>. Дополнительная проверка показала, что отношение ( $bk_{g_{MK}}/bk_{g_{СК}}$ ) указанных значений, равное 1.67, близко к отношению 1.56 содержания водорода ( $n(H)_{MK}/n(H)_{СК}$ ) в соответствующих растворах, определенному по концентрации кислот для них.

#### 4.2.2.2. Стеариновая кислота в бензоле

Для растворов в бензоле никакого влияния сольватной оболочки на данные МУРН в силу проверенной в [Petrenko *et al.*, 2009] работоспособности приближения Гинье не ожидалось. Шаги, связанные с построением модели для расчета кривых МУРН, были сделаны для растворов стеариновой кислоты в бензоле аналогично представленной ранее схеме для декалина. Допускалось, что в рамках Модели 2 может быть получено значение фона превосходящее значение фона для приближения Гинье, аналогично результатам для декалина. В результате расчетов были получены кривые, которые на рисунке 39 представлены вместе с экспериментальными кривыми и сравниваются с предсказаниями однородного приближения Гинье с учетом фона.

Как видно из рисунка 39, модель однородной рассеивающей частицы снова не приводила к приемлемому уровню точности описания экспериментальных данных. С другой стороны уже в рамках Модели 2 было получено качественное описание экспериментальных данных. Однако в рамках модели, учитывающей сольватную оболочку в радиальном направлении, значения параметров подгонки вновь оказались заниженными по отношению к предсказаниям в рамках подхода Гинье, использованного в [Petrenko *et al.*, 2009].

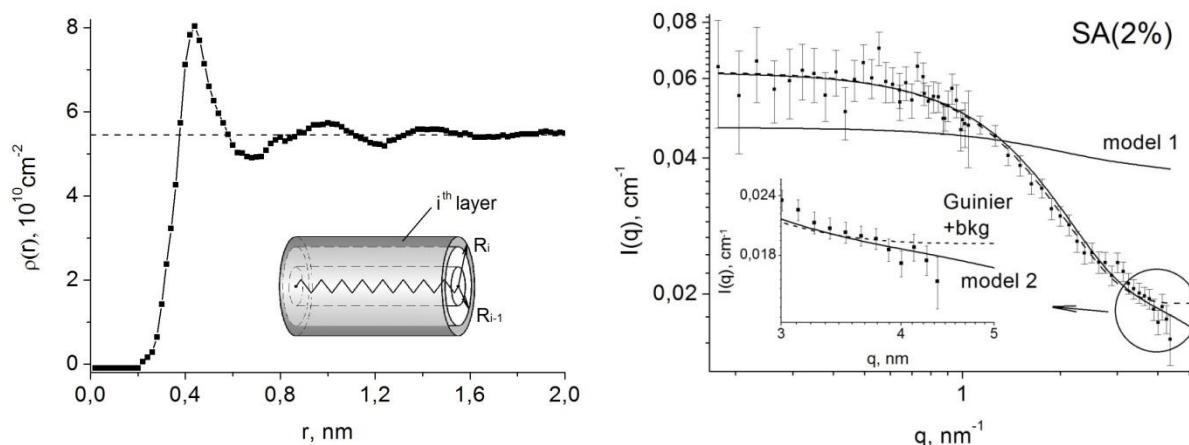


Рисунок 39. Слева: профиль радиального распределения ПДР нейтрона рассчитанный по данным МД моделирования раствора стеариновой кислоты в дейтерированном бензоле для Модели 2, слой усреднения представлен на вставке. Справа: экспериментальные кривые МУРН (точки) раствором стеариновой кислоты в бензоле по данным из [Petrenko *et al.*, 2009] и расчетные зависимости, полученные в рамках Модели 1 (пунктирная кривая) и 2 (сплошная кривая).

При расчетах кривых МУРН по данным МД моделирования и их последующей подгонке к экспериментальным данным значение фона составило  $0.011 \text{ см}^{-1}$ , в то время как в приближении Гинье это значение составило  $0.019 \text{ см}^{-1}$  (см. таблицу 7). Область максимальных доступных в эксперименте значений переданного волнового вектора представлена на вкладке рисунка 39 в увеличенном масштабе и отражает обнаруженное отличие.

Таким образом, можно говорить о неполной согласованности исследованной модели в отношении пространственных распределений ПДР при исследовании различных растворителей, которое удалось разрешить (см. ниже) с использованием дополнительной информации о структурных особенностях растворов кислот, и построить при этом общую модель описания данных МУРН для двух типов растворителей.

#### 4.2.2.3. Особенности влияния сольватной оболочки на МУРН растворами олеиновой кислоты

В отличие от молекул миристиновой и стеариновой кислот для олеиновой кислоты даже в приближении ее жесткой структуры ввести модель рассеивающей частицы простой геометрической формы и провести ее параметризацию по данным МД моделирования не удастся по нескольким причинам. Во-первых, структура мононенасыщенной кислоты отличается наличием двойной связи вблизи центральной части молекулы и связанного с ней жесткого излома структуры под углом  $120^\circ$  [Abrahamsson, Ryderstedt-Nahringbauer, 1962]. Вторая причина заключается в обнаруженном в настоящей работе нарушении изотропных свойств модуляции ПДР растворителя на границе растворитель/растворенное вещество, продемонстрированное ранее в пункте 4.2.1.3 и, очевидно, не позволяющее вести усреднение по эквидистантным слоям оболочки.

Несмотря на перечисленные ограничения, расчет пространственных распределений для исследуемых систем возможен с использованием метода кубиков изложенного в главе 2 настоящей работы. Карты пространственного распределения ПДР нейтронов в данном случае могут напрямую использоваться для расчета кривых МУРН. Найденные модельные кривые рассеяния приведены на рисунке 40 точками в диапазоне  $q$  от  $0.1$  до  $5.1 \text{ nm}^{-1}$  с шагом  $0.5 \text{ nm}^{-1}$  в относительных единицах ( $1 \text{ a.u.} = 10^{-22} \text{ cm}^{-1}$ ).

Далее, используя положения атомов молекулы кислоты для определения эквидистантных слоев, можно было провести усреднение пространственных распределений ПДР нейтронов для изучаемых систем и построить кривые рассеяния для сольватной оболочки с изотропными свойствами, представленные на рисунке 40 сплошными кривыми. Как можно видеть из сравнения двух типов найденных кривых рассеяния, существенного влияния на МУРН нарушение изотропных свойств

сольватной оболочки олеиновой кислоты не оказывает, как в случае бензола, так и в случае декалина.

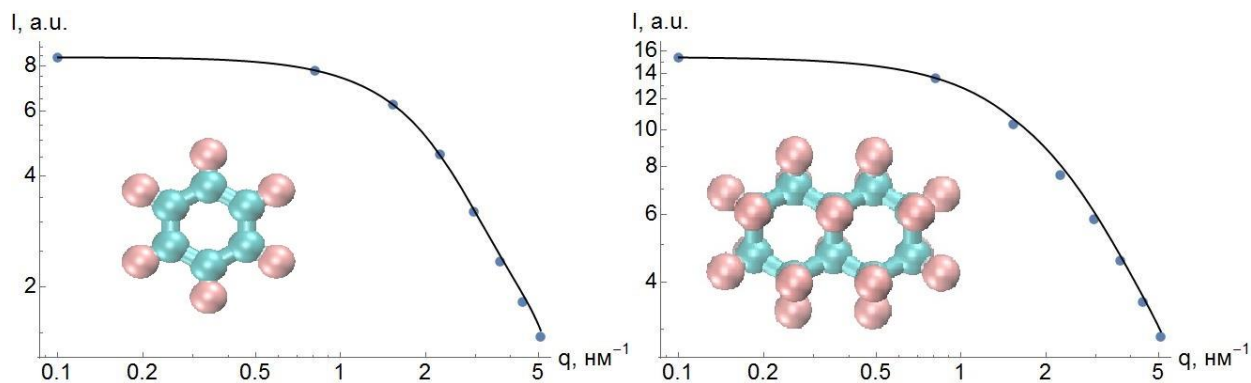


Рисунок 40. Сравнение модельных кривых МУРН (точки) для молекулы олеиновой кислоты в дейтерированном бензоле (справа) и декалине (слева) по данным МД моделирования с кривыми, рассчитанными для квазиизотропной сольватной оболочки (сплошные кривые).

Использование метода кубиков не накладывает никаких ограничений на геометрию молекулы растворенного вещества и поэтому является наиболее универсальным подходом по сравнению с методом моделей простых форм. Расчет каждой из четырех кривых на рисунке 40 составлял  $\approx 4000$  с, а в рамках Моделей 2-3, изложенных в пунктах 4.2.2.1 и 4.2.2.2 настоящей работы, –  $\approx 20$  с (в  $\approx 200$  раз меньшее время). Выявленная ранее необходимость учета дополнительного набора структурных эффектов (димеризации и/или *trans/gauche* изомерии) для молекул кислот в растворах требовало поиска средней эффективной конформации молекулы кислоты. Использование метода кубиков, таким образом, представляло задачу существенно бóльшей вычислительной сложности, по этой причине далее использовался только метод моделей простых цилиндрических форм.

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

#### 4.3.1. Детали моделирования МУРН

##### 4.3.1.1. Определение степени димеризации методом ИК спектроскопии

Спектры поглощения в области модулей волновых векторов,  $\nu$ , от 1800 до 1650  $\text{cm}^{-1}$ , содержащей характерные линии поглощения карбонильных (C=O) групп для молекулы кислоты в мономерном ( $\approx 1760 \text{ cm}^{-1}$ ) и димеризованном ( $\approx 1710 \text{ cm}^{-1}$ ) состоянии [Bulmer, Shurvell, 1973; Park *et al.*, 2002] представлены для растворов стеариновой кислоты в бензоле и декалине на рисунке 41.

Как можно видеть из рисунка 41, мономерный пик для растворов в декалине практически отсутствует. В случае бензола оба пика различимы, однако мономерный имеет существенно меньшую интенсивность. Стоит отметить, что спектры, полученные для растворов миристиновой кислоты, качественно повторяют приведенные для стеариновой кислоты результаты. В предположении наличия в системах только циклических димеров для определения доли неассоциированных молекул кислот, может быть использован закон Ламберта-Бера:

$$\begin{aligned} A_{mon} &= \varepsilon_{mon} M_{mon} l \\ A_{dim} &= \varepsilon_{dim} M_{dim} l \end{aligned} \quad (4.7)$$

где  $A_i$  имеет смысл измеренной амплитуды поглощения,  $\varepsilon_i$  и  $M_i$  молярный коэффициент экстинкции для соответствующего состояния группы C=O и молярность соответственно димеров и мономеров в растворе, а  $l$  – длина оптического пути.



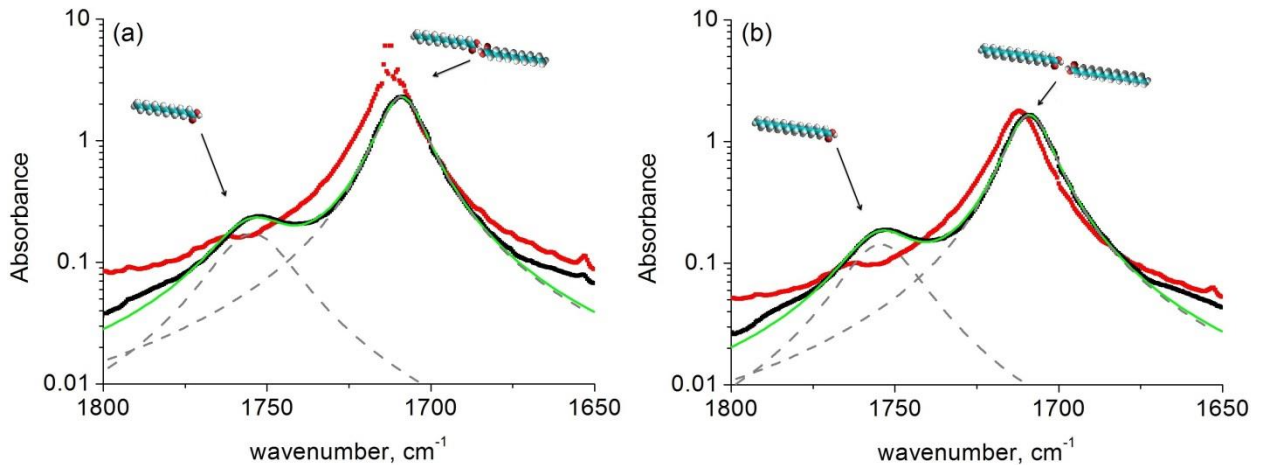


Рисунок 41. ИК спектры поглощения для растворов миристиновой (а) и стеариновой (б) кислоты в бензоле и декалине в области частот от 1800 до 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Характерные мономерный и димерный пики отмечены стрелками. Зеленая и пунктирная линии для растворов кислот в бензоле соответствуют аппроксимации двойным распределением Лоренца спектра в бензоле и каждому из вкладов, соответственно.

При делении уравнений (4.7) друг на друга можно легко найти, что

$$\frac{M_{mon}}{M_{dim}} = \frac{\varepsilon_{dim}}{\varepsilon_{mon}} \frac{A_{mon}}{A_{dim}} = \frac{n_{mon}}{n_{dim}} \quad (4.8)$$

где  $n_{mon}$  и  $n_{dim}$  – это концентрация мономеров и димеров в растворах. Коэффициенты экстинкции,  $\varepsilon_{dim}$  и  $\varepsilon_{mon}$ , по данным в [Allen *et al.*, 1966], могут быть найдены из зависимостей величины  $M l A_{mon}$  от отношения измеренных на эксперименте амплитуд поглощения,  $A_{dim}/A_{mon}$ , где  $M$  есть полная молярность кислоты в растворе ( $M_{mon} + 2M_{dim}$ ). Например, их значения в работе [Fujii *et al.*, 1988] были определены для уксусной кислоты в различных растворителях. Найденные значения соответствуют отношениям  $\varepsilon_{dim}/\varepsilon_{mon}$  для углеводородных растворителей: 2.30 для бензола, 2.62 для *n*-гексана и 2.55 для толуола.

Для оценки степени димеризации,  $n_{mon}/n_{dim}$ , в исследуемых растворах в декалине, было выбрано значение соответствующее *n*-гексану, как наиболее близкого по свойствам насыщенного углеводорода. Предполагалось, что

влияние на колебательный спектр карбонила со стороны алкильного радикала, отличающего изучаемые кислоты от уксусной, слабо. Образование олигомеров, приводящих к появлению дополнительных пиков поглощения, доложенное в [Bulmer, Shurvell, 1973] для исследуемых растворов, не наблюдалось, что хорошо видно из качественного описания спектров в рамках приближения двойной лоренцевой кривой, вида:

$$A(\nu) = \sum_{i=mon,dim} A_i B_i^2 / \{(\nu - \nu_i)^2 + B_i^2\}, \quad (4.9)$$

где  $A$  соответствует наблюдаемому поглощению, а  $\nu_i$  имеет смысл положения пика поглощения в спектре. Результирующие разложения для ИК спектров были получены и представлены для стеариновой кислоты в бензоле на рисунке 41 зеленой линией (каждый из вкладов лоренцевой формы в спектр представлены пунктиром). В соответствии с рассчитанными по уравнению (4.8) отношениями  $n_{mon}/n_{dim}$  для исследованных растворов доли недимеризованных молекул кислот составили 0.08 (МК 3%) и 0.09 (СК 2%) в бензоле и 0.04 (МК 3%) и 0.06 (СК 2%) в декалине. Найденные значения находятся в хорошем соответствии с данными для неполярных растворов бензойной кислоты при 300 К в [Pham *et al.*, 2013].

В заключение к данному пункту можно сделать вывод о том, что в исследованных растворах димеризованное состояние молекул кислот является преобладающим. Учитывая малость доли одиночных молекул в растворе, для последующего моделирования данных МУРН полагалось, что все молекулы кислот димеризованы. В таком случае, как показывают предыдущие оценки влияния сольватной оболочки на кривые рассеяния, вклад от модуляции растворителя в концевых областях становится несущественным. Данный факт обуславливает использование Модель 2 из пункта 4.2.2, учитывающей модуляции ПДР только в радиальном направлении. При этом длина молекулы в сравнение с расчетами в пункте 4.2.2 становится существенно больше из-за димеризации.

## 4.3.1.2. Эффект неоднородной оболочки для бензола и декалина

Для того чтобы провести исследования неоднородных свойств сольватной оболочки и исключить размер сольватной оболочки из перечня варьируемых параметров, были проведены серия МД расчетов в ячейке увеличенного размера (для декалина) и расчет радиальных профилей ПДР до 3 нм с шагом 0.01 нм. Рассчитанные таким образом профили, усредненные по времени моделирования 4 нс, представлены на рисунке 42. Как и в предыдущем случае, дополнительное усреднение было проведено по области соответствующей молекуле кислоты ( $r < 0.2$  нм).

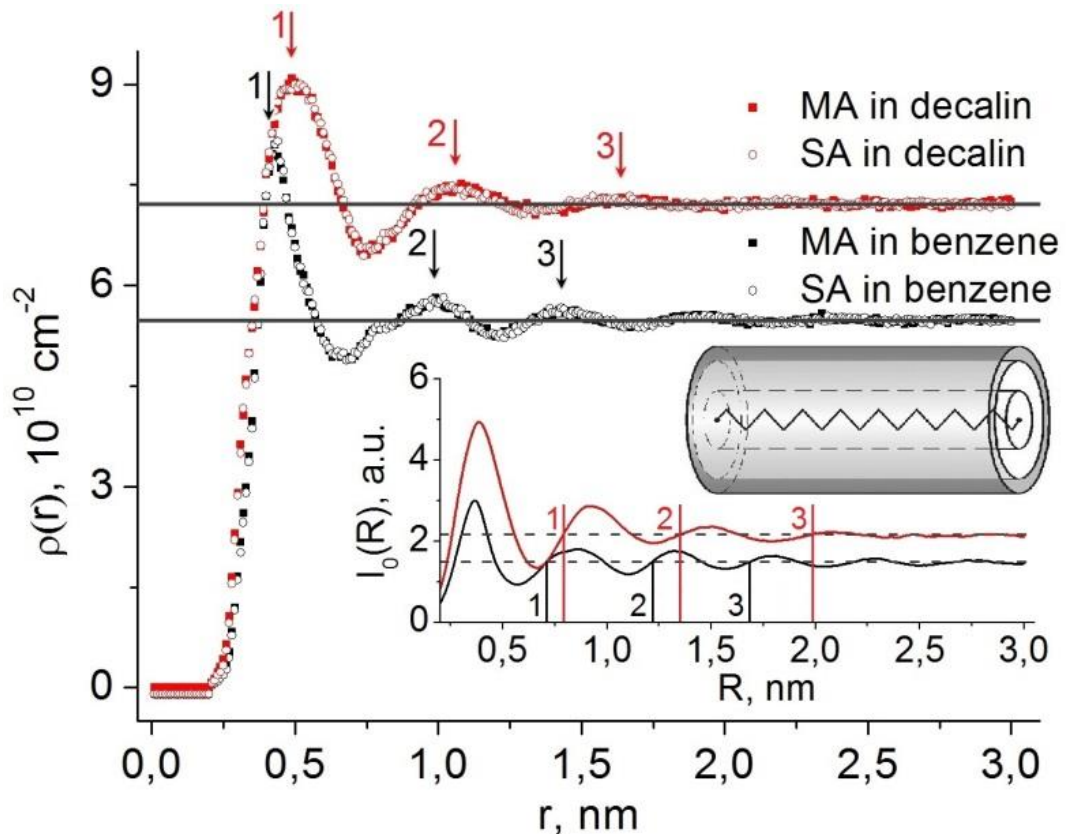


Рисунок 42. Радиальные профили ПДР нейтронов по данным МД моделирования растворов миристиновой и стеариновой кислот в дейтерированном бензоле и декалине с шагом 0.01 нм. Цилиндрический слой – область усреднения. Цифрами отмечены границы координационных сфер. Вставка: зависимости интенсивности рассеяния под нулевым углом,  $I(0)$ , от размера учтенной сольватной оболочки,  $R$ , для растворов в бензоле и декалине и ее предельное значение (пунктирная линия).

На графиках сплошными линиями обозначены значения ПДР для чистых растворителей. Поведение профилей повторяло найденное выше и не зависело от типа растворенной молекулы. По этой причине профили для каждого из растворителей были усреднены.

Для исследования эффекта неоднородности и влияния на рассеивающие характеристики системы размера учтенной сольватной оболочки,  $R$ , была построена зависимость рассеяния под нулевым углом для растворов в бензоле и декалине от  $R$ . Интенсивность рассеяния под нулевым углом в цилиндрической геометрии рассеивающей частицы может быть вычислена по следующей формуле:

$$I_0(R) = \left( 2\pi L \int_0^R dr (\rho(r) - \rho_s) r \right)^2 \quad (4.10)$$

Полученные зависимости  $I_0(R)$ , приведенные к единичной длине, для бензола и декалина представлены на вставке рисунка 42 в относительных единицах ( $1 \text{ a.u.} = 10^{-22} \text{ см}^{-1}$ ). Найденные зависимости сходятся к своему предельному значению, отмеченному пунктиром, при увеличении  $R$ . Точки их пересечения с предельными значениями  $I_0$  совпадают с локальными минимумами и максимумами соответствующих профилей ПДР нейтронов. В качестве границ слоев сольватной оболочки были выбраны максимумы профилей. Номера слоев сольватной оболочки до  $N = 3$  представлены на рисунке 42 цифрами.

Эффект влияния неоднородности границы раздела растворенное вещество/растворитель можно наглядно продемонстрировать, если для каждого из размеров сольватной оболочки, включающей в себя  $N$  слоев восстановить кривую рассеяния. С использованием выражений для амплитуды рассеяния в рамках Модели 2 (формулы (4.2) – (4.5)). Так, для профилей в бензоле и декалине были получены модельные кривые рассеяния в диапазоне  $q$  от  $0.1$  до  $5.1 \text{ нм}^{-1}$  с шагом  $0.5 \text{ нм}^{-1}$ , представленные на рисунке 43.

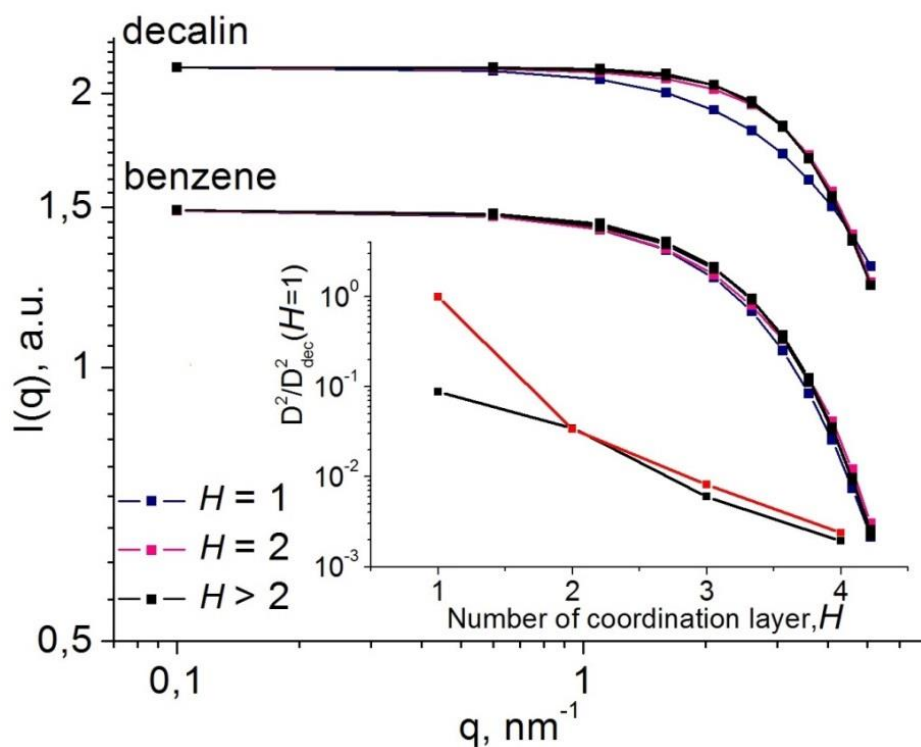


Рисунок 43. Нормализованные кривые МУРН для цилиндрической частицы длиной  $L = 1$  нм, с учетом сольватной оболочки, соответствующей различному числу координатных оболочек,  $H$ . Вставка отражает нормализованное квадратичное отклонение расчетной кривой, соответствующей сольватной оболочке из  $H$  слоев, от кривой, рассчитанной по полному профилю.

Как можно видеть из рисунка 43, начиная со второго слоя сольватной оболочки кривые, рассчитанные для каждого последующего слоя, слабо отличаются друг от друга, как для бензола, так и для декалина. Важным наблюдением при проводимом анализе является тот факт, что кривая для  $H = 1$ , учитывающая самое ближайшее окружение молекулы кислоты, сильнее отличается от последующих для декалина, чем для бензола, что свидетельствует о более интенсивном эффекте неоднородности сольватной оболочки для него.

Для получения количественной оценки степени этого эффекта, были построены зависимости сумм квадратов поточечных отклонений для кривых

в сравнении с кривой для предельного размера оболочки. Эти зависимости были нормированы на отклонение кривой для первой оболочки в случае декалина и представлены на вставке рисунка 43 в логарифмическом масштабе. Убывающий характер построенных зависимостей свидетельствует о сходимости кривых к своему пределу, однако первичное отклонения, как может быть видно из вставки рисунка 43, для декалина как минимум в 10 раз превосходит соответствующее значение для бензола.

Фактом существенной неоднородности сольватной оболочки в растворах декалина может быть объяснена ограниченная применимость однородного приближения Гинье для него. В этом смысле полученный результат повторяет результат авторов [Seki *et al.*, 2002], когда в отличие от основанного на данных МД моделирования подхода предусредненная модель CRY SOL'a не смогла качественно аппроксимировать данные МУРН раствором миоглобина (см. главу 1 настоящей работы).

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

В настоящем пункте кривые рассеяния, полученные для растворов миристиновой и стеариновой кислот в бензоле и декалине, интерпретируются при одновременном учете димеризации молекул кислот и неоднородных свойств сольватной оболочки, рассмотренных выше по отдельности. В дополнение к рассмотренным выше растворам в настоящем пункте анализируются (на уровне влияния на МУРН микроструктурных особенностей) растворы с более высокой концентрацией, включая: растворы миристиновой кислоты в бензоле с концентрацией до 5 об.%; растворы миристиновой и стеариновой кислот в декалине с концентрацией до 5 и 3 об.%, соответственно. Следует отметить, что моделирование данных МУРН для раствора стеариновой кислоты в декалине уже для 3 об.% встречает принципиальные трудности из-за агрегации кислот. Аналогичная агрегация в

бензольных растворах начинает проявляться при 6-7 об.% [Petrenko *et al.*, 2009].

Расчеты МУРН, проведенные для димеров молекул кислот с жесткой структурой (*all-trans* конформации) алкильных радикалов, с учетом сольватной оболочки не привели к качественному описанию экспериментальных данных ни для одного из исследуемых растворителей. Данный факт указывал на существенное отклонение длины рассеивающей частицы от удвоенной длины молекул кислот в результате конформационной подвижности кислот. Таким образом, для учета нежесткой структуры молекул кислот, была проведена дополнительная вариация (фактически сокращение) длины димера,  $L < L_{trans}$ . Последнее должно вызывать эффективное увеличение радиуса димера, по этой причине было введена вариация (приращение) радиуса цилиндра  $\Delta R$ , содержащего димер молекул кислот дополнительно к радиусу молекулы кислоты в *all-trans* состоянии,  $R_{trans}$  ( $R_I = R_{trans} + \Delta R$ ). Набор вариаций параметров схематично представлена на рисунке 44.

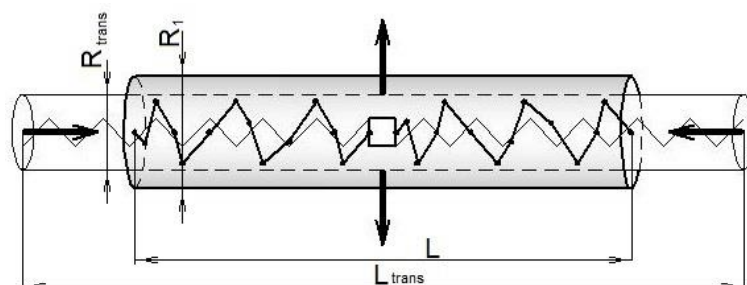


Рисунок 44. Схема использованной в работе вариации формы димера молекул кислот из-за конформационной *trans/gauche* подвижности алкильных цепей в их составе. Квадрат в центральной части димера схематично отражает положение водородной связи между молекулами, а тонкая и толстая сплошные ломанные линии – *all-trans* и некоторую случайную конформацию димера, соответственно.

На первом этапе был рассчитан набор кривых МУРН для двух типов использованных растворителей с вариацией геометрических параметром

димера молекул кислот (вариация  $L$  от 2 до 5 нм с шагом  $\delta L = 0.02$  нм и  $R_I$  – от 0.2 до 0.4 нм с шагом  $\delta R = 0.005$  нм). Учитывая тот факт, что димер имеет существенно большее отношение длины молекулы к ее радиусу, то влиянием распределения растворителя на открытых торцах молекул заведомо можно пренебречь. Поэтому, расчет кривых проводился в рамках Модели 2 с переменным радиусом однородного «ядра», соответствующего димеру молекул кислот (см. рисунок 44) по полному радиальному профилю ПДР нейтронов рисунка 42. Затем, каждая кривая, соответствующая набору параметров  $L$  и  $R_I$  в формуле (4.2), подгонялась с вариацией параметра фона к экспериментальной кривой МУРН, и определялось значение разностного функционала  $\chi^2$  отклонения модельных предсказаний от экспериментальных данных. Для каждой из исследованных описанным образом систем наблюдался единственный минимум  $\chi^2(L, R_I)$ . Результаты аппроксимации экспериментальных данных, соответствующие ему, представлены на рисунке 45 с обозначением «Inhomogeneous model» («неоднородная модель»).

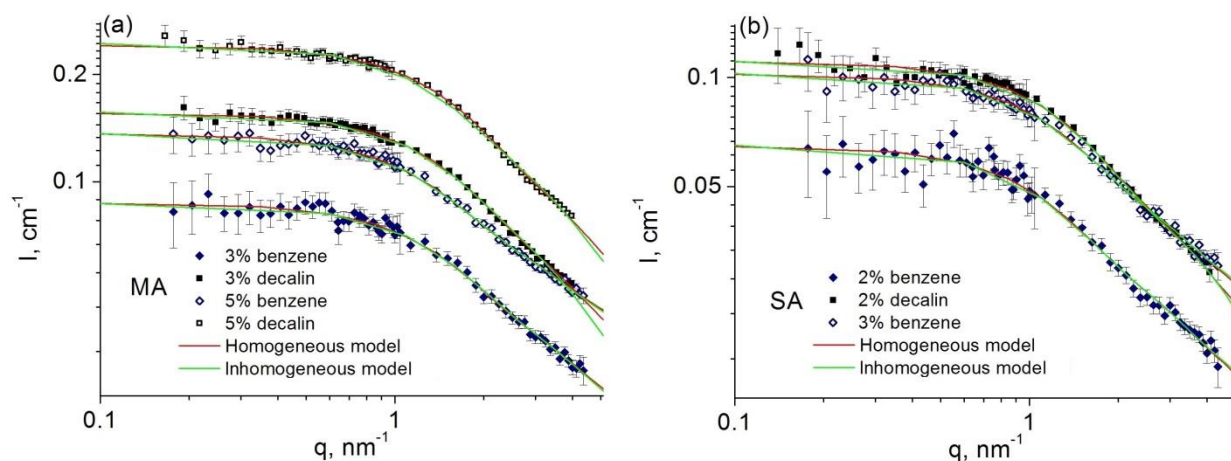


Рисунок 45. Экспериментальные кривые МУРН (точки) и кривые аппроксимаций в рамках модифицированной Модели 2 (сплошные зеленые кривые). Также представлены (сплошные красные линии) результирующие кривые МУРН, полученные в результате вариации параметров в рамках однородной модели цилиндрической рассеивающей частицы по формулам (4.2) – (4.4).



Полученные значения геометрических параметров построенной модели ( $R_l$  и  $L$ ) и параметра фона некогерентного рассеяния ( $bkg$ ) для исследованных растворов приведены в Таблице 9.

Таблица 9. Значения параметров подгонки<sup>#</sup>, приводящих к наилучшему описанию экспериментальных кривых, полученные в рамках предложенной в настоящей работе модели и модели однородной цилиндрической рассеивающей частицы (в скобках).

Раствор	Миристиновая кислота				Стеариновая кислота		
	бензол		декалин		бензол		декалин
	3 %	5 %	3 %	5 %	2 %	3 %	2 %
$R_l, \text{нм}$	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)
$L, \text{нм}$	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)
$LL_{trans}$	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)

<sup>#</sup> – абсолютные ошибки определения указанных параметров для  $R_l$  и  $L$  соответствуют половине выбранного шага  $\delta L = 0.02$  нм и  $\delta R = 0.005$  нм, стандартное отклонение фона не превосходит  $0.0005 \text{ см}^{-1}$  для всех указанных значений.

По полученным значениям можно сделать вывод о том, что длины димеров молекул миристиновой и стеариновой кислот в растворах не превосходят 75% и 70% значений длин *all-trans* конформаций кислот ( $\approx 4$  и  $\approx 5$  нм, соответственно). Этот результат находится в хорошем согласии с данными рентгеновской дифракции для иодированных алканов в растворах,

представленных в [Brady *et al.*(II), 1969], где для  $C_{14}H_{28}I_2$  и  $C_{18}H_{36}I_2$  были получены значения 1.44 и 1.78 нм для межконцевых расстояний, соответственно, что составляет 0.72 и 0.71 от *all-trans* длин алкильных цепей.

Особенностью значений полученных геометрических параметров является тот факт, что недоступный растворителю,  $V_{\text{excl}} = \pi L_{\text{dim}} R_l^2$ , объем для растворов в бензоле близок по значению к объему, соответствующему *all-trans* конформации димера,  $V_{\text{trans}} = \pi L_{\text{trans}} R_{\text{trans}}^2$ . С другой стороны, наблюдается систематически завышенное на 9 – 15 % значение этой величины для растворов в декалине, независящее от растворенной кислоты. Этот результат согласуется с данными полученными в предыдущей главе при анализе предельных парциальных молярных объемов, когда для молекулы изогнутой олеиновой кислоты было получено неоднородное увеличение ее объема по сравнению со стеариновой при переходе от бензола к декалину. Очевидно, *trans/gauche* изомерия приводит к изломам в структуре алкильных цепей, которые и обуславливают этот эффект.

Модель однородной цилиндрической рассеивающей частицы (формулы (4.2) – (4.4)) также качественно описывает кривые МУРН исследуемыми системами при вариации трех параметров: длины,  $L$ , и радиуса,  $R_l$ , и некогерентного фона,  $bkg$ , в описанной ранее двухшаговой схеме без учета вклада в рассеяние модуляций ПДР растворителя. Результаты подгонок представлены на рисунке 45 сплошными линиями красного цвета с обозначением «Homogeneous model» («однородная модель»), а соответствующие значения параметров представлены в Таблице 9 в скобках. Из-за резкой границы между растворителем и растворенной частицей (т.е. отсутствия плавного возрастания профиля ПДР на рисунках 36 и 42), значения параметра  $R_l$  в однородной модели всегда больше, значений параметров Модели 2. Для декалина они также всегда превышают аналогичные значения для бензола, но это различие в некоторых случаях не превосходит 3.5% (см. Таблицу 9; миристиновая кислота 3 об.%). Значения

параметра  $L$  в однородной модели согласуются с предсказаниями Модели 2, но имеют большой разброс.

Как можно видеть из Таблицы 9, различие в значениях параметра фона  $(bkg(\text{декалин})-bkg(\text{бензол}))/bkg(\text{бензол})$  для растворов миристиновой кислоты 3 об.% составляет по предсказаниям однородной модели 41.6%, эта же величина, рассчитанная для неоднородной модели с учетом рассеяния растворителем, не превышает 3.5%. Так, при переходе к более концентрированному раствору миристиновой кислоты (5 об.%), имеем отклонение свыше 20%. Для доступных для сравнения предсказаний в случае растворов стеариновой кислоты (2 об.%) различия для растворов в бензоле и декалине составляют для однородной и неоднородной модели 43.4% и 1.1%, соответственно. Однородная модель, как и приближение Гинье вида (4.1), во всех случаях дает завышенное значение фона для декалина по сравнению с бензолом, которое не отвечает условию пропорциональности содержанию водорода в системе исследования.

#### 4.3.3. Особенности агрегации кислот при замене растворителя

Вследствие быстрого спада энергии дисперсионного взаимодействия с расстоянием  $\sim r^{-6}$ , дополнительное увеличение недоступной для декалина области вокруг молекулы кислоты (равно как и ее димера) может приводить к существенному ослаблению взаимодействия растворенное вещество – растворитель, эффективно повышая притяжение между молекулами кислот и вероятность их агрегации при увеличении концентрации. Как было отмечено выше, уже при содержании 3 об.% наблюдалась агрегация стеариновой кислоты в растворе в декалине. Тогда как ранее (пункт 1.1.4 настоящей работы) отмечалось, что пороговое значение концентрации для перехода в нематическую фазу этой же кислоты в бензоле лежит в диапазоне 6 – 7 об.% [Petrenko *et al.*, 2009]. В то же время, в исследованном диапазоне концентраций растворов миристиновой кислоты от

3 до 25 об.% агрегации, соответствующей переходу в нематическую фазу, в бензоле вообще не наблюдалось [Petrenko *et al.*, 2009].

Дополнительная серия экспериментов по МУРН растворами насыщенных МК (до 25 об.%) и СК (до 10 об.%) в дейтерированном декалине позволила провести сравнение характера агрегации с имеющимися для растворов в бензоле данными. Экспериментальные кривые рассеяния представлены на рисунке 46.

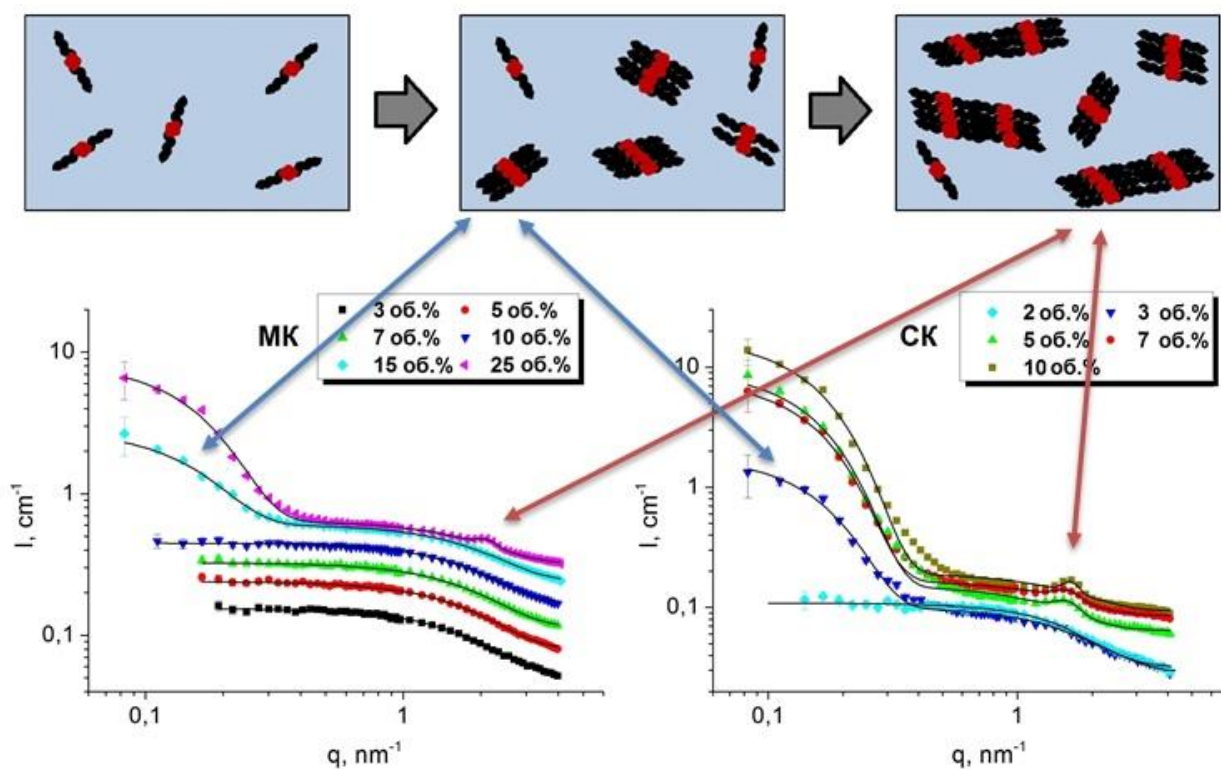


Рисунок 46. Кривые МУРН для растворов миристиновой и стеариновой кислоты в дейтерированном декалине при повышенных концентрациях растворов. Сверху схематично изображены соответствующие наблюдаемым МУРН спектрам структурные превращения в растворах при повышении (стрелочки серого цвета) концентрации. Двухсторонние стрелочки демонстрируют происхождение характерных пиков в кривых рассеяния.

Найденные зависимости демонстрируют существенную агрегацию в декалине как для стеариновой (2-3 об.%), так и для миристиновой (10-15

об.%) кислот. Таким образом, замена растворителя с бензола на декалин приводит к существенному смещению точки перехода в нематическую фазу в сторону малых концентраций. В дополнение к резкому увеличению интенсивности рассеяния в области малых значений  $q$  при дальнейшем увеличении концентрации на кривых рассеяния начинает проявляться дифракционный пик в положении  $q_c = 2.12(1)$  и  $1.65(1) \text{ нм}^{-1}$  (соответствующая длина корреляции в прямом пространстве согласно  $L_c = 2\pi/q_c$  составляет 2.96 и 3.81 нм) для растворов миристиновой и стеариновой кислот, соответственно. Это наблюдение прямо свидетельствует о значительном упорядочении в новой жидкокристаллической фазе, аналогичной исследованной в структуре кислот в жидком состоянии и неполярных растворах [Iwahashi *et al.*, 2000; Matsuzawa *et al.*, 2013].

Вывод о том, что растворитель существенно влияет на агрегацию/кристаллизацию растворенного вещества был недавно сделан для растворов салициловой кислоты в органических растворителях (включая хлороформ, ацетон и уксусную кислоту) на основе экспериментов по рамановской и ИК спектроскопии и подтвержден квантово-механическими расчетами с использованием DFT (теория функционала плотности) [Khamar *et al.*, 2014]. В частности, скорость нуклеации из раствора зависит от взаимодействия с растворенным веществом. Однако в случае органических растворов жирных кислот детальное изучение этого взаимодействия методами квантово-химических расчетов затрудняется, поскольку требуется усреднение по всем возможным конформациям алкильных цепей. Их количество, равное  $3^W$ , где  $W$  – количество двугранных углов, даже для димера миристиновой кислоты ( $W > 20$ ) делает такой расчет невозможным.

Для гидрофобных взаимодействий алкильных цепей в водных растворах в недавнем обзоре [Chandler, 2005], который обобщает результаты экспериментальных и теоретических [Smith, Tanford, 1973; Pratt, Chandler, 1977] исследований, а также приложений модельных методик [ten Wolde,

[Chandler, 2002] отмечается роль слабых (дисперсионных) взаимодействий в природе гидрофобного эффекта. Последнее утверждение может быть распространено на случай неводных растворителей. Так, автором отмечается, что одним из условий, ответственных за гидрофобный эффект, является *«относительная слабость взаимодействия растворенного вещества с растворителем по отношению к взаимодействию с самим собой»*, которое может иметь место в жидкостях Леннарда-Джонса и приводить к *«гидрофобным свойствам, включая нуклеацию амфифильных соединений»* [Chandler, 2005, стр. 646].

Обнаруженное в рамках настоящей главы (пункт 4.3.2) увеличение области недоступной растворителю в растворах монокарбоновых кислот в декалине (по сравнению с бензолом) коррелирует со смещением равновесия в рассматриваемых системах в сторону агрегированного состояния молекул кислот, что наблюдается в экспериментах МУРН (см. рисунок 46). Так как энергии взаимодействия *n*-алканов между собой и с растворителем пропорциональны длине алкильных цепей [Smith, Tanford, 1973], последняя не влияет на величину энергетического барьера растворения/агрегации и, следовательно, она должна определяться только особенностями взаимодействия с конкретным растворителем [Chandler, 2005]. По этой причине, учитывая близкие значения длин димеров молекул кислот в бензоле и декалине (пункт 4.3.2), можно провести оценку концентрации перехода в нематическую фазу для миристиновой кислоты в бензоле. Так, считая отношение пороговых концентраций для стеариновой кислоты в бензоле и декалине точно равным 6.5 : 2.5 (по средним значениям) и учитывая, что в декалине переход для миристиновой кислоты происходит от 10 до 15 об.%, находим, что аналогичный переход в бензоле будет энергетически выгодным в интервале от 26 до 39 об.%. Данное рассуждение объясняет различия, наблюдаемые для нематического перехода монокарбоновых кислот в бензоле и декалине.

#### 4.4. Выводы

Полученные в рамках настоящей главы результаты МД моделирования свидетельствуют о влиянии на данные МУРН организации растворителя в окрестности кислот в органических растворах на основе бензола и декалина. Показано, что пренебрежение неоднородностями в пространственных распределениях ПДР нейтронов, соответствующих сольватной оболочке, при интерпретации кривых рассеяния может приводить к противоречивым результатам. В частности, это было продемонстрировано при использовании приближения Гинье для растворов жирных кислот в дейтерированном декалине и сравнения полученных результатов с ранними данными для растворов в бензоле. В свою очередь, учет только особенностей сольватных оболочек для жестких недимеризованных молекул кислот вновь приводит к противоречиям при микроструктурном анализе данных рассеяния для растворов в бензоле и декалине, что показано на примере стеариновой кислоты.

Из дополняющих экспериментов по ИК спектроскопии следует, что в исследуемом диапазоне концентраций молекулы рассмотренных кислот и в бензоле, и в декалине находятся преимущественно в димеризованном состоянии. Учет данного факта в обработке кривых МУРН с одновременным учетом сольватной оболочки в рамках жесткой структуры молекул кислот приводит к сильным расхождениям между предсказываемыми и экспериментальными кривыми. Дополнительное же варьирование длины димеров и эффективного радиуса поперечного сечения кислот, отражающих *trans/gauche* изомерию алкильных цепей, позволяет достаточно точно описать кривые рассеяния в рамках самосогласованной модели. Как результат, определены и сравнены геометрические параметры кислот в растворах. В частности, полученные значения средней длины кислот находятся в хорошем соответствии с ранее доложенными результатами экспериментальных исследований аналогичных систем.

Найденные различия в свойствах сольватных оболочек кислот для двух растворителей объясняют особенности процессов агрегации/растворения кислот в органических растворителях, принимая во внимание сольватофобную компоненту взаимодействия кислота – растворитель. В частности, концентрированные растворы насыщенных кислот характеризуются существенно различными концентрациями перехода в нематическое состояние, которое детектируется с помощью МУРН.

Таким образом, в настоящей главе развит комплексный подход на основе совместного использования МУРН и МД моделирования к исследованию микроструктуры растворов монокарбоновых кислот в органических растворителях, учитывающий всю совокупность структурных особенностей изучаемых жидких систем (димеризацию молекул, *trans/gauche* подвижность алкильных радикалов, сольватную оболочку). Такой подход обеспечивает надежность интерпретации экспериментальных и теоретических данных по структурной организации растворителей на интерфейсах и, как следствие, позволяет изучать дисперсионные взаимодействия растворенное вещество – растворитель. Представленные в настоящей главе результаты были опубликованы в [3-6, 9-18].



## 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.

## Список сокращений

ИК – инфракрасный;

МД – молекулярно-динамический;

МЖ – магнитная жидкость;

МК (МА) – миристиновая кислота (myristic acid);

МУРН – малоугловое рассеяние нейтронов;

МУРР – малоугловое рассеяние рентгеновского излучения;

ОК (ОА) – олеиновая кислота (oleic acid);

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПДР – плотность длины рассеяния;

СК (СА) – стеариновая кислота (stearic acid);

ФРР – функция радиального распределения.

## Список опубликованных работ

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 //Журнал физической химии. – 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 //Russian Journal of Physical Chemistry 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 //Journal of Applied Crystallography. – 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. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 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 //Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 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 //Физика твердого тела. – 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 //Physics of the Solid 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 Monocarboxylic Acids in d-Decalin – С. 139-154. Глава 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.
8. Еремин Р. А., Холмуродов Х. Т., Петренко В. И., Авдеев М. В. Молекулярно-динамическое моделирование растворов *цис*- и *транс*-декалина и их смесей //Труды XVI-ой научной конференции молодых учёных и специалистов ОИЯИ (ОМУС-2012). – 2012. – С. 200-203.
9. Еремин Р. А., Холмуродов Х. Т., Петренко В. И., Авдеев М. В., Рошта Л. Моделирование МУРН по данным метода молекулярной динамики: растворы предельных монокарбоновых кислот в бензоле //Тезисы международной молодежной научной школы «Современная нейтронография». – 2012. – С. 28.
10. Еремин Р. А., Холмуродов Х. Т., Петренко В. И., Рошта Л., Авдеев М. В. Моделирование МУРН по данным метода молекулярной динамики: растворы миристиновой и стеариновой кислот в декалине //Сборник

тезисов XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции РНИКС-2012. – 2012. С. 33.

11. Eremin R. A., Kholmurodov Kh. T., Petrenko V. I., Avdeev M. V., Rosta L. Molecular dynamics simulation approach for SANS data modelling: Solutions of saturated mono-carboxylic acids in decalin //Book of abstracts of 5th Japan-Russia International Workshop MSSMBS-2012. – 2012. – С. 67-68.
12. Eremin R., Kholmurodov Kh., Petrenko V., Rosta L., Avdeev M. Molecular dynamics simulations and Experimental techniques: Small-angle neutron scattering from nonpolar solutions //Abstracts of 1st International Symposium on Computational Materials and Biological Sciences. – 2013. – С. 20.
13. Авдеев М. В., Еремин Р. А., Петренко В. И., Рошта Л., Холмуродов Х. Т. Анализ данных МУРН органическими растворами жирных кислот с применением метода молекулярно-динамического моделирования //Труды XVII-ой научной конференции молодых учёных и специалистов ОИЯИ (ОМУС-2013). – 2013. – С. 219-222.
14. Еремин Р. А., Холмуродов Х. Т., Петренко В. И., Авдеев М. В., Рошта Л. Приложение метода МД моделирования к анализу данных МУРН разбавленными растворами монокарбоновых кислот //Тезисы докладов 47-ой Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС-2013). – 2013. – С. 111.
15. Eremin R., Kholmurodov Kh., Petrenko V., Rosta L., Avdeev M. Solute-solvent interface area effect on SANS: saturated fatty acids in decalin solutions //Abstracts of Third Annual Niels Bohr International Academy Workshop on ESS Science: Crossing space and time domains with SAS and QENS. – 2013. – С. 29.
16. Еремин Р.А., Холмуродов Х.Т., Петренко В. И., Рошта Л., Авдеев М. В. Молекулярно-динамическое моделирование в анализе малоуглового рассеяния нейтронов органическими растворами //Труды XVIII-ой научной конференции молодых учёных и специалистов ОИЯИ (ОМУС-2014). – 2014. – С. 217-220.

17. Eremin R. A., Kholmurodov Kh. T., Petrenko V. I., Avdeev M. V., Rosta L. Solute-solvent interface peculiarities for mono-carboxylic acids organic solutions: possible effect on small-angle neutron scattering //Book of abstracts of 7th Russian-Japanese International Workshop MSSMBS-2014. – 2014. – C. 24-25.
18. Eremin R. A., Kholmurodov Kh. T., Petrenko V. I., Avdeev M. V., Rosta L. Oleic acid in benzene and decalin: Solvation shell effect on small-angle neutron scattering//Book of abstracts of 1st International Symposium DSCMBS-2014. – 2014. – C. 48-49.

## Литература

- Авдеев М. В., Аксенов В. Л., Феоктистов А. В. Об определении «атомного» и «магнитного» размеров наночастиц в феррожидкостях методом малоуглового рассеяния нейтронов //Препринт ОИЯИ Р14-2011-22. – 2011. – С. 1-31.
- Авдеев М. В., Аксенов В.Л. Малоугловое рассеяние нейтронов в структурных исследованиях магнитных жидкостей //Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180. - №. 10. – С. 1009-1034.
- Авдеев М. В., Боднарчук И. А., Петренко В. И., Холмуродов Х.Т., Ярадайкин С.П. Определение предельного парциального мольного объема растворов монокарбоксильных кислот в бензоле методом молекулярно-динамического моделирования // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – №. 7. – С. 1275-1280.
- Аксенов В. Л., Авдеев М. В., Шуленина А. В., Зубавичус Я. В., Велигжанин А. А., Рошта Л., Гарамус В. М., Векаш Л. Рассеяние нейтронов и синхротронного излучения в неполярных магнитных жидкостях //Кристаллография. – 2011. – Т.56. – №. 5. – С. 848-858.
- Аксенов В. Л., Балагуров А. М. Времяпролетная нейтронная дифрактометрия //Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166. – №. 9. – С. 955-985.
- Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела*. Перевод А. А. Гусева. М.: Наука, 1978. – 790 С.
- Нагорный А. В., Петренко В. И., Булавин В. А., Авдеев М. В., Almásy L, Rosta L., Аксенов В. Л. Структура магнитной жидкости магнетит – олеиновая кислота – декалин с избытком кислоты по данным малоуглового рассеяния нейтронов //Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – №. 1. – С. 94-98.



- Норман Г. Э., Стегалов В.В. Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики. //Математическое моделирование. – 2012. – Т. 24. – №. 6. – С. 3-44.
- Останевич Ю. М., Сердюк И. Н. Нейтронографические исследования структуры биологических макромолекул //Успехи физических наук. – 1982. – Т. 137. – №. 5. – С. 85-116.
- Петренко В. И., Авдеев М. В., Аксенов В. Л., Булавин Л. А., Рошта Л. Магнитные жидкости при избытке поверхностно-активных веществ по данным малоуглового рассеяния нейтронов //Поверхность. Рентгеновские, нейтронные и синхротронные исследования. – 2009. – №. 2 – С. 92-96.
- Рамазанова А.Г., Королев В. В., Иванов Е. В. Предельные парциальные молярные объемы растворов олеиновой, линолевой и линоленовой кислот в циклогексане и бензоле // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81. – №. 4. – С. 655-659.
- Свергун Д. И., Фейгин Л. А. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. – 280 С.
- Янилкин А. В., Жилияев П. А., Куксин А. Ю., Норман Г. Э., Писарев В. В., Стегайлов В. В.. Применение суперкомпьютеров для молекулярно-динамического моделирования процессов в конденсированных средах //Вычислительные методы и программирование. – 2010. – Т. 11. – №. 1. – С. 111-116.
- Abrahamsson S., Ryderstedt-Nahringbauer I. The crystal structure of the low-melting form of oleic acid //Acta Crystallographica. – 1962. – Т. 15. – №. 12. – С. 1261-1268.
- Affholter K. A., Henderson S. J., Wignall G. D., Bunick G. J., Haufler R. E., Compton R. N. Structural characterization of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes by small-angle neutron scattering //The Journal of chemical physics. – 1993. – Т. 99. – №. 11. – С. 9224-9229.

- Allen G., Watkinson J. G., Webb K. H. An infra-red study of the association of benzoic acid in the vapour phase, and in dilute solution in non-polar solvents //Spectrochimica Acta. – 1966. – T. 22. – №. 5. – C. 807-814.
- Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer simulation of liquids*. New York: Oxford University Press, 1987. – 385 C.
- Avdeev M. V., Bica D., Vékás L., Aksenov V. L., Feoktystov A. V., Marinica O., Rosta L., Garamus V. M., Willumeit R. Comparative structure analysis of non-polar organic ferrofluids stabilized by saturated mono-carboxylic acids //Journal of colloid and interface science. – 2009. – T. 334. – №. 1. – C. 37-41.
- Avdeev M. V., Bica D., Vékás L., Marinica O., Balasoïu M., Aksenov V. L., Rosta L., Garamus V.M., Schreyer A. On the possibility of using short chain length mono-carboxylic acids for stabilization of magnetic fluids //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – T. 311. – №. 1. – C. 6-9.
- Avdeev M. V., Tropin T. V., Bodnarchuk I. A., Yaradaikin S. P., Rosta L., Aksenov V. L., Bulavin L. A. On structural features of fullerene C<sub>60</sub> dissolved in carbon disulfide: Complementary study by small-angle neutron scattering and molecular dynamic simulations //Journal of Chemical Physics. – 2010. – T. 132. – №. 16. – C. 164515.
- Balabin R. M. Enthalpy difference between conformations of normal alkanes: Raman spectroscopy study of n-pentane and n-butane //The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113. – №. 6. – C. 1012-1019.
- Balabin R. M. Enthalpy difference between conformations of normal alkanes: effects of basis set and chain length on intramolecular basis set superposition error //Molecular Physics. – 2011. – T. 109. – №. 6. – C. 943-953.
- Bentley F. F., Ryan M. T., Katon J. E. The infrared spectra of some aliphatic monocarboxylic acids in the 700-350 cm<sup>-1</sup> region //Spectrochimica Acta. – 1964. – T. 20. – №. 4. – C. 685-693.

- Bezzabotnov V. Y., Cser L., Grosz T., Jancsó G., Ostanevich Y. M. Small-angle neutron scattering in aqueous solutions of tetramethylurea //The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – T. 96. – №. 2. – C. 976-982.
- Brady G. W., Cohen-Addad C., Lyden E. F. X. Structure Studies of Solutions of Large Organic Molecules. I. C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>I and C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>I<sub>2</sub> in Decalin //The Journal of Chemical Physics. – 1969. – T. 51. – №. 10. – C. 4309-4319.
- Brady G. W., Cohen-Addad C., Lyden E. F. X. Structure Studies of Solutions of Large Organic Molecules. II. End-to-End Distances of Alkanes from C<sub>8</sub>– to C<sub>22</sub>– //The Journal of Chemical Physics. – 1969. – T. 51. – №. 10. – C. 4320-4322.
- Bulmer J. T., Shurvell H. F. Factor analysis as a complement to band resolution techniques. I. The method and its application to self-association of acetic acid //The Journal of Physical Chemistry. – 1973. – T. 77. – №. 2. – C. 256-262.
- Case D.A., Darden T.A., Cheatham III T.E., Simmerling C.L., Wang J., Duke R.E., Luo R., Walker R.C., Zhang W., Merz K.M., Roberts B., Hayik S., Roitberg A., Seabra G., Swails J., Gotz A.W., Kolossvary I., Wong K.F., Paesani F., Vanicek J., Wolf R.M., Liu J., Wu X., Brozell S.R., Steinbrecher T., Gohlke H., Cai Q., Ye X., Wang J., Hsieh M.-J., Cui G., Roe D.R., Mathews D.H., Seetin M.G., Salomon-Ferrer R., Sagui C., Babin V., Luchko T., Gusarov S., Kovalenko A., Kollman P.A. *AMBER 12*. San Francisco: University of California, 2012. – 350 C.
- Chandler D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly //Nature. – 2005. – T. 437. – №. 7059. – C. 640-647.
- Dewan R. K., Van Holde K. E. Role of Hydrodynamic Interaction in the Diffusion of n-Alkanes in Carbon Tetrachloride //The Journal of Chemical Physics. – 1963. – T. 39. – №. 7. – C. 1820-1824.
- Dewar M. J. S. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model

- //Journal of the American Chemical Society. – 1985. – T. 107. – №. 13. – C. 3902-3909.
- Edberg R., Evans D. J., Morriss G. P. Constrained molecular dynamics: Simulations of liquid alkanes with a new algorithm //The Journal of chemical physics. – 1986. – T. 84. – №. 12. – C. 6933-6939.
- Eibl S. et al. *trans*-Decahydronaphthalene (decalin) from powder diffraction data //Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2009. – T. 65. – №. 6. – C. o278-o280.
- Ferguson A. L., Debenedetti P. G., Panagiotopoulos A. Z. Solubility and molecular conformations of n-alkane chains in water //The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – T. 113. – №. 18. – C. 6405-6414.
- Fujii Y., Yamada H., Mizuta M. Self-association of acetic acid in some organic solvents //The Journal of Physical Chemistry. – 1988. – T. 92. – №. 23. – C. 6768-6772.
- Girifalco L. A. Molecular properties of fullerene in the gas and solid phases //The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – T. 96. – №. 2. – C. 858-861.
- Glinka C. J. Incoherent neutron scattering from multi-element materials //Journal of Applied Crystallography. – 2011. – T. 44. – №. 3. – C. 618-624.
- Goworek T., Pietrow M., Wawryszczuk J., Zaleski R., Zgardzińska B. Intermolecular free volumes and intramolecular defects in n-alkanes //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2011. – T. 265. – №. 1. – C. 012023.
- Goworek T., Pietrow M., Zaleski R., Zgardzińska B. Positronium in high temperature phases of long-chain even *n*-alkanes //Chemical Physics. – 2009. – T. 355. – №. 2. – C. 123-129.

- Gripon C., Legrand L., Rosenman I., Boue F. Study of undersaturated C<sub>60</sub> solutions in CS<sub>2</sub> by small angle neutron scattering //Fullerene Science and Technology. – 1996. – T. 4. – №. 6. – C. 1195-1211.
- Haile J.M. *Molecular dynamics simulation. Elementary methods*. New York: John Wiley and Sons, 1992. – 489 C.
- Henderson S. J. Measurement of the second virial coefficient of C<sub>60</sub> in CS<sub>2</sub> solution from small-angle neutron scattering //Langmuir. – 1997. – T. 13. – №. 23. – C. 6139-6145.
- Hoover W. G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions //Physical Review A. – 1985. – T. 31. – №. 3. – C. 1695.
- Horikawa Y., Arai H., Tokushima T., Shin S. Spectral fingerprint in X-ray absorption for hydrogen-bonded dimer formation of acetic acids in solution //Chemical Physics Letters. – 2012. – T. 522. – C. 33-37.
- Hubbard S. R., Hodgson K. O., Doniach S. Small-angle x-ray scattering investigation of the solution structure of troponin C //Journal of Biological Chemistry. – 1988. – T. 263. – №. 9. – C. 4151-4158.
- Iwahashi M., Kasahara Y., Matsuzawa H., Yagi K., Nomura K., Terauchi H., Ozaki Y., Suzuki M. Self-diffusion, dynamical molecular conformation, and liquid structures of n-saturated and unsaturated fatty acids //The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – T. 104. – №. 26. – C. 6186-6194.
- Jancsó G., Cser L., Grósz T., Ostanevich, Y. M. Hydrophobic interactions and small-angle neutron scattering in aqueous solutions //Pure and applied chemistry. – 1994. – T. 66. – №. 3. – C. 515-520.
- Jorgensen W. L., Severance D. L. Aromatic-aromatic interactions: free energy profiles for the benzene dimer in water, chloroform, and liquid benzene //Journal of the American Chemical Society. – 1990. – T. 112. – №. 12. – C. 4768-4774.

- Karplus M., McCammon J. A. Molecular dynamics simulations of biomolecules //Nature Structural & Molecular Biology. – 2002. – T. 9. – №. 9. – C. 646-652.
- Khamar D., Zeglinski J., Mealey D., Rasmuson Å.C. et al. Investigating the Role of Solvent–Solute Interaction in Crystal Nucleation of Salicylic Acid from Organic Solvents //Journal of the American Chemical Society. – 2014. – T. 136. – №. 33. – C. 11664-11673.
- Kholmurodov Kh. T. (Editor) *Models in bioscience and materials research: molecular dynamics and related techniques*. New York: Nova Science Publishers, 2013. – 219 C.
- Kholmurodov Kh. T. (Editor) *Molecular Simulation in Material and Biological Research*. New York: Nova Science Publishers, 2009. – 155 C.
- Klacsová M., Bulacu M., Kučerka N., Uhríková D., Teixeira J., Marrink S. J., Balgavý P. The effect of aliphatic alcohols on fluid bilayers in unilamellar DOPC vesicles –A small-angle neutron scattering and molecular dynamics study //Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes. – 2011. – T. 1808. – №. 9. – C. 2136-2146.
- Kučerka N., Holland B. W., Gray C. G., Tomberli B., Katsaras J. Scattering density profile model of POPG bilayers as determined by molecular dynamics simulations and small-angle neutron and X-ray scattering experiments //The Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – T. 116. – №. 1. – C. 232-239.
- Kuklin A. I., Islamov A. K., Gordeliy V. I. Scientific Reviews: Two-Detector System for Small-Angle Neutron Scattering Instrument //Neutron News. – 2005. – T. 16. – №. 3. – C. 16-18.
- Lancz G., Avdeev M. V., Petrenko V. I., Garamus V. M., Koneracká M., Kopčanský P. SANS Study of Poly (ethylene glycol) Solutions in D<sub>2</sub>O //Acta Physica Polonica-Series A General Physics. – 2010. – T. 118. – №. 5. – C. 980-982.

- Levitt M., Sharon R. Accurate simulation of protein dynamics in solution //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1988. – T. 85. – №. 20. – C. 7557-7561.
- Levy O., Markovits G. Y., Perry I. Thermodynamics of aggregation of long chain carboxylic acids in benzene //The Journal of Physical Chemistry. – 1975. – T. 79. – №. 3. – C. 239-242.
- Li Z., Zhu Y. Surface-modification of SiO<sub>2</sub> nanoparticles with oleic acid //Applied Surface Science. – 2003. – T. 211. – №. 1. – C. 315-320.
- Makarov V., Pettitt B. M., Feig M. Solvation and hydration of proteins and nucleic acids: a theoretical view of simulation and experiment //Accounts of chemical research. – 2002. – T. 35. – №. 6. – C. 376-384.
- Maréchal Y. IR spectra of carboxylic acids in the gas phase: A quantitative reinvestigation //The Journal of chemical physics. – 1987. – T. 87. – №. 11. – C. 6344-6353.
- Maryott A. A., Hobbs M. E., Gross P. M. Electric polarization of carboxylic acids. III. A study of the association of some additional carboxylic acids in benzene solution //Journal of the American Chemical Society. – 1949. – T. 71. – №. 5. – C. 1671-1674.
- Matsuzawa H., Tsuda M, Minami H, Iwahashi M Dynamic Molecular Behavior and Cluster Structure of Octanoic Acid in Its Liquid and CCl<sub>4</sub> Solution //Food and Nutrition Sciences. – 2013. – T. 4. – C. 25.
- McCammon J. A. Dynamics of folded proteins //Nature. – 1977. – T. 267. – C. 585-590.
- Melchionna S., Ciccotti G., Lee Holian B. Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size //Molecular Physics. – 1993. – T. 78. – №. 3. – C. 533-544.

- Melnichenko Y. B., Wignall G. D., Compton R. N., Bakale G. Characterization of fullerenes and fullerene derivatives by small-angle neutron scattering and transmission measurements //Journal of Chemical Physics. – 1999. – T. 111. – №. 10. – C. 4724-4728.
- Migliardo F., Magazu V., Migliardo M. Structural properties of C<sub>60</sub> in solution //Journal of molecular liquids. – 2004. – T. 110. – №. 1. – C. 3-6.
- Milner E. M.; Skipper N. T.; Howard C. A.; Shaffer M. S.; Buckley D. J.; Rahnejat K. A.; Cullen P. L.; Heenan R. K.; Lindner P; Schweins R. Structure and Morphology of Charged Graphene Platelets in Solution by Small-Angle Neutron Scattering //Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134. – №. 20. – C. 8302-8305.
- Miyake Y., Baylaucq A., Zéberg-Mikkelsen C. K., Galliéro G., Ushiki H., Boned C. Stereoisomeric effects on volumetric properties under pressure for the system *cis*- + *trans*-decalin //Fluid phase equilibria. – 2007. – T. 252. – №. 1. – C. 79-87.
- Morozov I. V., Kazennov A. M., Bystryi R. G., Norman G. E., Pisarev V. V., Stegailov V. V. Molecular dynamics simulations of the relaxation processes in the condensed matter on GPUs //Computer Physics Communications. – 2011. – T. 182. – №. 9. – C. 1974-1978.
- Nairn J. A., Braun C. L. Monte Carlo simulations of the rate of intramolecular end-to-end contact in alkane chains //The Journal of Chemical Physics. – 1981. – T. 74. – №. 4. – C. 2441-2449.
- Nikki K., Inakura H., Suzuki N., Endo T. Remarkable changes in conformations of n-alkanes with their carbon numbers and aromatic solvents //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 2001. – №. 12. – C. 2370-2373.
- Olbert-Majkut A., Ahokas J., Lundell J., Pettersson M. Raman spectroscopy of acetic acid monomer and dimers isolated in solid argon //Journal of Raman Spectroscopy. – 2011. – T. 42. – №. 8. – C. 1670-1681.



- Oroguchi T., Ikeguchi M. Effects of ionic strength on SAXS data for proteins revealed by molecular dynamics simulations //The Journal of chemical physics. – 2011. – T. 134. – №. 2. – C. 025102.
- Oroguchi T., Ikeguchi M. MD–SAXS method with nonspherical boundaries //Chemical Physics Letters. – 2012. – T. 541. – C. 117-121.
- Oroguchi, T., Hashimoto, H., Shimizu, T., Sato, M., & Ikeguchi, M. Intrinsic Dynamics of Restriction Endonuclease *Eco* O109I Studied by Molecular Dynamics Simulations and X-Ray Scattering Data Analysis //Biophysical journal. – 2009. – T. 96. – №. 7. – C. 2808-2822.
- Park Y., Gupta R. B., Curtis C. W., Roberts C. B.. Solvent effects on the self-association of formic acid in carbon dioxide and ethane //The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – T. 106. – №. 37. – C. 9696-9700.
- Petrenko V. I., Avdeev M. V., Almásy L., Bulavin L. A., Aksenov V. L., Rosta, L., Garamus, V. M. Interaction of mono-carboxylic acids in benzene studied by small-angle neutron scattering //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2009. – T. 337. – №. 1. – C. 91-95.
- Pham H. H., Taylor C. D., Henson N. J. First-Principles Prediction of the Effects of Temperature and Solvent Selection on the Dimerization of Benzoic Acid //The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – T. 117. – №. 3. – C. 868-876.
- Pitzer K. S. The vibration frequencies and thermodynamic functions of long chain hydrocarbons //The Journal of Chemical Physics. – 1940. – T. 8. – №. 9. – C. 711-720.
- Pohl H. A., Hobbs M. E., Gross P. M. Electric polarization of carboxylic acids in dilute solutions of nonpolar solvents I. The relation of electric polarization to the association of carboxylic acids in hydrocarbon solvents //The Journal of Chemical Physics. – 1941. – T. 9. – №. 5. – C. 408-414.
- Pratt L. R., Chandler D. Theory of the hydrophobic effect //The Journal of Chemical Physics. – 1977. – T. 67. – №. 8. – C. 3683-3704.

- Pratt L. R., Hsu C. S., Chandler D. Statistical mechanics of small chain molecules in liquids. I. Effects of liquid packing on conformational structures //The Journal of Chemical Physics. – 1978. – T. 68. – №. 9. – C. 4202-4212.
- Raparort D.C. *The art of molecular dynamics simulation. Second edition.* New York: Cambridge University Press, 2004. – 549 C.
- Rebertus D. W., Berne B. J., Chandler D. A molecular dynamics and Monte Carlo study of solvent effects on the conformational equilibrium of n-butane in CCl<sub>4</sub> //The Journal of Chemical Physics. – 1979. – T. 70. – №. 7. – C. 3395-3400.
- Rosensweig R. E. *Ferrohydrodynamics.* New York: Cambridge University Press, 1985. – 344 C.
- Ryckaert J. P., Bellemans A. Molecular dynamics of liquid alkanes //Faraday Discussions of the Chemical Society. – 1978. – T. 66. – C. 95-106.
- Sablinskas V., Pucetaite M., Ceponkus J., Kimtys L. Structure of propanoic acid dimers as studied by means of MIR and FIR spectroscopy //Journal of Molecular Structure. – 2010. – T. 976. – №. 1. – C. 263-269.
- Sears V. F. Neutron scattering lengths and cross sections //Neutron news. – 1992. – T. 3. – №. 3. – C. 26-37.
- Seki Y., Tomizawa T., Khechinashvili N. N., Soda K. Contribution of solvent water to the solution X-ray scattering profile of proteins //Biophysical chemistry. – 2002. – T. 95. – №. 3. – C. 235-252.
- Smith R., Tanford C. Hydrophobicity of long chain n-alkyl carboxylic acids, as measured by their distribution between heptane and aqueous solutions //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1973. – T. 70. – №. 2. – C. 289-293.
- Smith W., Forester T. R., Todorov I. T. *The DL\_POLY\_2 user manual.* Daresbury Cheshire(UK):STFC Daresbury Laboratory, 2007. – 312 C.

- Smith W., Forester T. R. DL\_POLY\_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package //Journal of Molecular Graphics. – 1996. – T. 14. – №. 3. – C. 136-141.
- Snyder R. G. Vibrational Study of the Chain Conformation of the Liquid n-Paraffins and Molten Polyethylene //The Journal of Chemical Physics. – 1967. – T. 47. – №. 4. – C. 1316-1360.
- Snyder R. G., Zerbi G. Vibrational analysis of ten simple aliphatic ethers: Spectra, assignments, valence force field and molecular conformations //Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. – 1967. – T. 23. – №. 2. – C. 391-437.
- Suzuki T., Endo H., Shibayama M. Analysis of surface structure and hydrogen/deuterium exchange of colloidal silica suspension by contrast-variation small-angle neutron scattering //Langmuir. – 2008. – T. 24. – №. 9. – C. 4537-4543.
- Svergun D. I., Richard S., Koch M. H. J., Sayers Z., Kuprin S., Zaccai G. Protein hydration in solution: experimental observation by x-ray and neutron scattering //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1998. – T. 95. – №. 5. – C. 2267-2272.
- Svergun D., Barberato C., Koch M. H. J. CRY SOL – a program to evaluate X-ray solution scattering of biological macromolecules from atomic coordinates //Journal of Applied Crystallography. – 1995. – T. 28. – №. 6. – C. 768-773.
- Székely N. K., Almásy L., Jancsó G. Small-angle neutron scattering and volumetric studies of dilute solutions of *N, N'*-dimethylethyleneurea in heavy water //Journal of Molecular Liquids. – 2007. – T. 136. – №. 3. – C. 184-189.
- Székely N. K., Jancsó G. Small-Angle Neutron Scattering and Volumetric Studies of Dilute Solutions of *N, N'*-Dimethylpropyleneurea in Heavy Water† //The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113. – №. 10. – C. 2207-2211.

- Taylor W. J. Average Length and Radius of Normal Paraffin Hydrocarbon Molecules //The Journal of Chemical Physics. – 1948. – T. 16. – №. 4. – C. 257-267.
- ten Wolde P. R., Chandler D. Drying-induced hydrophobic polymer collapse //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2002. – T. 99. – №. 10. – C. 6539-6543.
- Thomas L. L., Christakis T. J., Jorgensen W. L. Conformation of alkanes in the gas phase and pure liquids //The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – T. 110. – №. 42. – C. 21198-21204.
- Tildesley D. J., Madden P. A. An effective pair potential for liquid carbon disulphide //Molecular Physics. – 1981. – T. 42. – №. 5. – C. 1137-1156.
- Tjahjono M., Allian A. D., Garland M. Experimental dipole moments for nonisolatable acetic acid structures in a nonpolar medium. A combined spectroscopic, dielectric, and DFT study for self-association in solution //The Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – T. 112. – №. 20. – C. 6448-6459.
- Tjahjono M., Cheng S., Li C., Garland M. Self-Association of Acetic Acid in Dilute Deuterated Chloroform. Wide-Range Spectral Reconstructions and Analysis using FTIR Spectroscopy, BTEM, and DFT //The Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – T. 114. – №. 46. – C. 12168-12175.
- Tropin T. V., Avdeev M. V., Aksenov V. L. Small-angle Neutron Scattering Study of C<sub>60</sub>/CS<sub>2</sub> Solutions //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2008. – T. 16. – №. 5-6. – C. 616-621.
- Tynkkynen T., Hassinen T., Tiainen M., Soininen P., Laatikainen R. <sup>1</sup>H NMR spectral analysis and conformational behavior of *n*-alkanes in different chemical environments //Magnetic Resonance in Chemistry. – 2012. – T. 50. – №. 9. – C. 598-607.
- Weber T. A. Simulation of n-butane using a skeletal alkane model //The Journal of Chemical Physics. – 1978. – T. 69. – №. 6. – C. 2347-2354.

- Wignall G. D., Bates F. S. Absolute calibration of small-angle neutron scattering data //Journal of applied crystallography. – 1987. – T. 20. – №. 1. – C. 28-40.
- Wu B., Kerkeni B., Egami T., Do C., Liu Y., Wang Y., Porcar L., Hong K., Smith S. C., Liu E. L., Smith G. S., Chen W.-R. Structured water in polyelectrolyte dendrimers: Understanding small angle neutron scattering results through atomistic simulation //The Journal of chemical physics. – 2012. – T. 136. – №. 14. – C. 144901.
- Xu W., Yang J. Computer simulations on aggregation of acetic acid in the gas phase, liquid phase, and supercritical carbon dioxide //The Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – T. 114. – №. 16. – C. 5377-5388.
- Ya F., Jing Z., Shuang L., Fu-Ying G., Da-Peng X. Pressure-induced phase transition in oleic acid studied by Raman spectroscopy //Chinese Physics Letters. – 2011. – T. 28. – №. 11. – C. 110702.
- Yamamoto M., Iwai Y., Nakajima T., Arai Y. Fourier transform infrared study on hydrogen bonding species of carboxylic acids in supercritical carbon dioxide with ethanol //The Journal of Physical Chemistry A. – 1999. – T. 103. – №. 18. – C. 3525-3529.
- Zhang W., Zhou M., Zhu H., Tian Y., Wang K., Wei J., Ji F., Li X., Li Z., Zhang P., Wu D. Tribological properties of oleic acid-modified graphene as lubricant oil additives //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – T. 44. – №. 20. – C. 205303.