

«а»-типа. Рассчитан процентный состав смеси мономеров, из которого видно, что при переходе рубежа в 11–12 атомов углерода в цепи состав смеси меняется от преобладания мономеров без внутримолекулярных взаимодействий к мономерам, содержащим такие взаимодействия. Самопроизвольная тримеризация и тетрамеризация замещенных меламина начинается при длине радикала меньше 12-ти углеродных атомов.

### Литература

1. **Volhardt D.** / Adv Colloid Interfase Sce. — 2005. — V. 116. — P. 63–80.
2. **Fainerman V.B.; Vollhardt D.; Miller R.** / J. Phys. Chem. B, 2006. — V. 110. — P. 4717.
3. **Vysotsky Yu. B.; Belyaeva E. A.; Fainerman V. B.; Vollhardt, D.; Miller, R.** / J.Phys. Chem., B, 2007. — V. 111. — P. 5374.
4. **Koyano H., Bissel P., Yoshihara K., Ariga K., Kunitake T.** / Chem. Eur. J., 1997. — V. 3. — No.7. — P. 24–30.
5. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B.** J.Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — P. 121.
6. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B.** / J.Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — P. 11285.
7. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B., Vollhardt D., Miller R.** / Colloids Surf. A, 2002. — V. 209. — P. 1.
8. **Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B.** / Progr. Colloid. Polym. Sci., 2002. — V. —121. — P. 72.
9. **Vysotsky Yu. B., Muratov D. V., Boldyreva F. L., Fainerman V.B., Vollhardt D., Miller R.** / J. Phys. Chem. B, 2006. — V. 110. P. 4717.
10. **Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., Miller R.** / J.Phys. Chem. B, 2007 in print.
11. **Stromberg A.G.** / Physical chemistry Press: Moscow, 2003 (in Russian).
12. **Швед А.А., Высоцкий Ю.Б.** / Вісник Донецького національного університету. Сер.А: Природничі науки, 2007. — Вип. 2. — С. 245–254.

Ó Швед А.А., Высоцкий Ю.Б., 2008

УДК 531.19

**Дмитрук А. Ф.** (Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского), **Заречная О. М.** (Институт физико-органической химии и углехимии им.Л.М.Литвиненко НАН Украины)

### МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ВБЛИЗИ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ

*Рассмотрены результаты моделирования взаимодействия фрагмента поверхности углеродсодержащего материала, содержащего отрицательно заряженные активные центры, с разбавленным раствором электролита, содержащего катионы металлов различной заряженности ( $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $K^{+}$ ) методом молекулярной динамики (силовое поле MM+).*

### Введение

Ионообменная адсорбция с использованием углеродсодержащих сорбентов имеет широкое применение в различных областях науки и техники. Основные области использования — системы адсорбционной очистки и

разделения газовых и жидких сред. Это очистка питьевой воды и технической воды промышленного значения, смягчение воды, очистка пищевых продуктов от радионуклидов и ионов тяжелых металлов, экстракция редкоземельных металлов. Расширяется использование углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов, гемосорбентов, адсорбентов для хроматографии и систем хранения газов и т.д.

Ионообменные адсорбционные свойства углеродсодержащих пористых материалов определяются наличием активных поверхностных центров — функциональных групп: гидроксильной -ОН, карбонильной =О, карбоксильной -СО(ОН), эфирной -СО-OR, различных лактонных групп и т.д., где R — органический радикал. Эти группы определяют свойства двойного электрического слоя, который образуется на границе раздела фаз компонентов (углеродная поверхность – раствор электролита).

В данной работе ставилась задача моделирования взаимодействия фрагмента неоднородной поверхности углеродсодержащего материала с раствором электролита, содержащего катионы металлов различной заряженности ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ).

Для моделирования процесса диффузии ионов в настоящей работе использовался метод молекулярной динамики (МД) в силовом поле MM+ (пакет HyperChem 7.52[1]).

## 1. Модель углеродной поверхности

Известно, что поверхность технического углерода представляет собой разрушенную структуру кристаллической решетки графита [2.]

В качестве базовой модели фрагмента углеродной поверхности использовали одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла (графен), т.е. слой атомов углерода, соединённых посредством  $sp^2$ -связей в гексагональную двумерную решётку.

Дырочные дефекты размером  $\sim 9\text{Å} \times 7\text{Å}$  моделировали путем разрыва  $sp^2$ -связей решётки и образованием алифатической углеродной цепочки с  $sp^3$ -связями и введением электро-

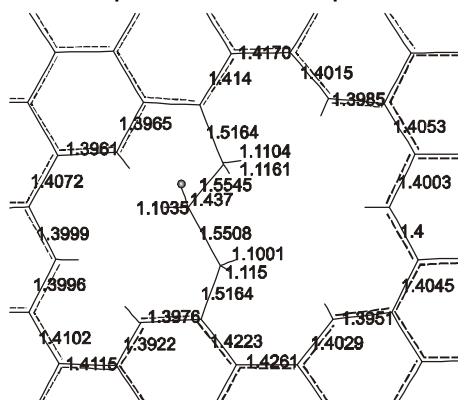


Рис. 1. Дырочный дефект с активным центром

отрицательного заместителя — заряженного атома кислорода (рис. 1). Цифрами на рисунке указаны длины связей в Å.

В нашем эксперименте базовый углеродный монослой площадью  $\sim 48\text{Å} \times 16\text{Å}$  содержит 265 атомов углерода и три дырочных дефекта, содержащих активные центры. Расстояния между центрами дефектов  $\sim 13\text{Å}$ . Оборванные связи закрыты

атомами водорода (рис. 2).

Структура фрагмента углеродной поверхности оптимизировалась по всем переменным в приближении молекулярной механики MM+ .

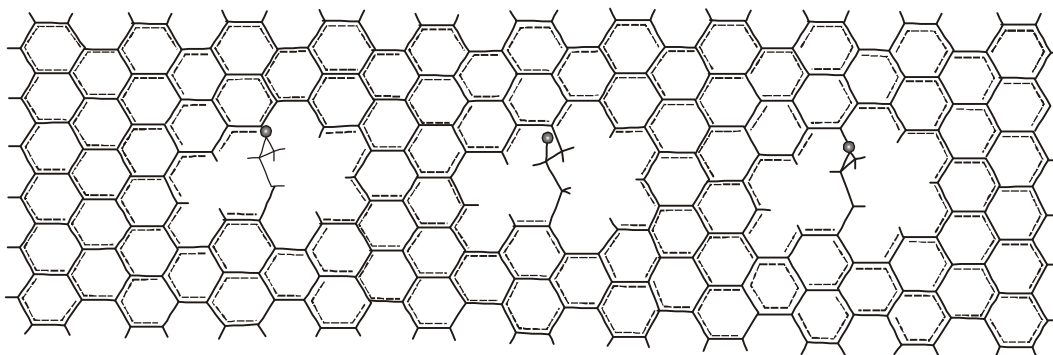


Рис. 2. Базовый углеродный монослой

## 2. Модель электролита

Для понимания процессов диффузии ионов при ионном обмене важны так называемые транспортные свойства растворов, которые связаны с ближней сольватацией. Выявление влияния ближней сольватации очень важно для прогнозирования явления селективности извлечения ионов в технологических процессах.

Поэтому прежде чем перейти к модели разбавленного электролита, мы изучили упорядоченные гидратационные зоны ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{K}^+$ .

### 2.1. Гидратированные ионы $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{K}^+$

Строение гидратированных ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  исследовали с использованием полуэмпирического метода RHF/PM6[3] (пакет MORAC2007[4]), проводилась полная оптимизация геометрии.

Координационные числа для всех сольватируемых ионов варьировали от 4 до 6. Рассчитанные оптимальные гидратационные комплексы для всех исследуемых катионов имеют октаэдрическую форму и содержат по 6 молекул воды, что согласуется с экспериментальными данными по числам гидратации катионов металлов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{K}^+$  в водных растворах [5].

На рис. 3 показан общий вид и результаты полуэмпирического расчета длин связей между катионами металлов и атомом кислорода молекул воды  $\text{Me}^{n+}-\text{O}$  (Å) в гидратных комплексах ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ .

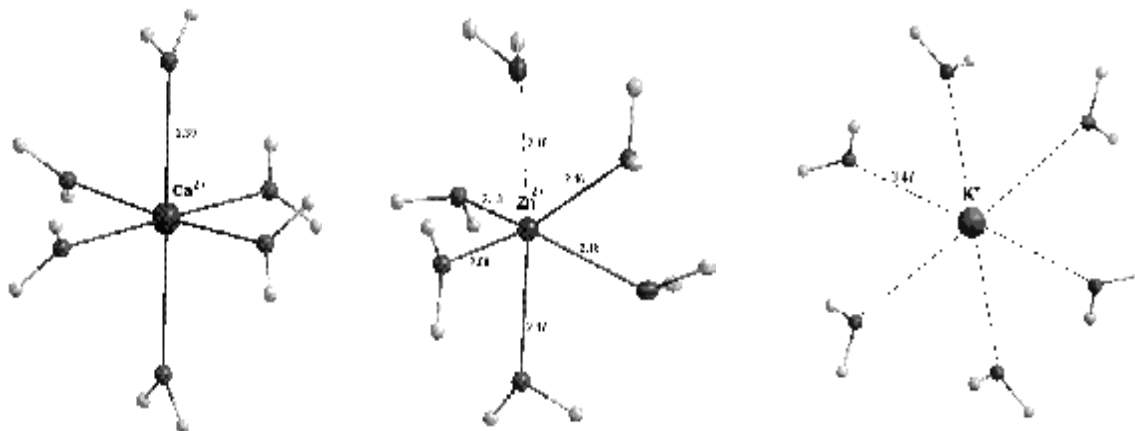


Рис. 3. Гидратные комплексы ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$

Рассчитанные диаметры(Å) гидратных комплексов располагаются в порядке:  $Zn^{2+}(5,2) < Ca^{2+}(6,12) < K^+(8,1)$ , что коррелирует с экспериментальными величинами ионных радиусов данных металлов [6].

Однако экспериментальный ряд устойчивости гидратированных ионов  $Zn^{2+} < Ca^{2+} < K^+$ , не воспроизводится. Так, рассчитанная энтальпия гидратации иона  $K^+$  несколько меньше, чем  $Ca^{2+}$ , что вероятно связано с параметризацией метода РМ6.

## 2.2. Молекулярно-динамические ячейки

Для имитации раствора электролита в компьютерном эксперименте использовалась модель разбавленного раствора, в котором на один ион металла приходится 170 молекул воды.

Стартовые молекулярно-динамические ячейки, включающие фрагмент двойного электрического слоя вблизи межфазной границы, моделировали следующим образом: углеродный монослой располагался по всей нижней поверхности молекулярно-динамической ячейки. По три гидратных комплекса каждого из ионов металлов помещали над базовой углеродной поверхностью на расстоянии 5 Å, ориентируя их на активные  $CO^-$ -группы. Расстояния между ионами металлов ~12–13 Å.

Затем использовалось наложение периодических граничных условий.

Размеры расчетных ячеек  $48 \text{ Å} \times 24 \text{ Å} \times 24 \text{ Å}$ , число молекул воды в ячейке — 510. Использовалась модель воды TIP3P.

Минимальное расстояние между молекулами воды и крайними атомами монослоя и гидратированных ионов — 2,3 Å. Полученная система была оптимизирована на молекулярно-механическом уровне (силовое поле ММ+).

На рис. 4 представлен вид оптимизированной стартовой молекулярно-динамической ячейки. Справа указаны начальные расстояния между ионами металлов и атомами кислорода активных центров в Å.

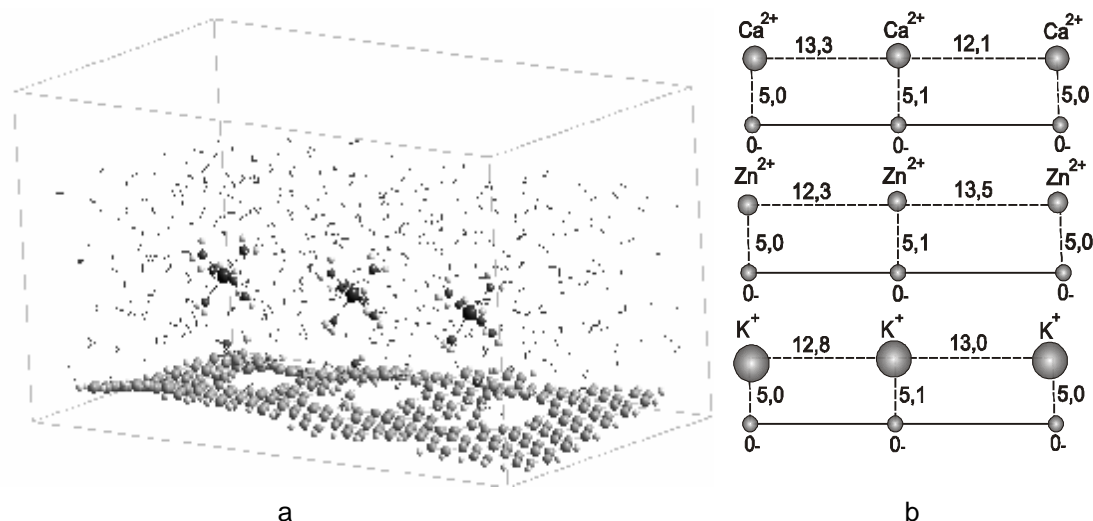
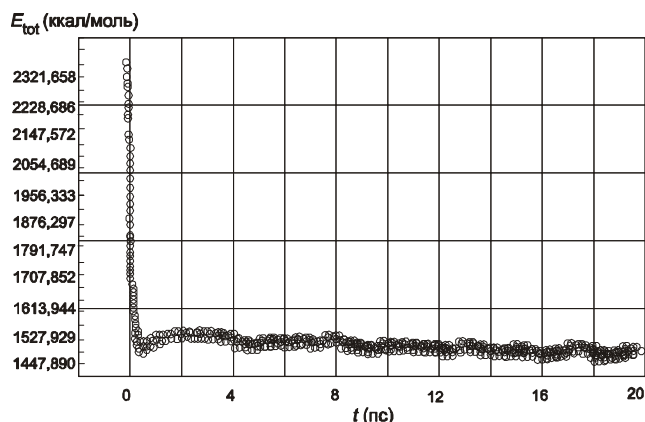


Рис. 4. Стартовая молекулярно-динамическая ячейка: (а) — объемное изображение, (б) — схема расположения активных центров

Оптимальная конфигурация углеродного монослоя с активными центрами, полученная на первом этапе, в дальнейших молекулярно-динамических моделированиях оставалась фиксированной.

Динамическое моделирование проводилось при постоянной температуре 300 К с постоянной времени в термостате 0,1пс. Длина траектории в нашем численном эксперименте составляла 20 пс с шагом 0,001пс. Шаг записи данных в траекторный файл 0,004 пс.



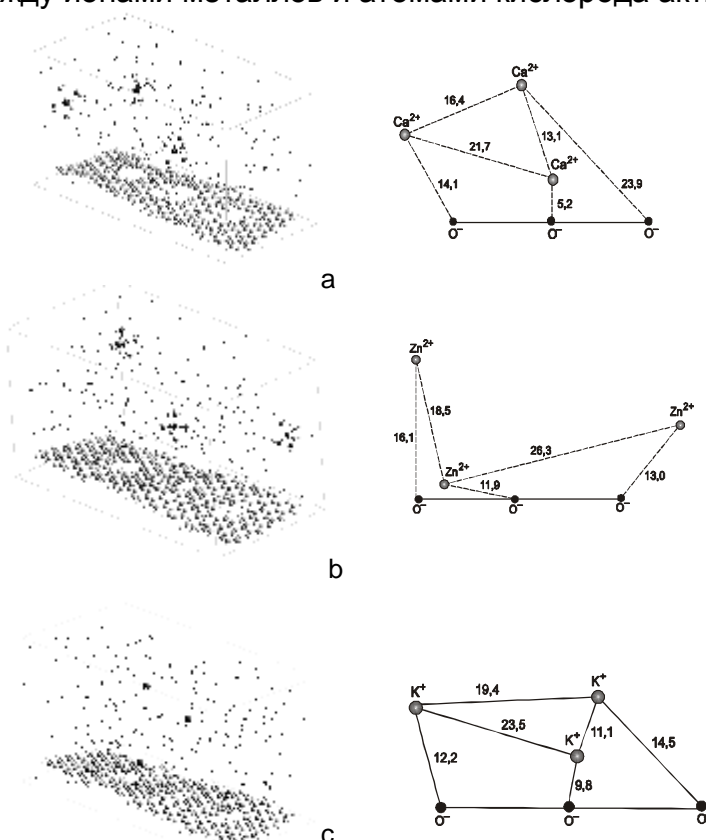
**Рис. 5.** Типичный вид зависимости  $E_{tot}$  от молекулярно-динамической эволюции модельных систем

На рисунке 5 представлена кривая изменения общей энергии ( $E_{tot}$ ) модельного раствора, содержащего ионы  $Zn^{2+}$ , в молекулярно-динамическом процессе в зависимости от времени моделирования.

Из рисунка видно, что на начальном этапе в течение менее чем 1пс происходит резкое уменьшение энергии системы.

Аналогичный вид имеют кривые изменения общей энергии растворов, содержащих ионы  $K^+$  и  $Ca^{2+}$ .

На рис. 6 (а, b, с) представлен вид трехмерных ячеек после окончания молекулярно-динамического моделирования. Справа схематически указаны расстояния между ионами металлов и атомами кислорода активных центров в Å.



**Рис.6.** Вид расчетных ячеек для модельных систем, содержащих ионы  $Ca^{2+}$ (а),  $Zn^{2+}$ (б) и  $K^+$  (с) после молекулярно-динамического моделирования

Во всех случаях между гидратированными ионами (с учетом их радиуса) и углеродной поверхностью сохраняется слой молекул воды. Ожидаемой

упорядоченной ориентации положительно заряженных ионов металлов относительно отрицательно заряженных активных центров поверхности мы не получили. Явный учет растворителя оказывает существенное влияние на относительное расположение ионов: катионы удаляются друг от друга и от активных центров поверхности. Сохраняющаяся в процессе динамики упорядоченная гидратная оболочка ионов экранирует и ослабляет электростатическое взаимодействие катионов с поверхностью углеродного кластера.

### Литература

1. [www.hyper.com](http://www.hyper.com)
2. Яновский Ю.Г., Никитина Е.Ф., Карнет Ю.Н. и др. Молекулярное моделирование мезоскопических композитных систем. Структура и микромеханические свойства // Физическая мезомеханика, 2005. — Вып. 8. — № 5. — С. 61–75.
3. Stewart J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements // J. Mol. Modeling, 2007. — V. 13. — P. 1173–1213.
4. MOPAC2007, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2007).
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цырлина Г.А. Электрохимия. — М.: Химия, 2006. — 670 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под редакцией К.П.Мищенко и А.А. Равделя, 1974. — Л.: Химия. — 200 с.

О Дмитрук А.Ф., Заречная О.М., 2008

УДК 541.1+541.123.4+547.64+547.417

**Плющакова Л. А., Суйков С. Ю., Луцык А. И., Попов А. Ф.** (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАНУ),  
**Недодай В. С.** (Донецкий национальный университет)

### ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРЯМОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОКТАНОЛ/ВОДА В РАМКАХ ПОДХОДА АВ INITIO/PCM

*Проведена параметризация модели раствора PCM GAMESS для расчета процесса переноса молекул из газовой фазы в октанол. Для ряда гетероатомных органических соединений (замещенные аминокимиды, N-(1-R-этилиден)-N'-[1,2,4]триазоло[4,3-b]пиридазин-6-ил-гидразины, 1-фенил-изохинолоны) рассчитаны термодинамические параметры распределения в системе октанол/вода. Показана возможность построения на основе физической модели РСМ эффективных локальных прогнозных схем для расчета коэффициентов распределения октанол/вода органических соединений.*

Исследования численных характеристик процесса распределения широко представлено в современной литературе, в особенности в отношении распределения между n-октанолом и водой. Кроме теоретического интереса с точки зрения теории растворов система оказалась весьма важной для прогноза биологических свойств новых соединений [1]. Несмотря на то, что первоначальные предположения о близости физической картины взаимодействия неионных органических соединений с системой октанол/вода и клеточной мембраной оказались неверными [2], часто существует заметная