

УДК 541.64:539.2:536.7

ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

Ю.М. Пашина, Д.Н. Чаусов, А.К. Дадиванян

*Московский государственный областной университет
105005, Москва, ул. Радио, д. 10а*

Аннотация. Проведено моделирование ориентации молекул углеводородов относительно поверхности кристаллов графита и полиэтилена. Получена зависимость энергии взаимодействия молекул углеводородов с поверхностью от углов, характеризующих их ориентацию относительно поверхности кристалла. Найдены зависимости вероятности ориентационных состояний от углов ориентации. Определены средние значения степени ориентации молекул относительно поверхности кристалла и фактора ориентации. Получена зависимость энергии взаимодействия углеводородов с поверхностями от числа атомов в молекуле.

Ключевые слова: ориентация молекул, графит, полиэтилен, энергия взаимодействия.

Известно, что молекулы ароматических соединений, сорбированные на поверхности кристалла, ориентируются относительно нее [1-6], однако до последнего времени практически не было исследований ориентации алифатических углеводородов относительно поверхности кристаллов. Целью настоящей работы является изучение межмолекулярных взаимодействий углеводородов с поверхностью графита и полиэтилена и определение фактора ориентации их молекул относительно поверхности раздела.

Мы рассмотрели взаимодействие молекул гексана, декана, додекана, гептадекана с поверхностями кристаллов графита и полиэтилена.

Вычисления проводили методом атом-атом потенциалов [6-8]. Модели молекул были построены по координатам их атомов. Молекулы считали транс-цепями. При этом в расчетах группы CH , CH_2 , CH_3 были заменены модельными атомами, энергия взаимодействия которых хорошо описывает взаимодействие указанных групп [9, 10]. Такая замена делает зависимость энергии взаимодействия от величин, определяющих взаимное расположение молекул, более гладкой, что значительно облегчает исследование.

Модель поверхности кристаллической решетки графита представлена на рис.1.

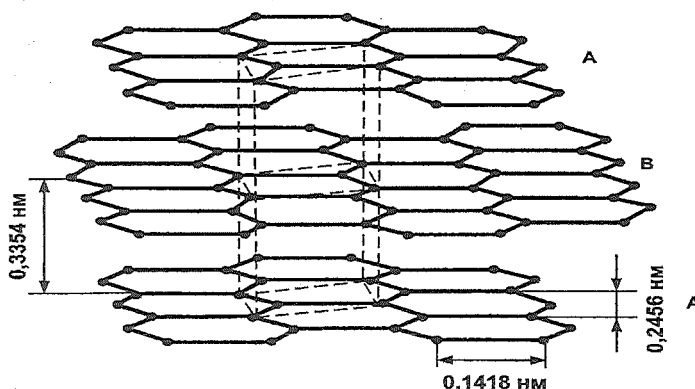


Рис. 1. Кристаллическая решетка графита.

Модель поверхности кристаллической решетки графита представляет собой совокупность атомов углерода, расположенных в вершинах правильных шестиугольников на расстоянии $1,42 \text{ \AA}$ друг от друга. Расстояние, разделяющее слои, равно $3,35 \text{ \AA}$. В структуре графита по вертикали проецируются друг на друга атомы слоев, располагающихся через один. Зная, что углы при вершинах шестиугольника равны 120° , мы можем задать координаты атомов углерода в выбранной системе отсчета.

Элементарная ячейка полиэтилена представлена на рис. 2.

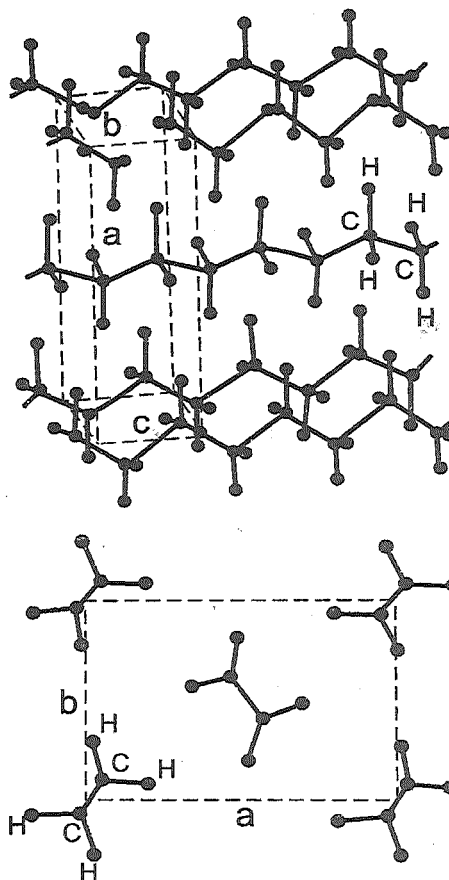


Рис. 2. Элементарная ячейка полиэтилена

а) вид со стороны плоскости ac ; б) вид со стороны плоскости ab .

Углеродные атомы макромолекулы образуют плоскую зигзагообразную цепь. Расстояние между атомами $C-C$ в цепи равно $1,54 \text{ \AA}$. Величина валентного угла $C-C-C$ составляет $109,5^\circ$. Размеры элементарной ячейки: $a = 7,40 \text{ \AA}$, $b = 4,93 \text{ \AA}$, $c = 2,534 \text{ \AA}$. Плоскости макромолекул параллельны друг другу. Плоскость зигзага углеродных атомов с осью ячейки c составляет угол, равный $41,2^\circ$. За счет касания водородных атомов различных цепей создается плотная упаковка макромолекул в кристалле полиэтилена.

Энергия взаимодействия представляется в виде суммы величин энергии взаимодействия между атомами молекулы и атомами поверхности кристалла, которая определяется соотношением:

$$E_{ij} = \frac{A}{R_{ij}^{12}} + \frac{B}{R_{ij}^6},$$

где $A = 1.15 \cdot 10^{10} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ \AA}^{12}$; $B = -5.3 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ \AA}^6$ [11]; R_{ij} – расстояние между атомами поверхности i и атомами полимерной цепи j .

Ориентация углеводородной цепи относительно поверхности кристалла определяется углами θ, φ, ψ (рис.3).

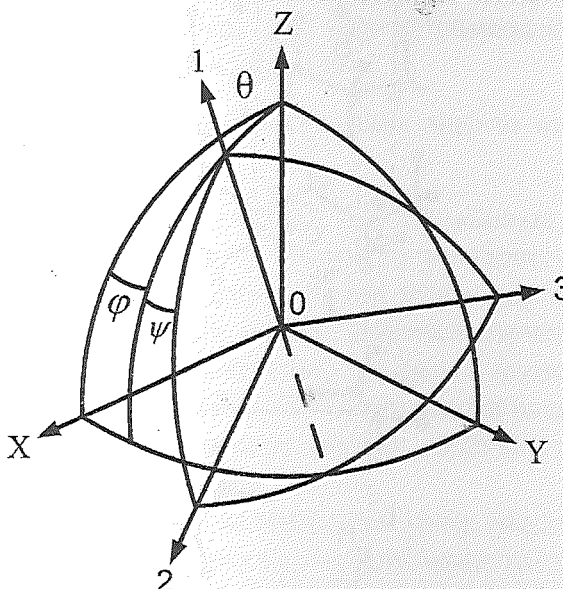


Рис. 3. Взаимное расположение неподвижной X, Y, Z и подвижной $1, 2, 3$ систем координат.

Где X, Y, Z – система координат связанная с поверхностью кристалла; $1, 2, 3$ – система координат, связанная с макромолекулой; θ – полярный угол оси 1 в неподвижной системе координат; φ – азимут оси 1 (угол между плоскостями XZ и $1Z$); ψ – азимут подвижной системы (угол между плоскостями $1Z$ и 12).

Углы изменяли от 0° до 180° с шагом 10° . Начальное значение расстояния r от центра инерции молекулы до плоскости, проходящей через центры инерции атомов углеводородов, составляющих поверхность, брали равным $3 \text{ \AA}$ и проводили минимизацию энергии по r . Были найдены зависимости энергии от углов ориентации.

В качестве иллюстрации на рис.4, и 5 представлены зависимости энергии взаимодействия для систем додекан ($C_{12}H_{26}$), гептадекан ($C_{17}H_{34}$) – поверхность графита от углов ориентации θ, φ, ψ .

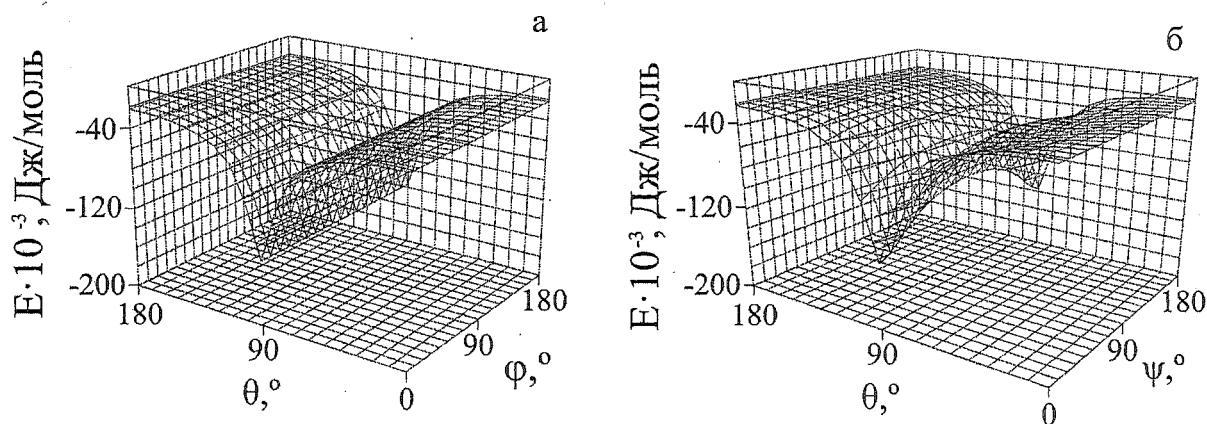


Рис. 4. Зависимость энергии взаимодействия системы додекан – поверхность графита от углов ориентации θ, φ при $\psi = 0^\circ$ (а) и от углов ориентации θ, ψ при $\varphi = 30^\circ$ (б).

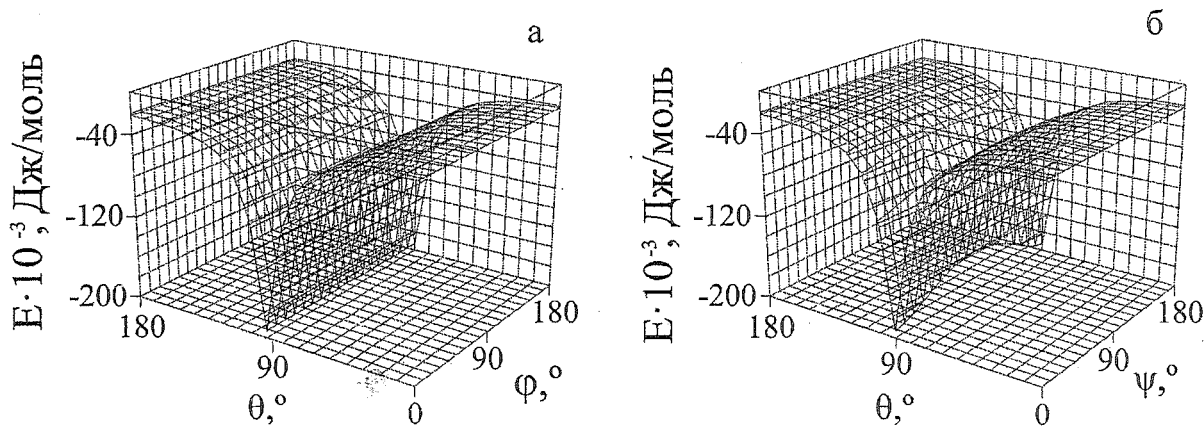


Рис. 5. Зависимость энергии взаимодействия системы гептадекан – поверхность полиэтилена от углов ориентации θ, φ при $\psi = 0^\circ$ (а) и от углов ориентации θ, ψ при $\varphi = 30^\circ$ (б).

Как видно из рисунков, энергия взаимодействия молекулярной цепи с поверхностью кристалла графита существенно зависит от углов θ, ψ (рис. 4б, 5б) и практически не зависит от угла φ (рис. 4а, 5а).

На рисунках 6, 7 качестве иллюстрации представлены зависимости энергии взаимодействия для систем декан ($C_{10}H_{22}$), гептадекан ($C_{17}H_{34}$) – поверхность полиэтилена от углов ориентации θ, φ, ψ .

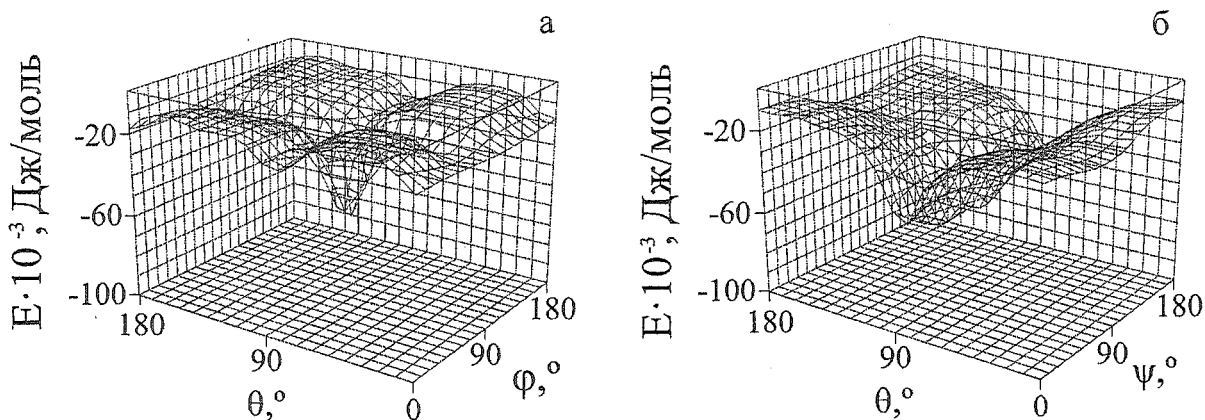


Рис. 6. Зависимость энергии взаимодействия системы декан – поверхность полиэтилена от углов ориентации θ, φ при $\Psi = 60^\circ$ (а) и от углов ориентации θ, Ψ при $\varphi = 80^\circ$ (б).

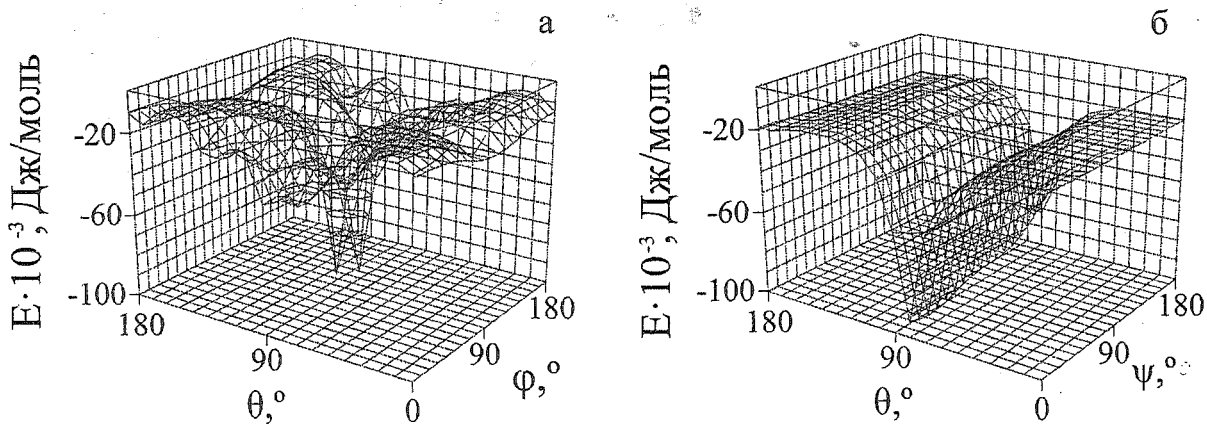


Рис. 7. Зависимость энергии взаимодействия системы гептадекан – поверхность графита от углов ориентации θ, φ при $\Psi = 60^\circ$ (а) и от углов ориентации θ, Ψ при $\varphi = 80^\circ$ (б).

Как видно из рисунков, энергия взаимодействия молекулярной цепи с поверхностью полиэтилена зависит от трех углов ориентации θ, φ, ψ (рис.6, 7).

Вычисления показали, что зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия для молекул углеводородов: гексана (C_6H_{14}), декана ($C_{10}H_{22}$), додекана ($C_{12}H_{26}$), гептадекана ($C_{17}H_{34}$) с поверхностями кристаллов аналогичны зависимостям, представленным на рисунках 4, 5, 6, 7, при этом с увеличением числа атомов углерода в молекулярной цепи энергия взаимодействия увеличивается по абсолютной величине.

Зависимость минимума энергии взаимодействия между молекулами алканов и поверхностями полиэтилена и графита от длины цепи представлена на рис.8.

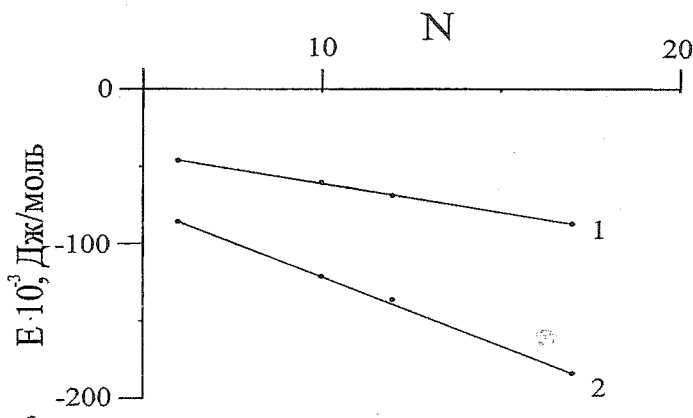


Рис. 8. Зависимость минимума энергии взаимодействия между молекулами алканов и поверхностями полиэтилена (1) и графита (2) от длины цепи (N – число атомов углерода в молекуле).

Нами было рассмотрено взаимодействие молекул не только с одним слоем кристаллов, но и с двумя слоями графита и полиэтилена. Расчеты показали, что вклад второго слоя в энергию взаимодействия составляет $\sim 10\%$, что несущественно влияет на ориентацию молекулы относительно поверхности кристалла, поэтому можно рассматривать взаимодействие только с одним слоем поверхности кристалла.

Пользуясь функцией распределения Больцмана, и зная величину энергии взаимодействия E , мы определили вероятность ориентации с данными значениями углов $\theta_n, \varphi_m, \psi_l$.

$$W_{nm} = \frac{\sum_l e^{-\frac{E_{nml}}{kT}} \cdot \sin \theta_n \cdot \Delta \theta \cdot \Delta \varphi \cdot \Delta \psi}{\sum_{n,m,l} e^{-\frac{E_{nml}}{kT}} \cdot \sin \theta_n \cdot \Delta \theta \cdot \Delta \varphi \cdot \Delta \psi}$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

На рис.9 и 10 приведены зависимости вероятности ориентации от углов θ, φ, ψ при $T = 293K$ для систем декан ($C_{10}H_{24}$), гептадекан ($C_{17}H_{34}$) – поверхность кристалла графита.

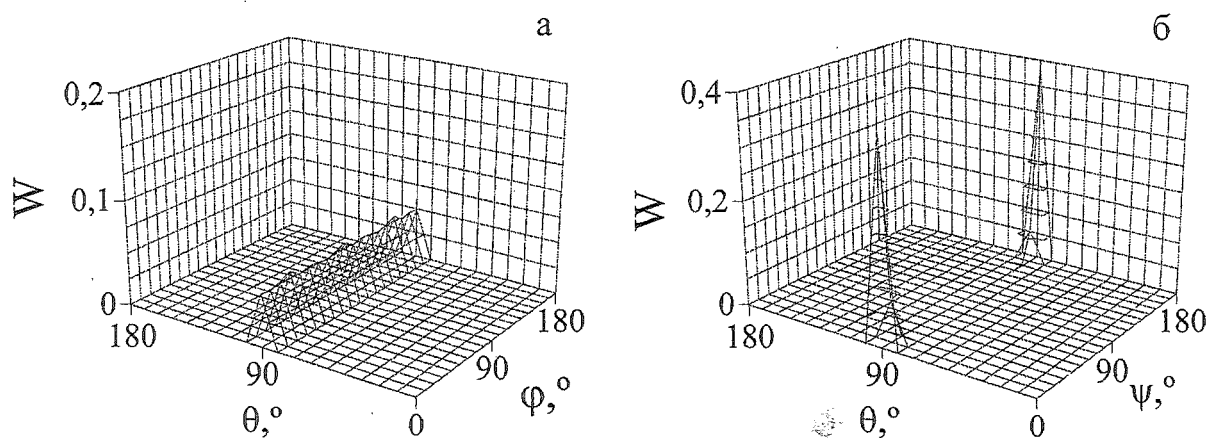


Рис. 9. Зависимость вероятности ориентации для системы декан – поверхность графита от углов ориентации θ, φ при $\psi = 0^\circ$ (а) и от углов ориентации θ, ψ при $\varphi = 30^\circ$ (б).

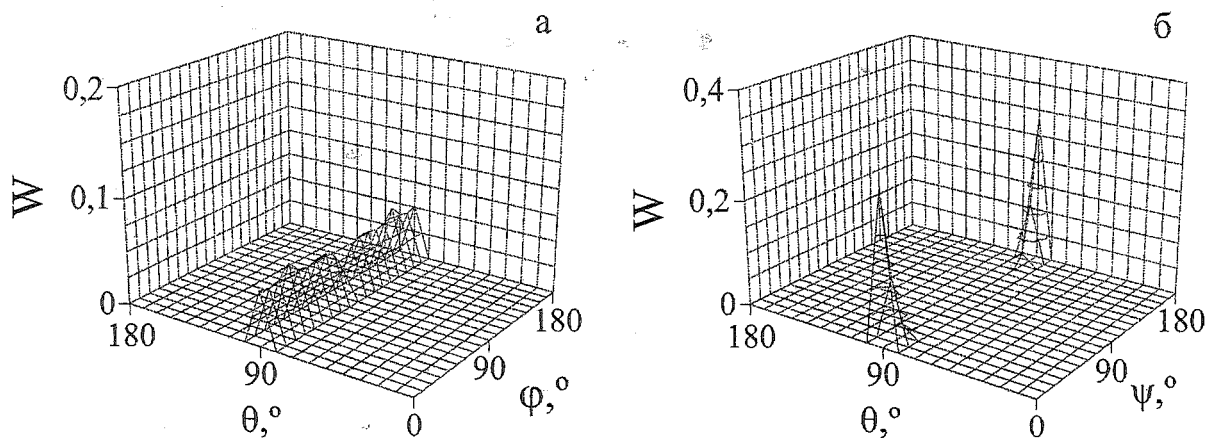


Рис. 10. Зависимость вероятности ориентации для гептадекан – поверхность графита от углов ориентации θ, φ при $\psi = 0^\circ$ (а) и от углов ориентации θ, ψ при $\varphi = 30^\circ$ (б).

На рис.11, 12 приведены зависимости вероятности ориентации от углов θ, φ, ψ при $T = 293\text{ K}$ для систем гексан (C_6H_{14}), декан ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) – поверхность полиэтилена.

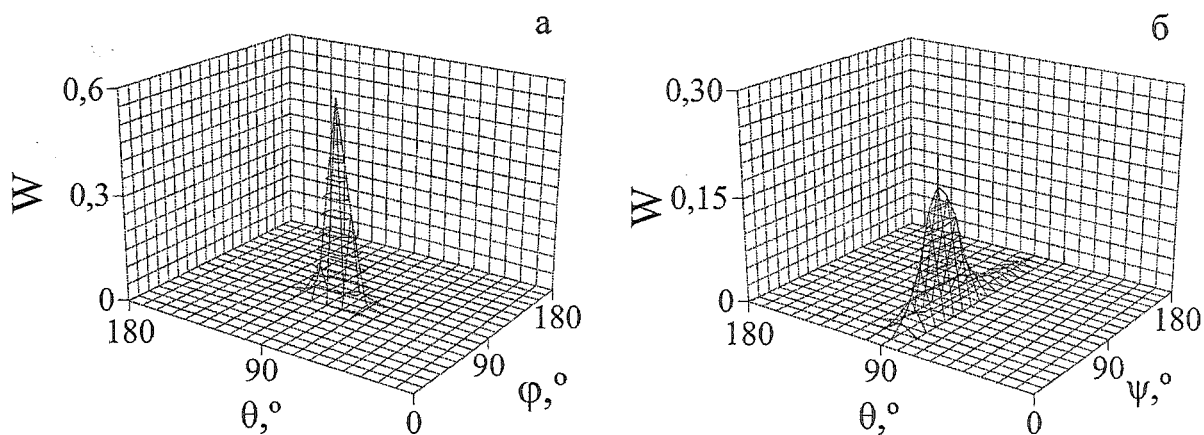


Рис. 11. Зависимость энергии взаимодействия системы гексан – поверхность графита от углов ориентации θ, φ при $\psi = 60^\circ$ (а) и от углов ориентации θ, ψ при $\varphi = 80^\circ$ (б).

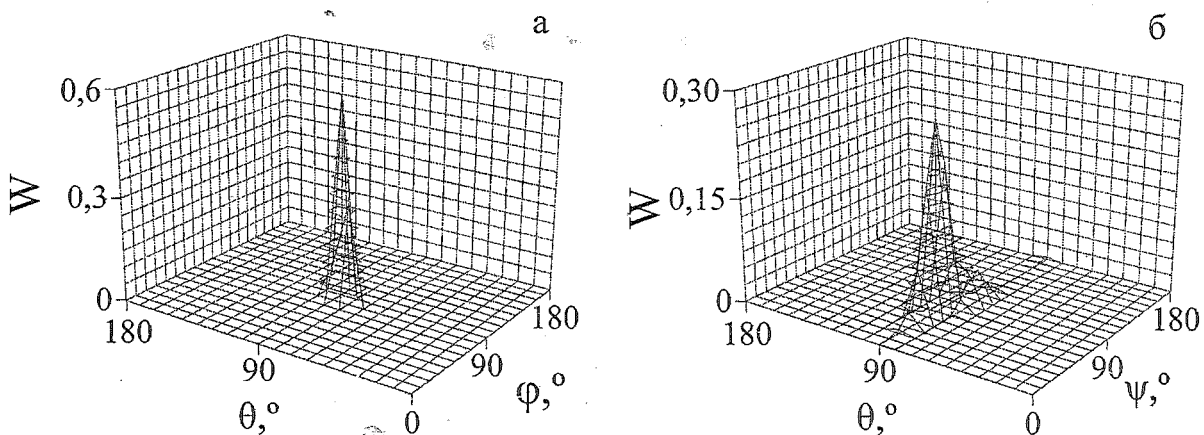


Рис. 12. Зависимость энергии взаимодействия системы декан – поверхность графита от углов ориентации θ, φ при $\psi = 60^\circ$ (а) и от углов ориентации θ, ψ при $\varphi = 80^\circ$ (б).

Как видно из рис.9, 10, 11 и 12, величина вероятности ориентации W зависит от взаимной ориентации молекулярной цепи относительно поверхности раздела, при этом вероятность реализации некоторых состояний намного больше остальных.

В табл.1 приведены значения минимумов энергии взаимодействия, соответствующие ориентационным состояниям, характеризуемым углами $\theta_0, \varphi_0, \psi_0$, для исследованных систем. Для сравнения приведены также значения максимумов энергии взаимодействия. Значения соответствующих им углов не приведены, т.к. энергия достигает максимума при $\theta = 0^\circ$ для любых значений φ и ψ .

Полученные нами данные позволили рассчитать значение фактора ориентации, определяемого как:

$$S = \frac{3\overline{\cos^2 \theta} - 1}{2},$$

где

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{\sum_{n,m,l} \cos^2 \theta_n \cdot e^{-\frac{E_{nml}}{kT}} \cdot \sin \theta_n \cdot \Delta\theta \cdot \Delta\varphi \cdot \Delta\psi}{\sum_{n,m,l} e^{-\frac{E_{nml}}{kT}} \cdot \sin \theta_n \cdot \Delta\theta \cdot \Delta\varphi \cdot \Delta\psi}$$

Значения фактора ориентации S при $T = 293\text{ K}$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Энергия взаимодействия молекул с поверхностями графита и ПЭ

Низкомолекулярные соединения	Поверхность графита						Поверхность полиэтилена					
	$E_{\min}$ кДж/моль	Углы, град			$E_{\max}$ кДж/моль	S	$E_{\min}$ кДж/моль	Углы, град			$E_{\max}$ кДж/моль	S
		θ_0	φ_0	ψ_0				θ_0	φ_0	ψ_0		
Гексан (C_6H_{14})	-68,6	90	30	0	-19,5	-0,48	-47,1	90	80	60	-6,6	-0,5
Декан ($C_{10}H_{22}$)	-113,8	90	30	0	-19,9	-0,47	-60,1	90	90	60	-6,2	-0,5
Додекан ($C_{12}H_{26}$)	-136,5	90	30	0	-20	-0,46	-69,04	80	80	60	-6,7	-0,5
Гептадекан ($C_{17}H_{34}$)	-193,5	90	30	0	-21,3	-0,48	-94,6	90	80	60	-6,4	-0,5

Проведено моделирование ориентации молекул углеводородов относительно поверхности кристаллов графита и полиэтилена. Получена зависимость энергии взаимодействия молекул углеводородов с поверхностью от углов, характеризующих их ориентацию относительно поверхности кристалла. Найдены зависимости вероятности ориентационных состояний от углов ориентации. Определены средние значения степени ориентации молекул относительно поверхности кристалла и фактора ориентации. Получена зависимость минимума энергии взаимодействия углеводородов с поверхностями от числа атомов в молекуле.

Авторы выражают благодарность В.В. Беляеву за полезное обсуждение.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты ## 10-07-00385-а, 10-03-90028-Be₁а и Министерства образования и науки Российской Федерации, государственный контракт # 02.740.11.5218.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hentschke, R., Schurmann, B.L. [Text] // Surf. Sci. 1992, V. 262, P. 180.
2. Israelachvili, J.N. [Text] // Intermolecular and Surface Forces (Academic, London, 1992).
3. Foster, J.S., Frommer, J.E. [Text] // Nature (London), 1988, V. 333, P. 542.

4. Hara et al, M. // Nature (London), 1990, V. 344, P. 228.
5. Poulin, J.-C., Kagan H.B. [Text] // Acad. Sci., Ser. II: Mec., Phys., Chim., Sci. Terre Univers, 1991, V. 313, P. 1533.
6. Дадиванян, А.К., Киракосян, Л.Х., Игнатов, Ю.А. [Текст] // Вестник МГОУ, 2005, №1, С.59.
7. Дадиванян, А.К., Ноа, О.В., Чаусов, Д.Н. [Текст] // Вестник МГОУ, 2007, №1, С.96.
8. Дадиванян, А.К., Чаусов, Д.Н. [Текст] // Вестник МГОУ, Физика, 2007, № 2, С.47.
9. Глушко, Н.К., Губина, Л.Н., Дубровицкий, В.И., Смахов Ф.М., Кабанов Н.М., Дадиванян А.К [Текст]. // Высокомолек. соед. А, 1989, Т. 31, С.2224.
10. Katz, L., Levinthal, S. [Text] // Ann.Rev. of Biophys and Bioeng. 1972. V.1. P.465.
11. Levitt, M. [Text] // J. Mol. Biol. [Text] 1974. V. 82. P.393.

ORIENTATION OF HYDROCARBON MOLECULES ON THE CRYSTALS SURFACE

Y. Pashinina, D. Chausov, A. Dadivanyan

*Moscow State Regional University
10a, Radio st., Moscow, 105005, Russia*

Abstract. Orientation of hydrocarbon molecules towards the surface of graphite and polyethylene crystals has been simulated. The dependence of the interaction energy of hydrocarbon molecules with the surface on angles characterizing their orientation relatively to crystal surface is calculated. The dependences of the probability of various orientational states on orientation angles are found. The average values of the degree of orientation of molecules towards the crystal surface and of the orientation factor are calculated. The dependence of the minimal value of the energy of hydrocarbons interaction with surfaces on the number of atoms in a molecule is found.

Key words: orientation of molecules, graphite, polyethylene, energy interaction

УДК 533.72.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ КОЛЕБЛЮЩИХСЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В КВАЗИНЕПРЕРЫВНОЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ

А.Н. Голов

*Московский государственный областной университет
105005, Москва, ул. Радио, д. 10а*

Аннотация. Исходя из уравнения Лиувилля – Гиббса получены статистические функции распределения для колеблющихся мелкодисперсных частиц в квазинепрерывной