

Теоретические подходы к описанию кинетики образования и роста кластеров

Т.В. Тропин¹, В.Л. Аксенов^{2,1}

*¹Лаборатория нейтронной физики им И.М. Франка,
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

План доклада

• Введение

- Фуллерены в растворах
- Образование и рост кластеров

• Кинетические уравнения

- Теория быстрой коагуляции Смолуховского
- Теория медленной коагуляции Фукса
- Уравнения баланса и динамики популяций

• Компьютерное моделирование

- Моделирование методом Монте-Карло
- Молекулярная динамика

• Примеры комплексного подхода к описанию агрегации частиц

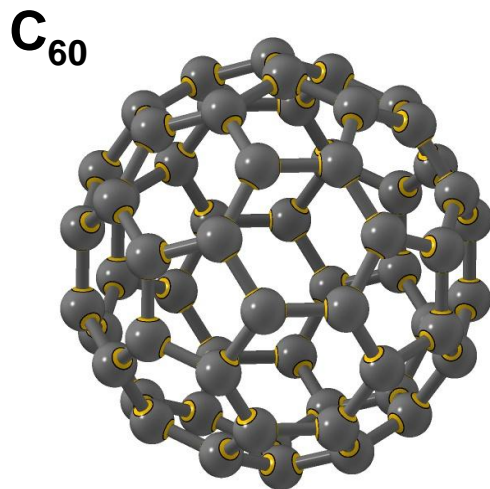
• Заключение

Введение

- **Фуллерены в растворах**
- **Образование и рост кластеров**

Фуллерен C₆₀ – новая аллотропная форма углерода

Л.Эйлер (1758): $N_{\text{vert}} + N_{\text{faces}} - N_{\text{edges}} = 2$



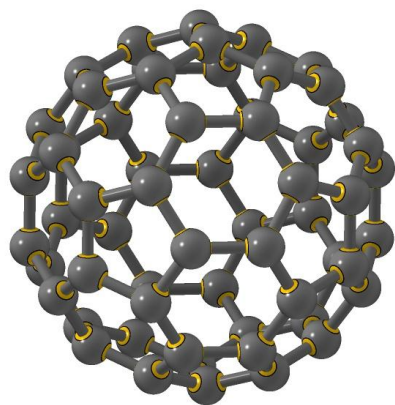
Нобелевская премия по химии, 1996
R.F.Curl, H.W.Kroto, R.E.Smalley



American Pavilion of Expo'67
by **R.Buckminster Fuller**, Montreal

From Space Physics to Bio-medicine!

Исследование растворов фуллерена C_{60}



Фуллерен C_{60}

Молекулярные
растворы C_{60}



Коллоидные
растворы C_{60}
(в т.ч. в воде!)



По сравнению с другими формами углерода – C_{60} растворим во многих растворителях!

В растворах C_{60} наблюдается ряд интересных и уникальных эффектов!

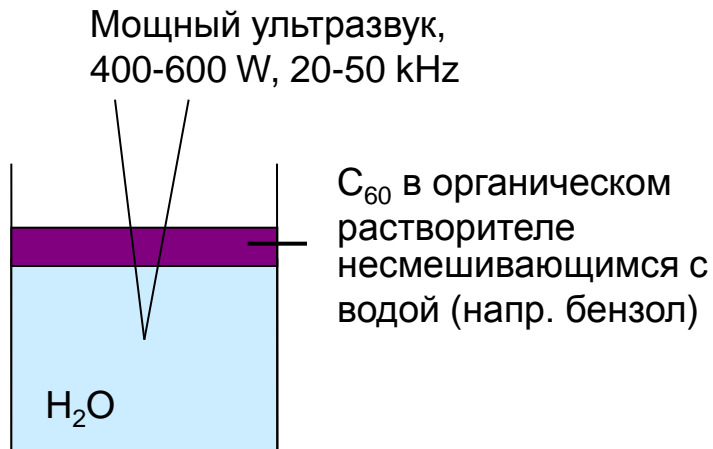
В растворах C_{60} фуллерены образуют кластеры!

Есть перспективы для биомедицинских применений водных растворов фуллерена!

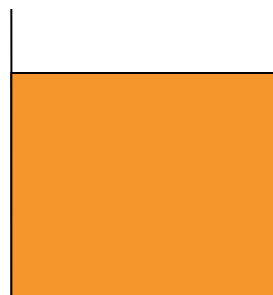
Исследования растворов C_{60} интересны как с точки зрения фундаментальных исследований, так и перспективных практических применений!

Водные растворы фуллерена

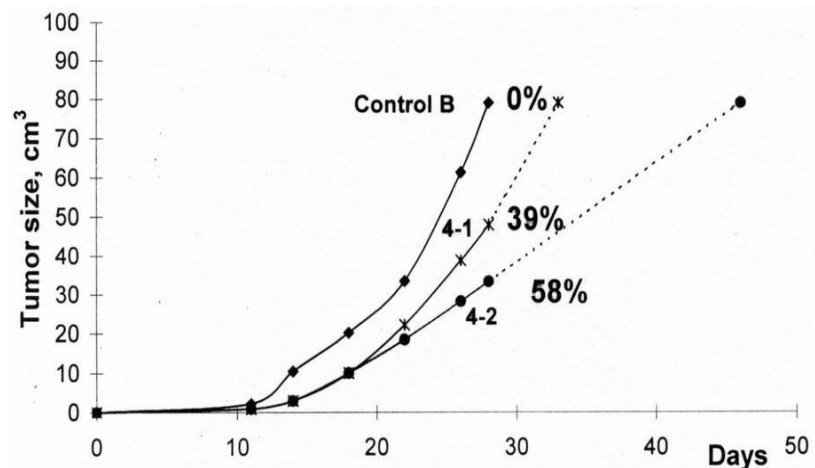
Приготовление



Стабильный
коллоидный
раствор



Биологическая активность



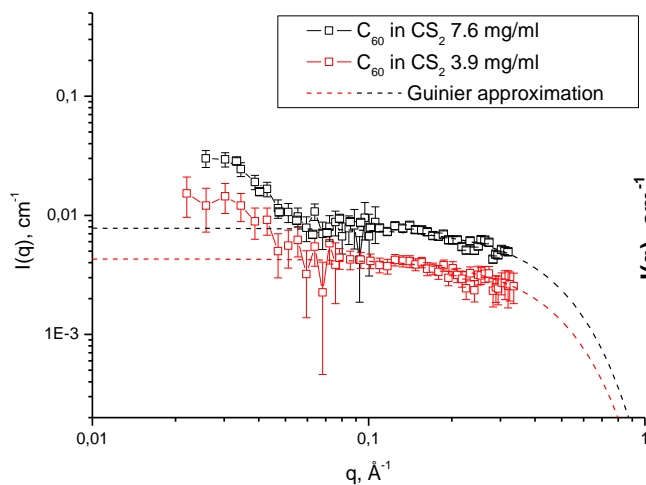
Cancer treatment. Suppression of tumor growth (%) in rats with prostate cancer during the preventive intake of aqueous fullerene dispersions. Total dose of C_{60} are 0.2 mg/kg (4-1) and 0.8 mg/kg (4-2).

A.D. Roslyakov, G.V.Andrievsky, V.V.Klochkov, et al., *Zh. Akad. Med. Nauk Ukrainy.*, 1999

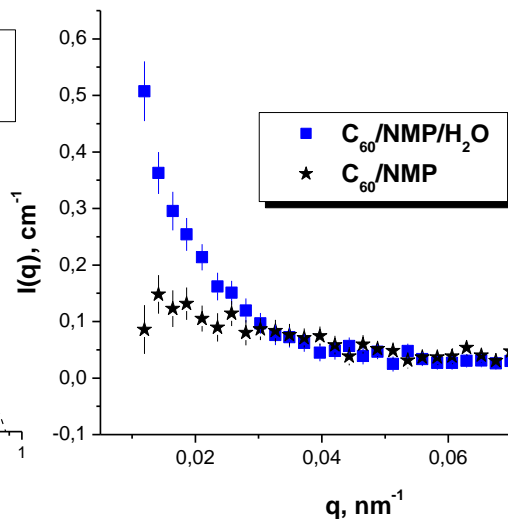
G.V.Andrievsky, M.V.Kosevich, O.M.Vovk, et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995

Кластеры в растворах C_{60} : МУРН

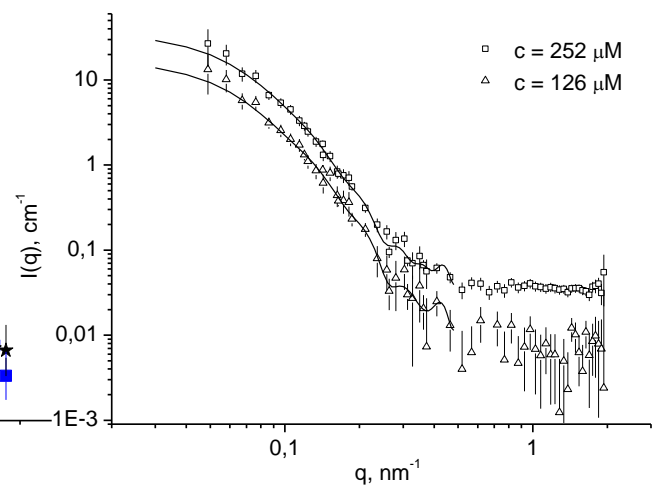
Слабополярный раствор (C_{60}/CS_2)



Раствор средней полярности (C_{60}/NMP)



Высокополярный (водный) раствор C_{60}



- **Характер образования, развития и реорганизации кластерного состояния в растворах зависит от полярности растворителя;**
- **Для решения практической задачи получения водных молекулярных растворов C_{60} важно теоретическое описание кинетики роста кластеров в растворах фуллерена!**

Кинетические уравнения для растворов C₆₀

$f(n,t)$ – эволюция функции распределения кластеров по размерам.

В предположении, что рост кластеров возможен только за счет присоединения или отщепления мономеров легко получить уравнения для эволюции f :

$$\begin{cases} \frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = w_{n-1,n}^+ f(n-1,t) + w_{n+1,n}^- f(n+1,t) - w_{n,n+1}^+ f(n,t) - w_{n,n-1}^- f(n,t), \\ \sum_{n=1}^{\infty} f(n,t) = c(t). \end{cases}$$

Из теории нуклеации: $\frac{w_+}{w_-} = \frac{\Delta G(n+1) - \Delta G(n)}{k_B T}$

Из модели доставки частиц к поверхности кластера и/или конкретной модели роста (DLA,RLA): $w_n = 4\pi R D c n^{1/3}$

Описанный подход привлекается для описания нуклеации, сегрегации и был использован для качественного описания кинетики роста кластеров C₆₀.

С помощью развитой теории возможно качественное согласование результатов с экспериментом.

Образование и рост кластеров



Введение: рост кластеров



Постановка задачи

Практическая задача: Управление распределением по размерам, другим свойствам частиц в системе на разных этапах эволюции.



Научная задача: Теоретическое описание и предсказание эволюции функции распределения кластеров по размерам (и др. свойствам) в заданной системе в зависимости от набора параметров – температуры, концентрации компонент (давления), и так далее.

Теоретические методы



Теория коагуляции
Смолуховского / Фукса

Молекулярная
динамика

Метод
функционала
плотности

Уравнения баланса и
динамики популяций

Метод
Монте Карло

Термодинамика,
неравновесная термодинамика

Кинетические уравнения

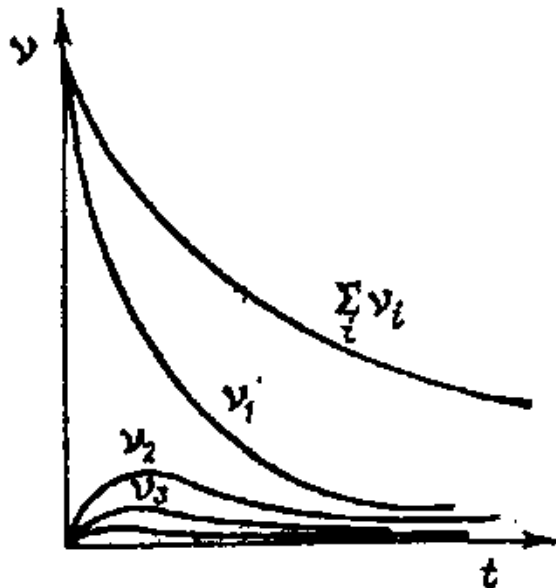
- **Теория быстрой коагуляции Смолуховского**
 - **Теория медленной коагуляции**
- **Уравнения баланса и динамики популяций**

Теория Смолуховского

Коагуляция (coagulatio – свертывание, сгущение), – объединение мелких частиц дисперсных систем в более крупные под влиянием сил сцепления. Коагуляция – физико-химический процесс слипания коллоидных частиц.

Скорость коагуляции $v = -\frac{dn}{dt}$, где n – число частиц в растворе.

Коагуляция может быть **быстрой** (все соударения приводят к слипанию частиц) или **медленной** (не все соударения приводят к слипанию).



Быстрая коагуляция рассмотрена М. Смолуховским в 1916 г.

В основе теории – рассмотрение потока частиц в монодисперсной системе по направлению к одной частице заданного радиуса. Любое соударение частиц (мономеров, димеров и так далее) друг с другом приводит к слипанию.

Для частиц любого (i -го) порядка теория дает выражение:

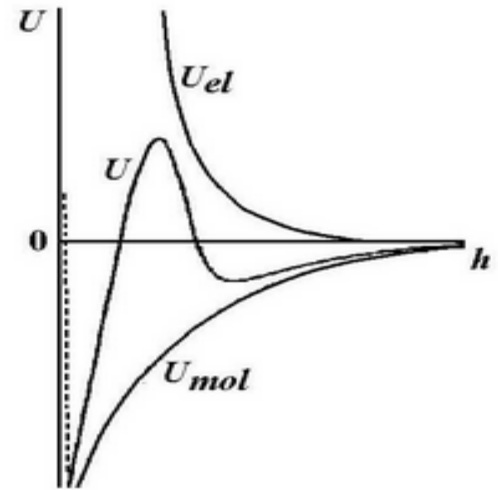
$$n_i = n_0 \frac{(t/\tau')^{i-1}}{(1+t/\tau')^{i+1}}, \text{ где } \tau' = \frac{6\eta}{8kTn_0} - \text{период коагуляции (время,}$$

за которое начальное число частиц уменьшается вдвое).

Все концентрации, кроме суммарной и мономеров, проходят через максимум.

Теория медленной коагуляции Фукса

Теория медленной коагуляции Н.А. Фукса (1934) учитывает взаимодействие частиц путем введение в кинетическое уравнение члена, характеризующего энергетический барьер.



В результате поток увеличивается или уменьшается в W раз по сравнению с потоком в отсутствии поля. Коэффициент замедления коагуляции или **фактор устойчивости**:

$$W \equiv \frac{v_{быст}}{v_{медл}} \approx \frac{1}{2\chi a} e^{U/kT}$$

Коагуляция резко замедляется с ростом высоты энергетического барьера, а также с увеличением толщины диффузного слоя (торможение на «дальних подступах») и с уменьшением радиуса частицы.

Баланс и динамика популяций (РВЕ)

Population balance equations (PBE) – система интегро-дифференциальных уравнений, которые определяют развитие популяций (концентраций) различных объектов во времени. Популяции характеризуют распределение числа единиц (частиц) по различным свойствам (размер частиц).

N_i , $n(v)$ – функция распределения частиц.

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ji-j} \beta_{ji-j} N_j N_{i-j} - \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \beta_{ij} N_i N_j - S_i N_i + \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij} S_j N_j + \dots$$

Динамика числа частиц заданного размера

Слипание частиц

Распад частиц

Распределение распада частиц

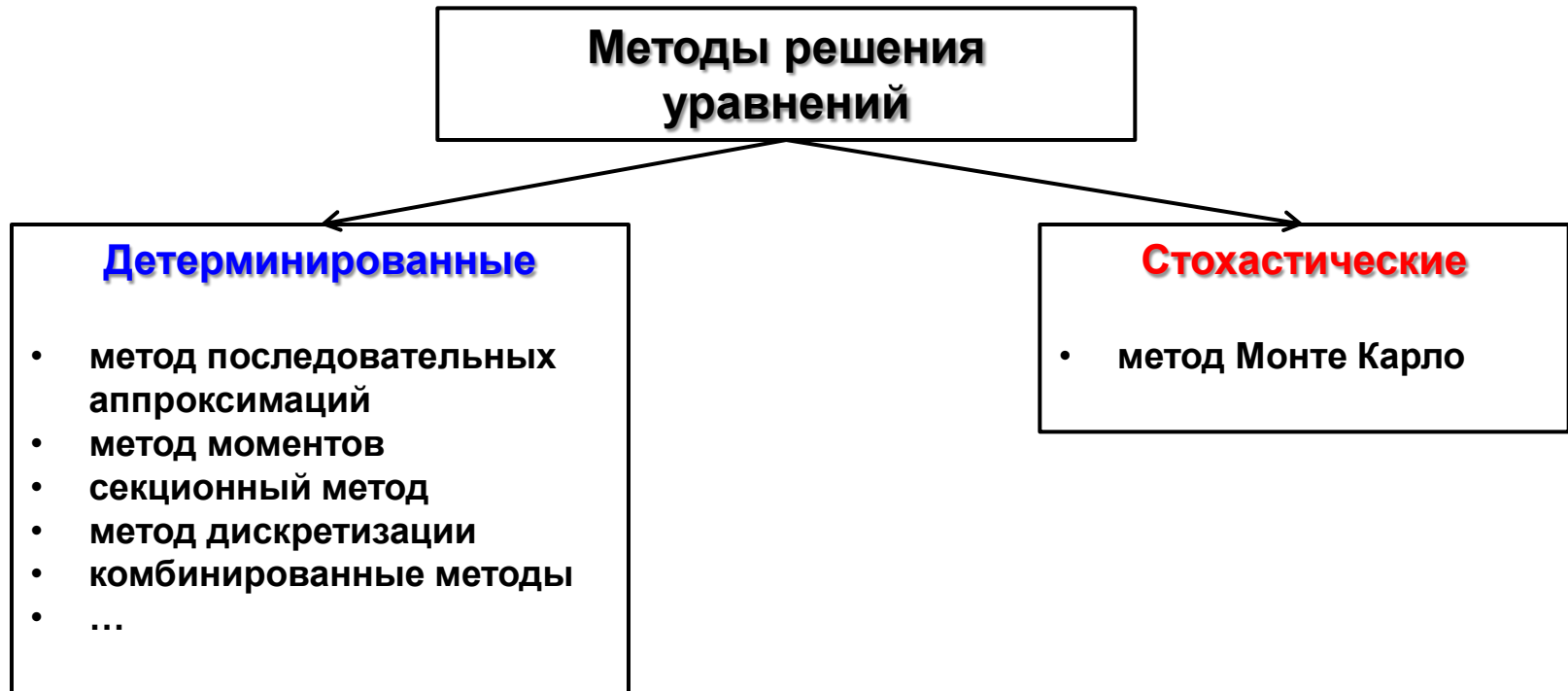
$$\frac{\partial n(v)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-u, u) n(v-u) n(u) du - \int_0^\infty \beta(v, u) n(v) n(u) du - S(v) n(v) + \int_0^v \Gamma(v|u) S(u) n(u) du + \dots$$

α – вероятность соударения частиц; β – вероятность слипания частиц;
 S – вероятность распада частицы; Γ – распределение распада частиц.

Баланс и динамика популяций (РВЕ)

В уравнениях можно учитывать процессы:

- Рождение частиц
- Слипание частиц
- Нуклеация
- Реструктуризация частиц
- Уничтожение частиц
- Распад частиц
- Поверхностные явления
- ...



Баланс и динамика популяций (РВЕ)

“A new population balance model for crystal size distributions: reversible, size-dependent growth and dissolution” // B.J. McCoy, ..., *J Col Int Sci*, 2001

$$\begin{aligned} \partial c(x)/\partial t = & -k_g(x)c(x) \int_0^\infty m(x') dx' + \int_0^x k_g(x-x')c \\ & \times (x-x')m(x') dx' - k_d(x)c(x) + \int_x^\infty k_d(x')c(x') \\ & \times \delta(x-(x'-x_m)) dx' + I\delta(x-x^*) + (c_{in} - c)/\tau_r \end{aligned}$$

рост

нуклеация

распад

растворение

$$\begin{aligned} \partial m(x)/\partial t = & -m(x) \int_0^\infty k_g(x')c(x') dx' + \int_x^\infty k_d(x')c(x') \\ & \times \delta(x-x_m) dx' - I\delta(x-x^*)x^*/x_m \\ & + (m_{in} - m)/\tau_r. \end{aligned}$$

$$c^{(n)}(t) = \int_0^\infty c(x, t)x^n dx.$$

$$\begin{aligned} dc^{(n)}/dt = & \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} x_m^j c^{(\lambda+n-j)} (\gamma m + \kappa (-1)^j) \\ & - (\gamma m + \kappa) c^{(\lambda+n)} + Ix^{*n} + (c_{in}^{(n)} - c^{(n)})/\tau_r \end{aligned}$$

- Составлены уравнения для образования зародышей и роста кристаллов в растворах;
- Уравнения написаны в общем виде, в работе рассматриваются частные случаи;
- Рассматривается не эволюция CSD а эволюция моментов CSD;
- Показано, что для частных случаев, первые три момента достаточны для описания полной эволюции.

[3.5]

$$dc^{(0)}/dt = I + (c_{in}^{(0)} - c^{(0)})/\tau_r \quad [3.5]$$

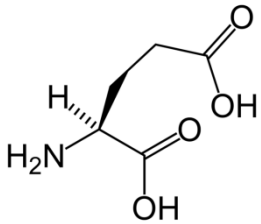
$$dc^{(1)}/dt = x_m c^{(\lambda)} (\gamma m - \kappa) + Ix^* + (c_{in}^{(1)} - c^{(1)})/\tau_r \quad [3.6]$$

$$\begin{aligned} dc^{(2)}/dt = & 2x_m c^{(\lambda+1)} (\gamma m - \kappa) + x_m^2 c^{(\lambda)} (\gamma m + \kappa) + Ix^{*2} \\ & + (c_{in}^{(2)} - c^{(2)})/\tau_r. \end{aligned} \quad [3.7]$$

$$dm/dt = -c^{(\lambda)} (\gamma m - \kappa) + (m_{in} - m)/\tau_r - Ix^*/x_m.$$

Баланс и динамика популяций (РВЕ)

“Multi-dimensional population balance modeling of the growth of rod-like L-glumatic acid crystals using growth rates estimated from in-process imaging” // C.Y. Ma, X.Z. Wang, K.J. Roberts, Advanced Powder Technol., V. 18(6), pp. 707-723, 2007



$$\frac{1}{V_T(t)} \frac{\partial}{\partial t} [\psi(L, W, t) V_T(t)] + \frac{\partial}{\partial L} [G_L(L, t) \psi(L, W, t)] + \frac{\partial}{\partial W} [G_W(W, t) \psi(L, W, t)] = 0$$

$\psi(L, W, t)$ – функция распределения по размерам;
 $G_L(L, t)$ – скорость роста в заданном направлении;
 $G_W(W, t)$ – скорость роста в заданном направлении;

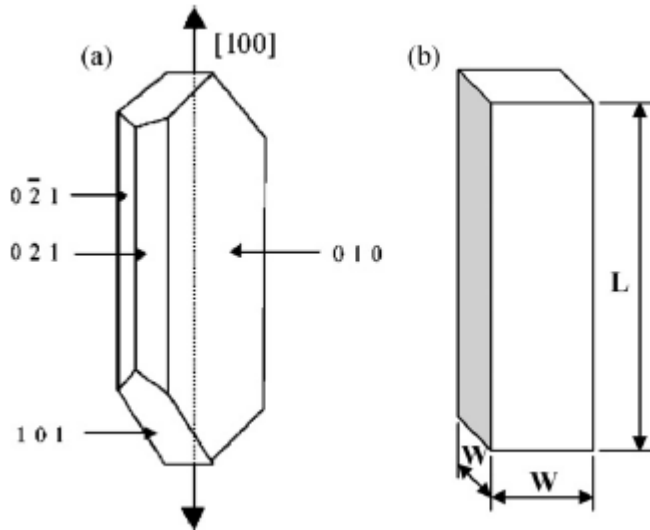
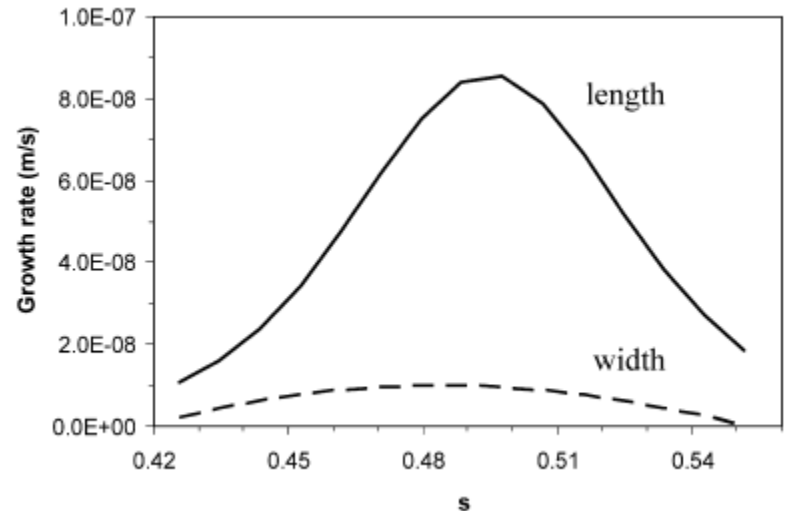


Схема роста кристалла по двум направлениям



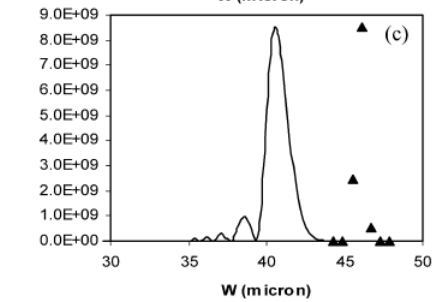
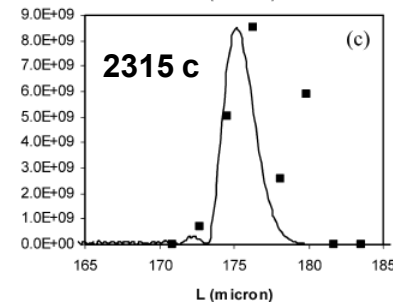
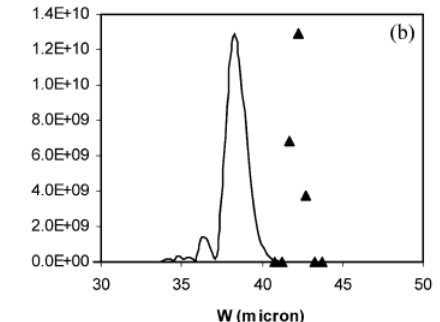
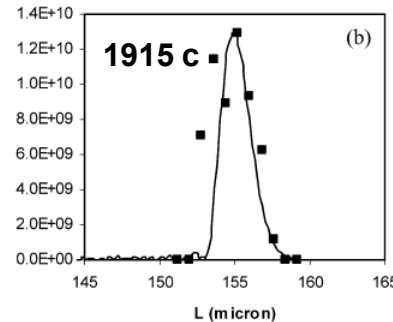
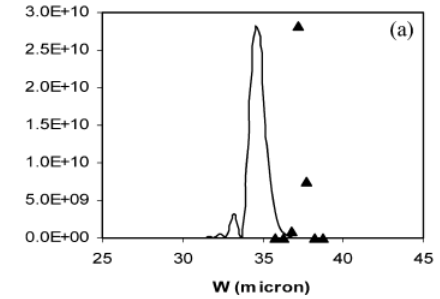
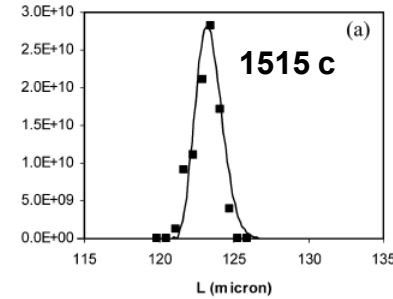
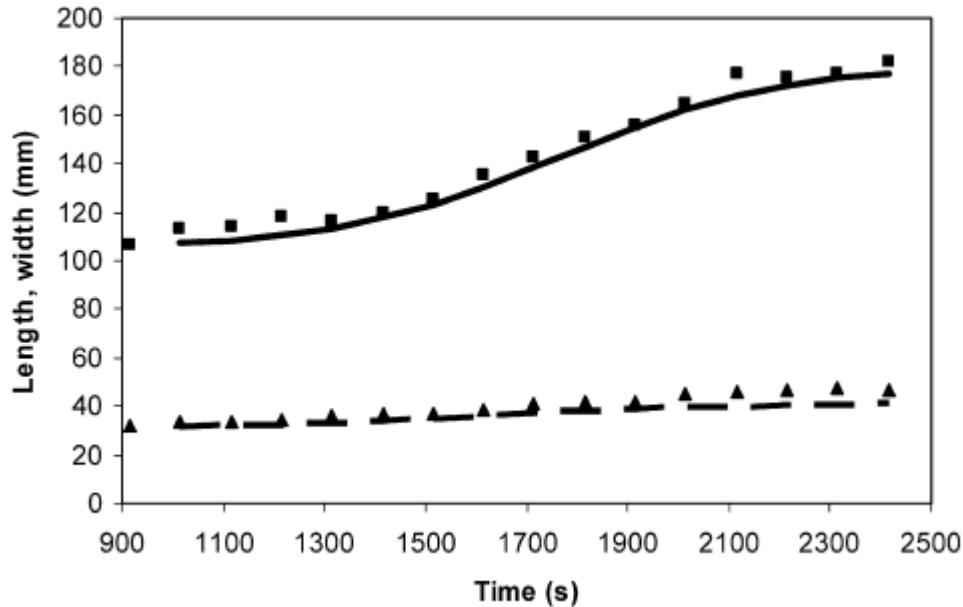
Скорости роста из эксперимента

$$G_L = 3.44 \cdot 10^{-7} \frac{\exp\left(\frac{\sigma - 0.49}{0.02}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{\sigma - 0.49}{0.02}\right)\right]^2}; \quad G_W = (-0.51 + 2.15\sigma - 2.22\sigma^2) \cdot 10^{-6}$$

Баланс и динамика популяций (РВЕ)

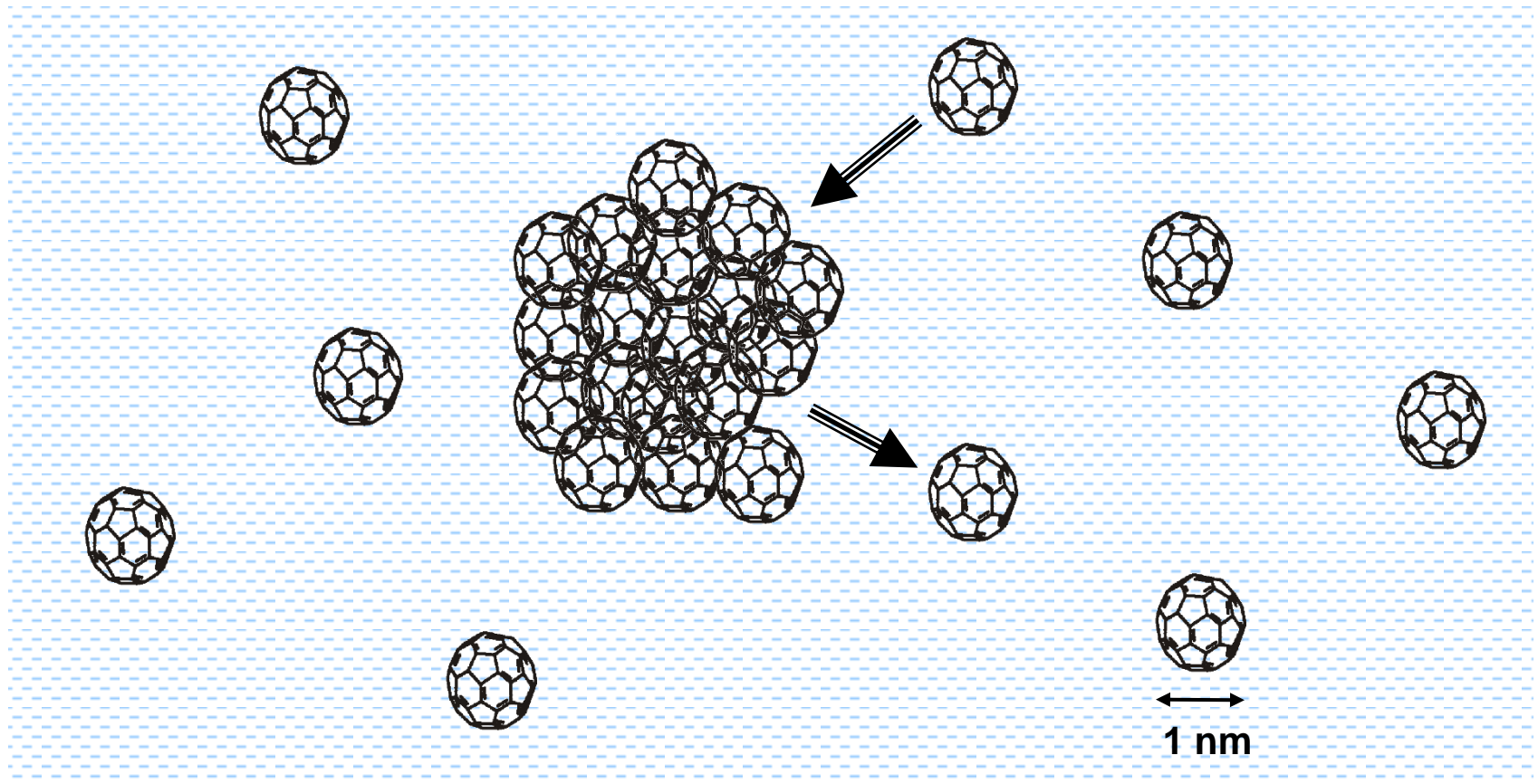
“Multi-dimensional population balance modeling of the growth of rod-like L-glumatic acid crystals using growth rates estimated from in-process imaging” // C.Y. Ma, X.Z. Wang, K.J. Roberts, Advanced Powder Technol., V. 18(6), pp. 707-723, 2007

Средняя длина и ширина кристаллов LGA



- Продемонстрировано успешное применение двумерных РВЕ для описания роста анизотропных кристаллов;
- Достигнуто хорошее согласование по длине кристаллов;
- Расхождение обусловлено сложностью измерения ширины и спецификой экспериментальной методики;

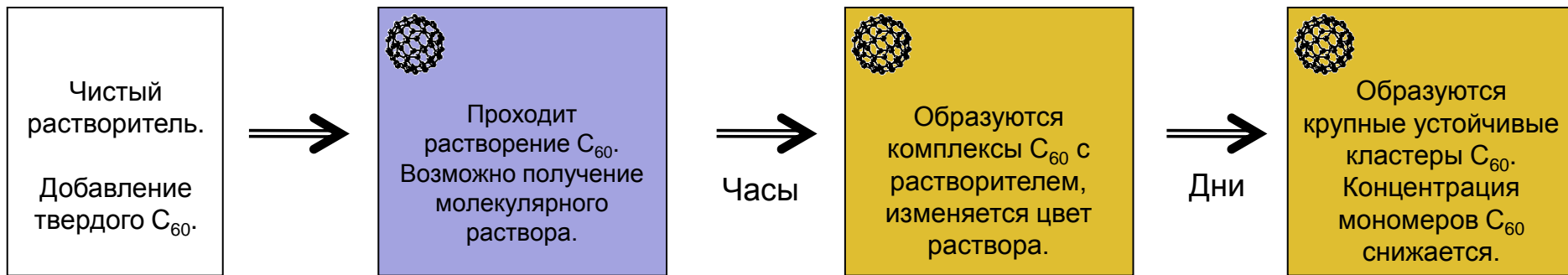
Агрегация в растворах фуллерена C_{60}



- Кластеры в растворе имеют форму, близкую к сферической и представляют собой плотноупакованные частицы
- Изменение размера кластера может протекать только путем добавления в его состав или удаления из кластера одной частицы (мономера)

Модели ограниченного роста: ограничение по t

Кластерообразование в растворе фуллерена в среднеполярном растворителе рассматривается как двухступенчатый процесс: образование комплексов с растворителем и рост кластеров.



$$\begin{cases} \frac{dA(t')}{dt'} = k(c_{sat} - A(t')) - k' A(t'), \\ \frac{\partial f(1, t')}{\partial t'} = w_{2,1}^- f(2, t') - w_{1,2}^+ f(1, t') + k' A(t'), \\ \frac{\partial f(n, t')}{\partial t'} = w_{n-1, n}^+ f(n-1, t') + w_{n+1, n}^- f(n+1, t') - \\ - w_{n, n+1}^+ f(n, t') - w_{n, n-1}^- f(n, t'), \\ f(n, 0) = 0, \forall n, \\ \sum_{n=1}^{\infty} n f(n, t') = c(t'). \end{cases}$$

Параметры уравнений:

$A(t)$ – концентрация “свободных” мономеров;

c_{sat} – концентрация насыщения;

$f(n, t)$ – функция распределения кластеров по размерам;

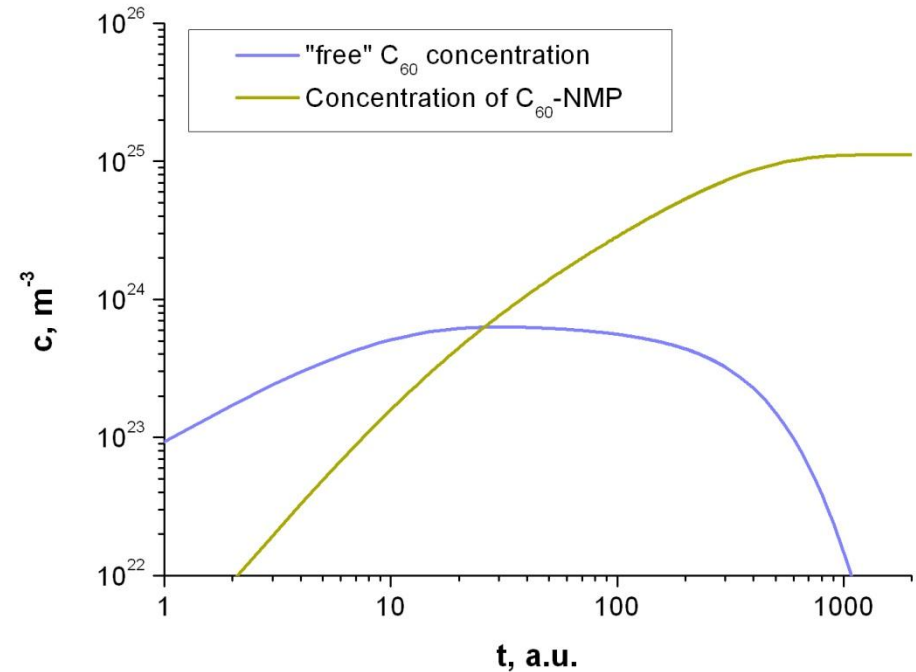
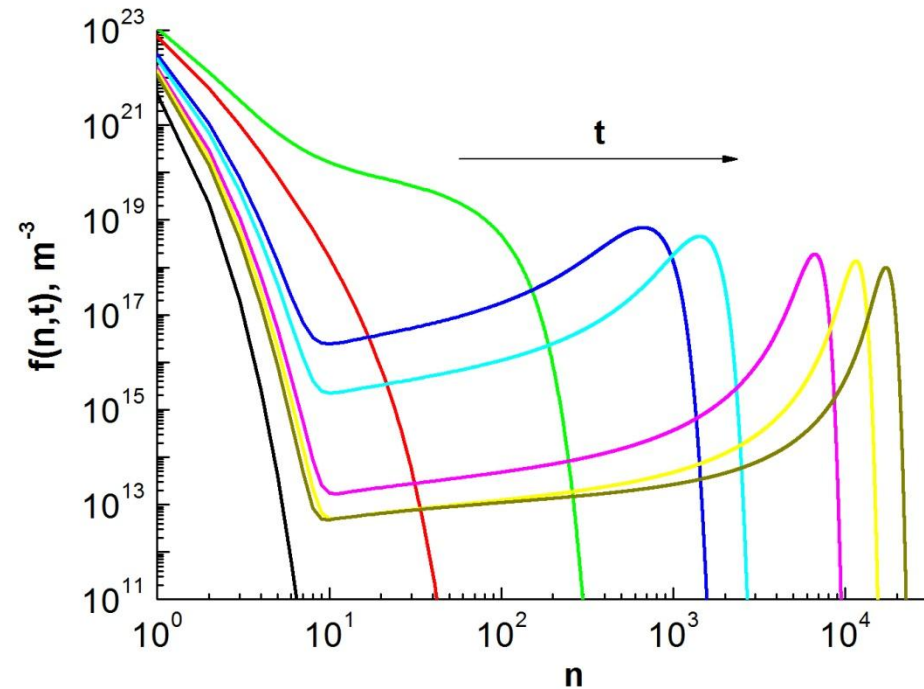
k, k' – кинетические коэффициенты растворения и комплексообразования.

k экспоненциально уменьшается, отражая образование комплексов с твердой фазой C_{60} .

Значения параметров модели определяются из эксперимента. При различных соотношениях параметров возможны различные режимы кластерообразования.

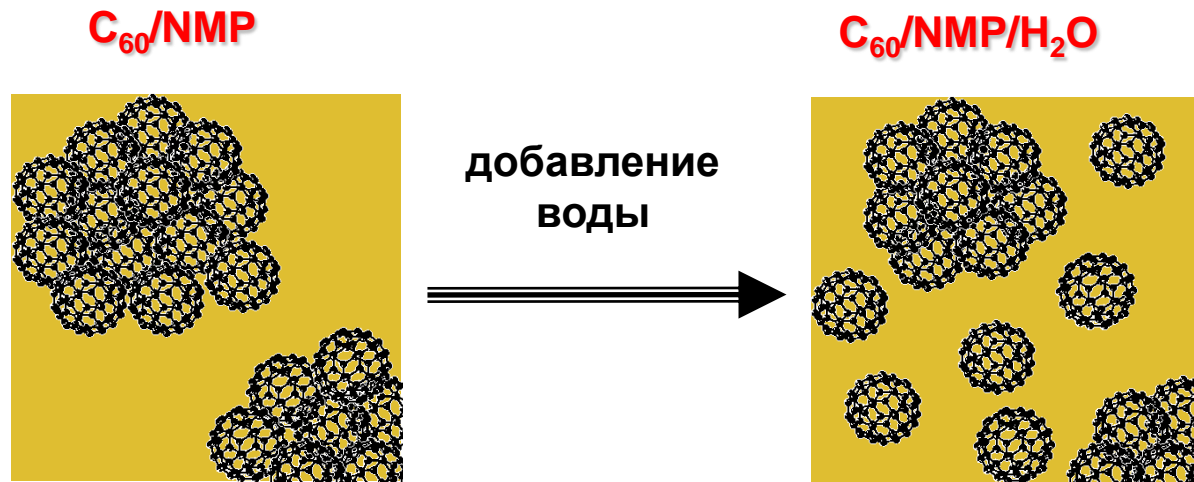
Модели ограниченного роста: ограничение по t

Образование новых связей между молекулами C_{60} и молекулами растворителя влияет на кинетику процессов образования и роста кластеров, в конечном итоге останавливая их рост.



Качественно описан рост кластеров в слабополярных растворах фуллерена и в растворах C_{60} /NMP с учетом образования комплексов с переносом заряда и их влияния на агрегацию.

Механизм реорганизации

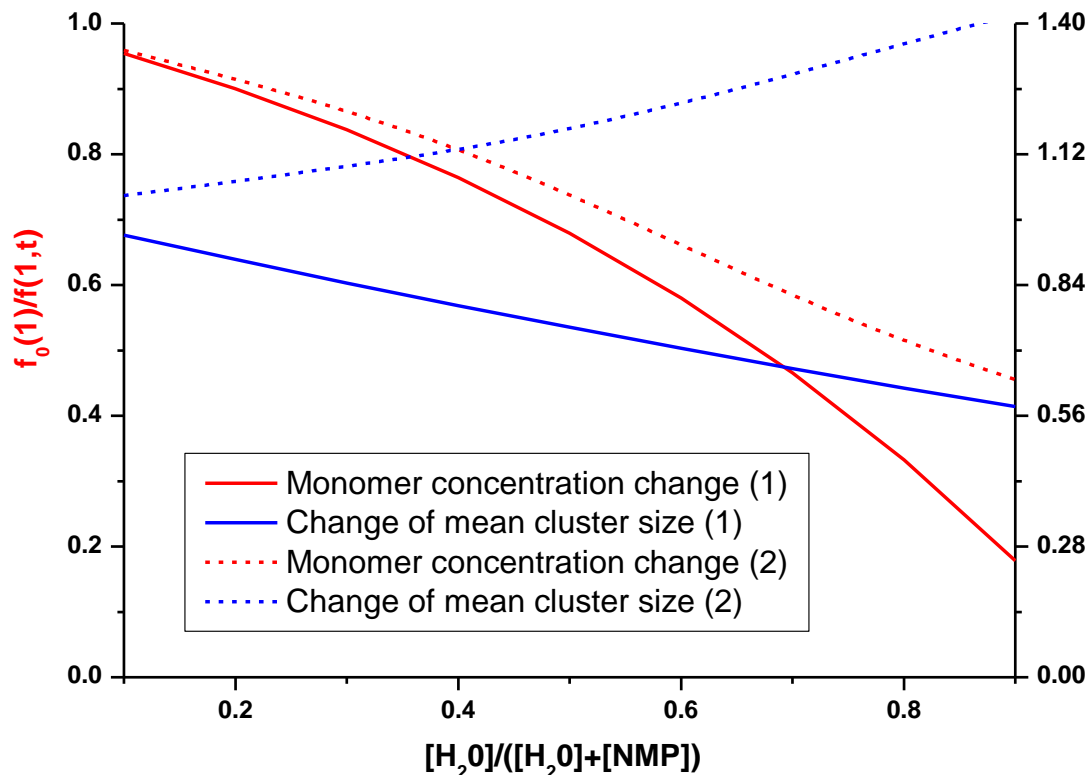


With the help of SANS, UV-Vis, DLS and mass-spectrometry data.

**As the result of water addition we observe decomposition of huge C₆₀ clusters (~500 нм).
The effect takes place via monomer detachment.**

The new solution consists of clusters of size 10-100 нм.

Модель реорганизации при добавлении воды



Разбавление описывалось в рамках модели ограниченного роста для двух случаев:

1. изменялась только концентрация частиц $f(n,t)$;
2. изменялись также параметры раствора (c_{eq} , др. термодинамические параметры);

Если в момент времени T происходит разбавление системы, то:

$$\begin{cases} \Delta\mu \rightarrow \Delta\mu_1\theta(t-T) + \Delta\mu_2\theta(T-t); \\ \sigma \rightarrow \sigma_1\theta(t-T) + \sigma_2\theta(T-t); \\ c_{eq} \rightarrow \dots \\ \dots \end{cases}$$

Распад крупных кластеров C_{60} в растворе не может быть описан в рамках изменения параметров системы после разбавления.

Необходимы дополнительные предположения.

Дискуссия: РВЕ

- Уравнения баланса и динамики популяций предназначены для описания кинетики агрегации частиц произвольных размеров, свойств, с учетом различных эффектов в системе;
- Не феноменологический подход к решению уравнений как правило не позволяет точно описывать наблюдаемый рост кластеров;
- В настоящее время уравнения эффективно используются для предсказания функций распределений кластеров только в случае детального экспериментального исследования конкретной системы;

Компьютерное моделирование

- **Моделирование методом Монте-Карло**
 - **Молекулярная динамика**

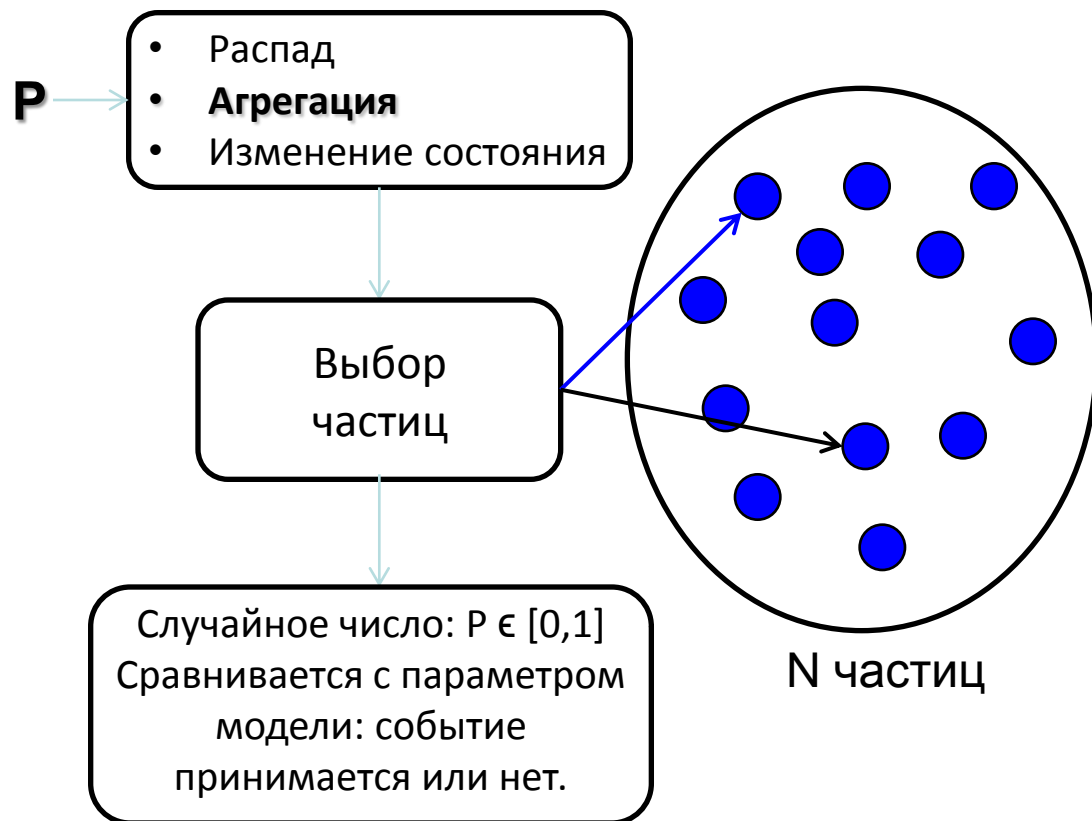
Метод Монте-Карло (МС)

Метод Монте-Карло (ММК) – общее название группы численных методов, основанных на получении большого числа реализаций стохастического процесса, который формируется таким образом, чтобы его вероятностные характеристики совпадали с аналогичными величинами решаемой задачи.

Метод предназначен для статистического решения дифференциальных уравнений, в случаях, когда поиск решений детерминированными численными методами будет слишком долгим.

Марковские процессы, классический алгоритм Метрополиса – энергия системы как критерий принятия/отказа от шага МК.

Выбирая начальные значения набора величин (параметры частиц, их число) каждый шаг выполняется эволюция выбирая «события» кидая кубик по заданной функции вероятности (распад, слипание частиц – все это вероятностные события) а потом определяются остальные зависимые величины детерминированным образом. Повторяя такие эксперименты много раз получается общее представление о процессе.



Метод Монте-Карло (МС)

Метод Монте-Карло (ММК) – общее название группы численных методов, основанных на получении большого числа реализаций стохастического процесса, который формируется таким образом, чтобы его вероятностные характеристики совпадали с аналогичными величинами решаемой задачи.

Метод предназначен для статистического решения дифференциальных уравнений, в случаях, когда поиск решений детерминированными численными методами будет слишком долгим.

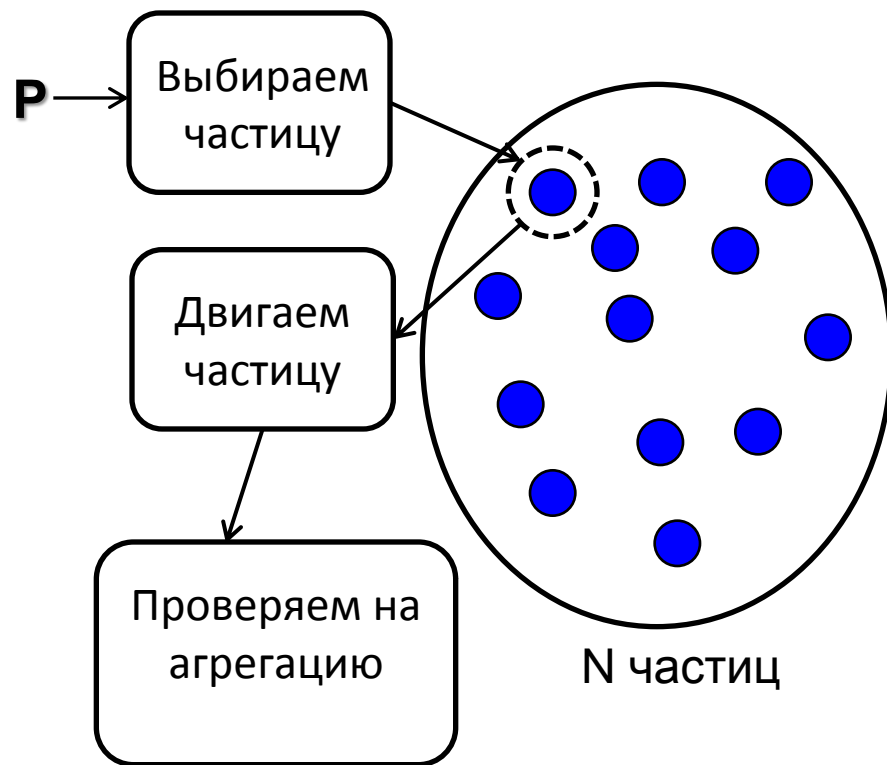
Марковские процессы, классический алгоритм Метрополиса – энергия системы как критерий принятия/отказа от шага МК.

Частица находится в каком-то начальном состоянии, ее смещение производится случайным образом в пределах максимального выбранного радиуса. После этого принимается решение – принять или отвергнуть выбранное смещение на основании подсчета изменения потенциальной энергии системы:

$$\delta V_{n,m} = V_n - V_m = \left(\sum_{j=1}^N V(r_{i,j}^n) - \sum_{j=1}^N V(r_{i,j}^m) \right)$$

Если $\delta V_{n,m} \geq 0$, то смещение пошло в энергетически выгодном направлении и принимается. Если нет, то смещение невыгодно энергетически и принимается с вероятностью:

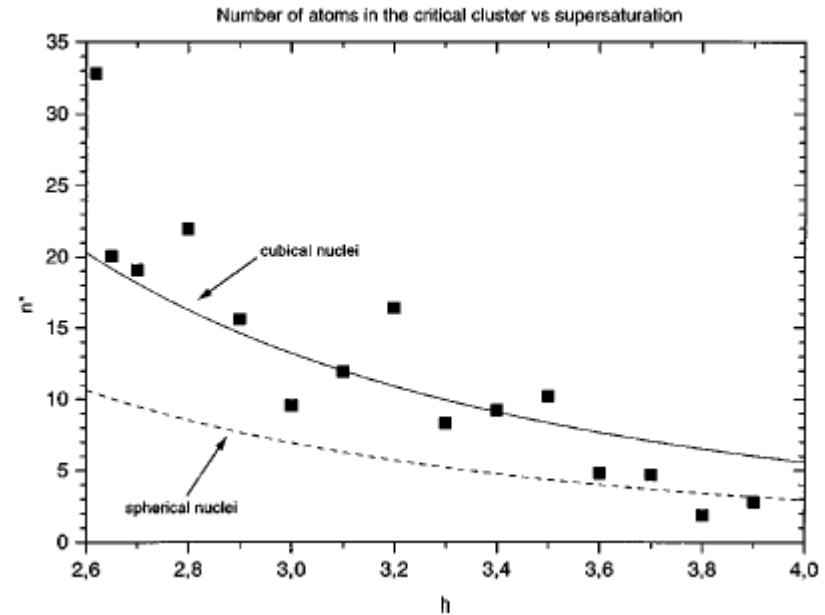
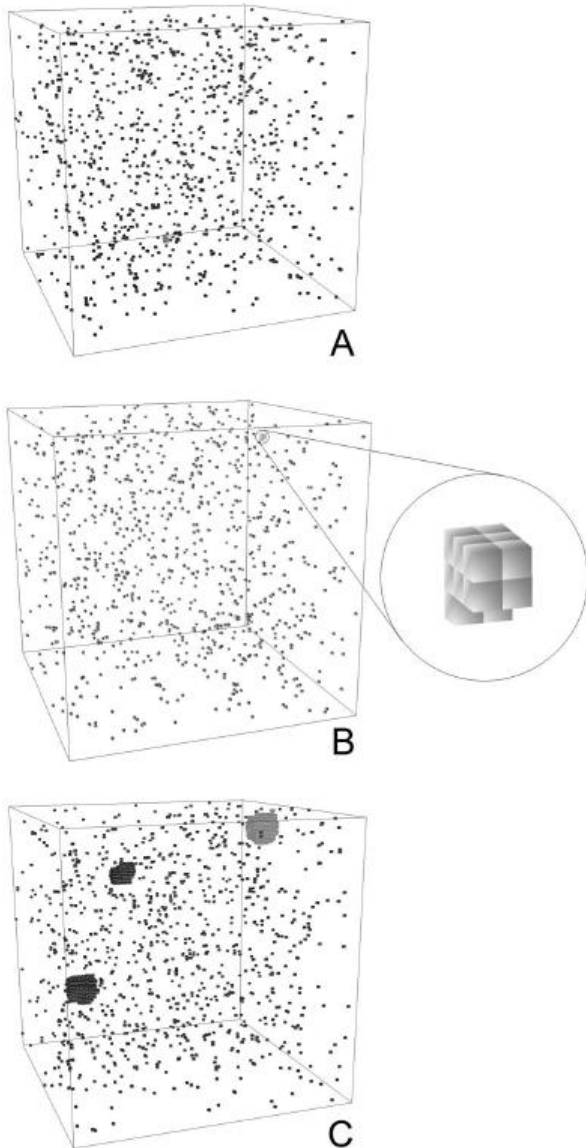
$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{\exp(-\beta V_m) \exp(-\beta \delta V_{n,m})}{\exp(-\beta V_m)} = \exp(-\beta \delta V_{n,m})$$



Нуклеация методом Монте Карло

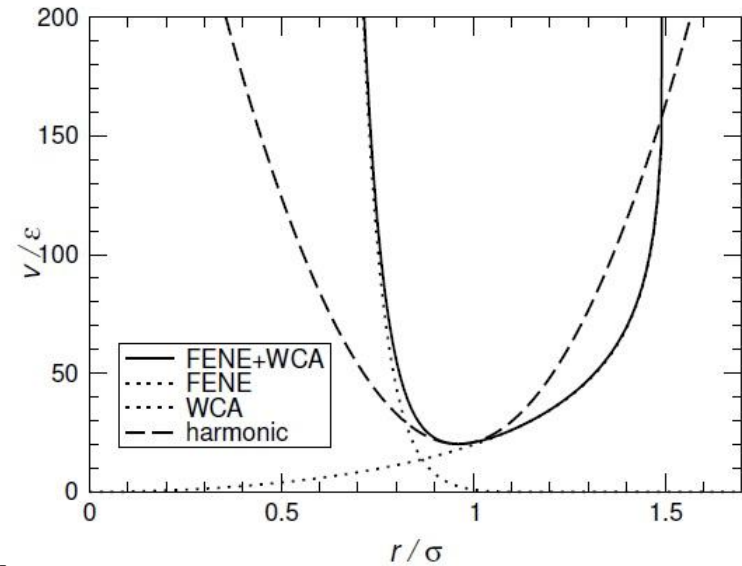
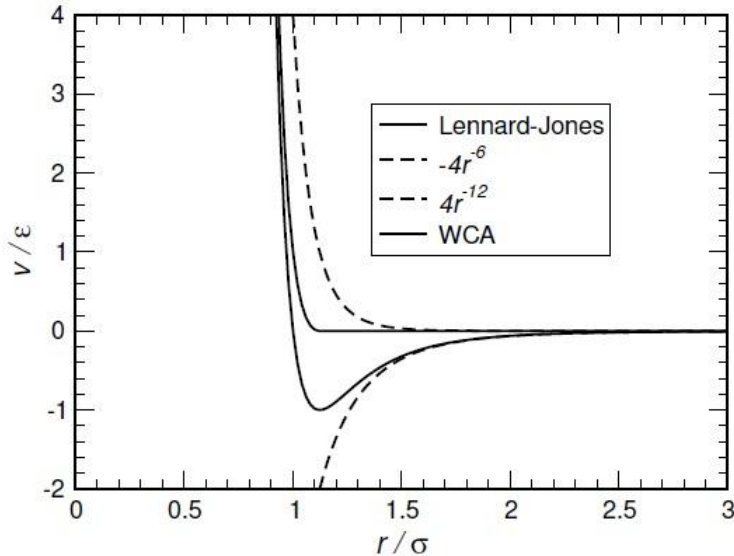
“Confirmation of CNT by MC simulations in the 3D Ising model at low temperature” // S.Wonczak, ..., *J. Chem. Phys.* 2000

$$E = -J_s \sum_{\langle ik \rangle} s_i s_k - B \sum_I s_I$$



- Пересыщение в терминах магнитного поля
- Результаты сопоставляются с классической нуклеацией

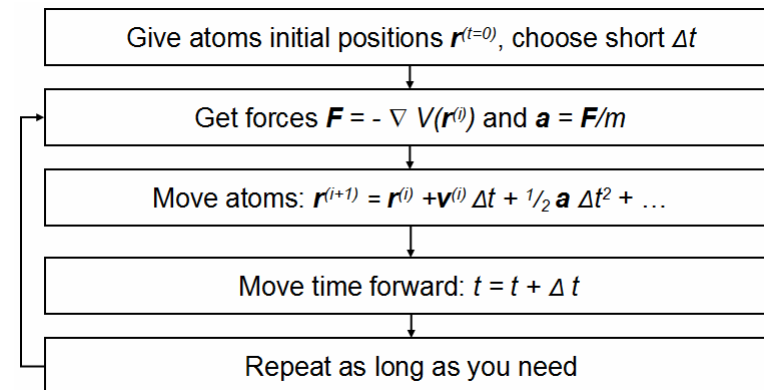
Молекулярная динамика (MD)



$$m_i \ddot{r}_i = f_i = -\frac{\partial}{\partial r_i} U$$

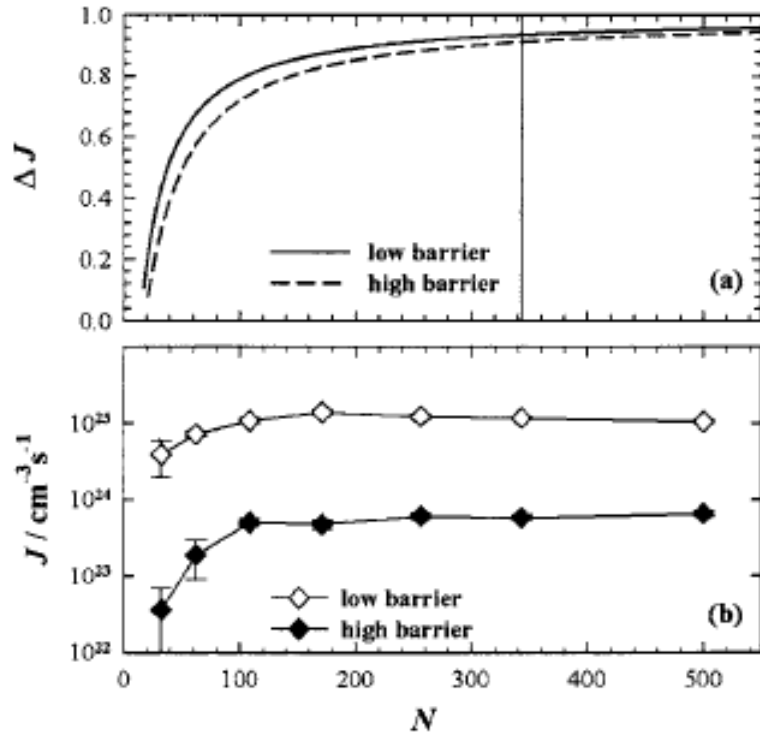
Молекулярная динамика – компьютерное моделирование физического движения атомов и молекул. Атомам и молекулам «позволяют» взаимодействовать какой-то период времени, чтобы определить их движение. В распространённом случае траектории молекул и атомов определяются путем численного решения уравнений движения Ньютона для системы взаимодействующих частиц, где силы между частицами и потенциальная энергия определяются силовыми полями.

По результатам расчетов МД можно определять термодинамические переменные системы, основываясь на эргодической гипотезе: среднее по ансамблю есть среднее по времени.

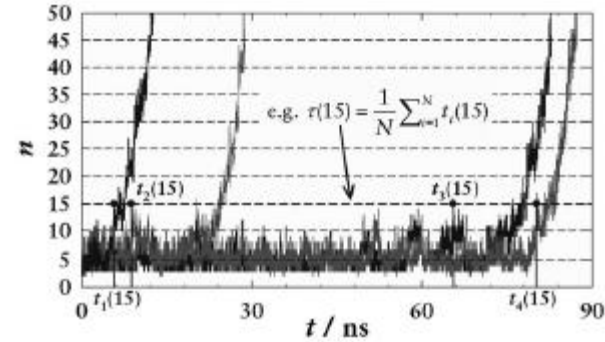


Молекулярная динамика

J. Wedekind, D. Reguera, R. Strey: "Finite-size effects in simulations of nucleation" // *J. Chem. Phys.*, V. 125, p. 214505/7, 2006;
 "New method to analyze simulations of activated processes" // *J. Chem. Phys.*, V. 124, p. 134103/7, 2007

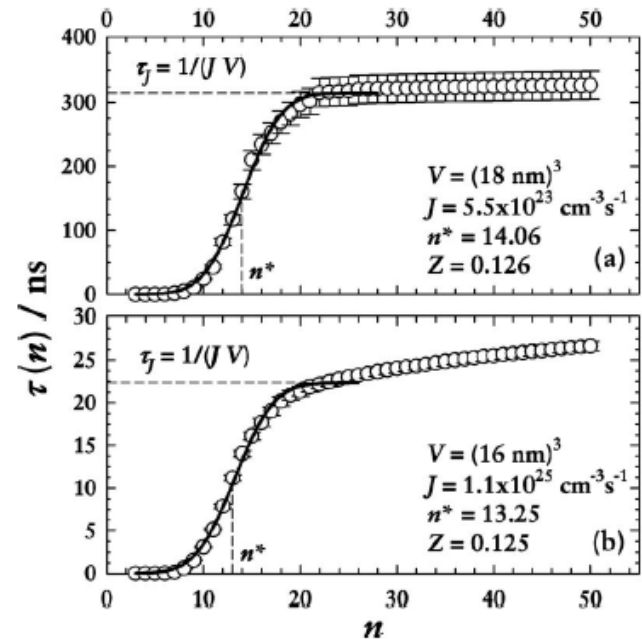


Оценка минимального необходимого числа частиц для моделирования исследуемого процесса



Исследуемые процессы носят как правило случайный характер

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_0 e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} (P(x,t) e^{\beta U(x)}) \right)$$

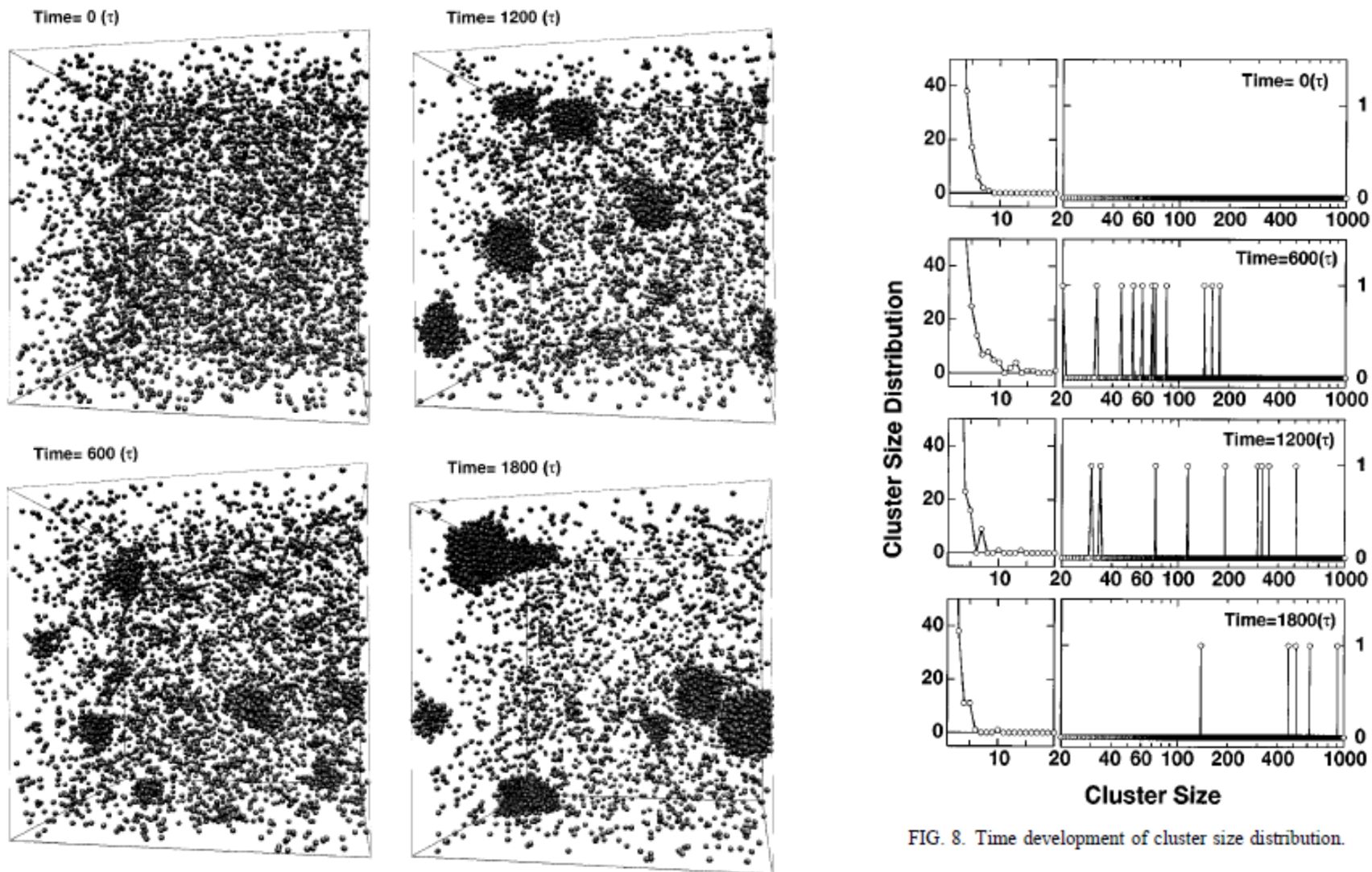


- **Кинетические процессы, описываемые указанным уравнением можно эффективно моделировать методом молекулярной динамики;**
- **Определяемые параметры из кинетики, сравниваются со значениями, определенными из термодинамически**

Нуклеация методом МД

“MD of homogeneous nucleation in the vapor phase. I. LJ Fluid” // K. Yasuoka, ..., *J. Chem Phys* 1998

5000 Lennard-Jones particles with supersaturation 6.8

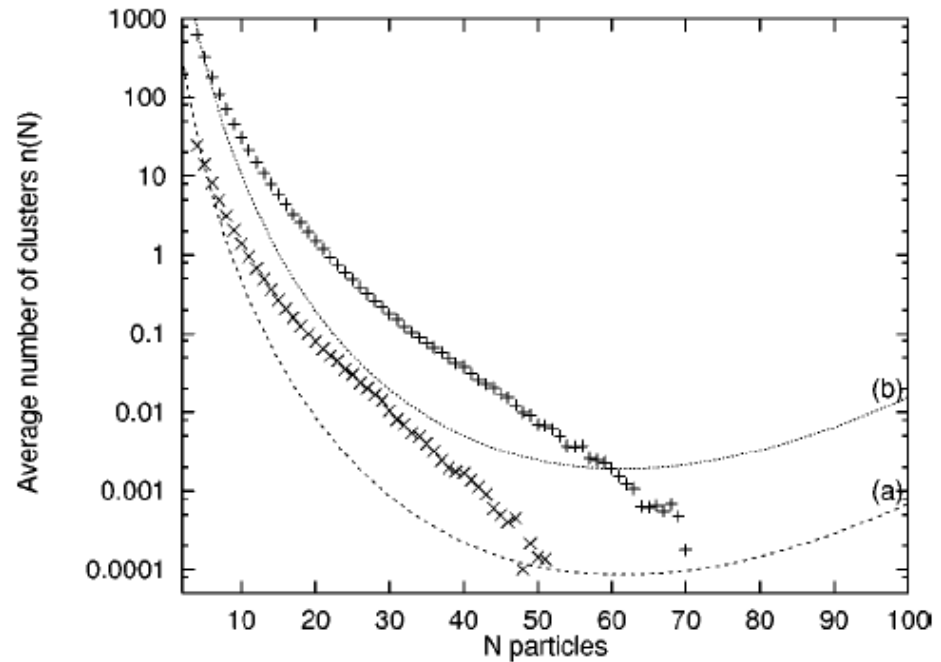
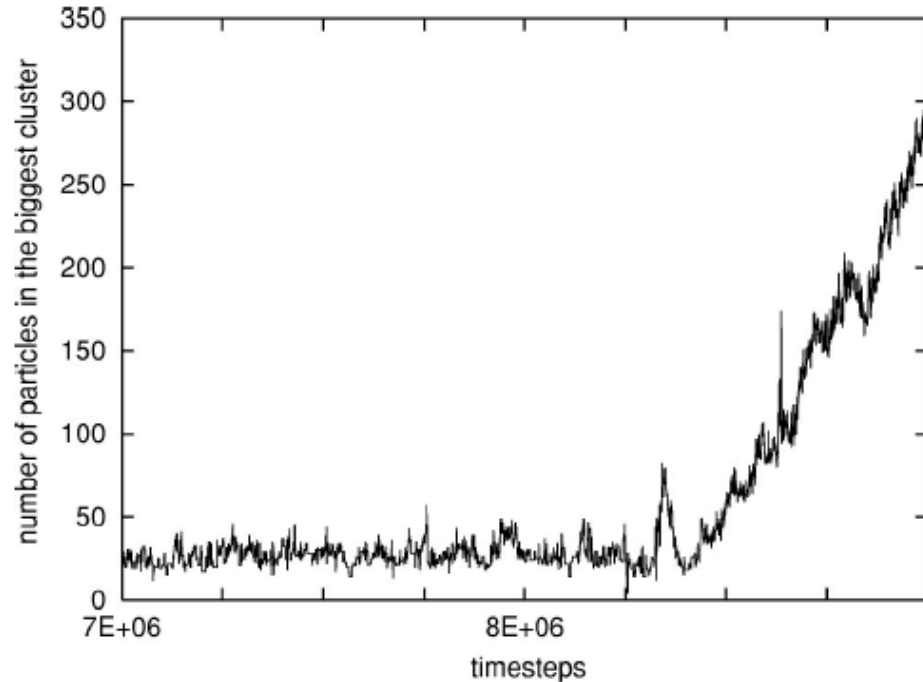


Нуклеация методом МД

“Molecular-dynamics simulation of homogeneous nucleation in the vapor phase” // S.Toxvaerd, ..., *J. Chem Phys*

2001

40000 Lennard-Jones particles with supersaturation 2.17



Подтверждается принцип случайного возникновения зародышей и механизма их роста, описываемого теорией нуклеации;

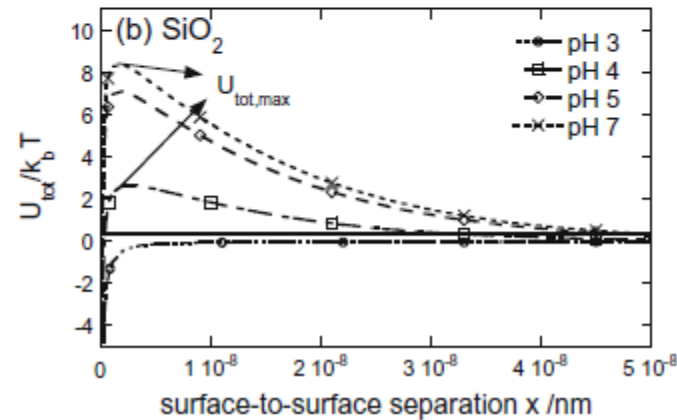
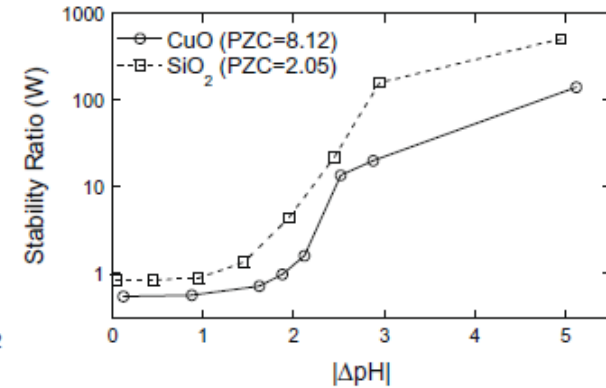
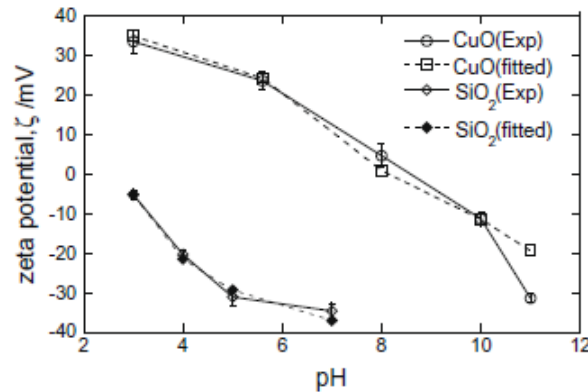
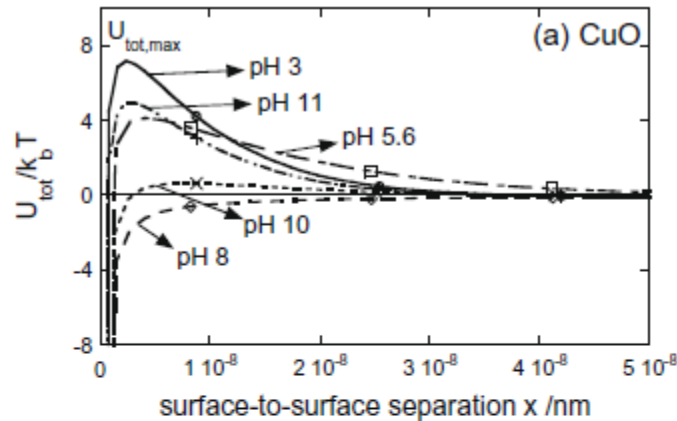
Дискуссия: Компьютерное моделирование

- Моделирование методом МД и МК может быть использовано для определения кинетических параметров агрегирующих систем;
- В настоящее время результаты моделирования необходимо сравнивать с данными экспериментов;
- Моделирование стохастических, маловероятных процессов ограничено вычислительной мощностью;

Примеры комплексного подхода к описанию агрегации частиц

Агрегация методом Монте Карло

“Three-dimensional off-lattice Monte Carlo simulations on a direct relation between experimental process parameters and fractal dimension of colloidal aggregates” // S.Kim, ..., *J. Colloid Int. Sci.* 2010



- В зависимости от вероятности слипания P возможны различные режимы роста, с разной плотностью агрегатов. Для $P \rightarrow 1$ реализуется DLCA режим, для $P \rightarrow 0$ – RLCA режим;
- Как правило, значение P является параметром моделирования;
- В работе на основе теории ДЛФО получено выражение для потенциала взаимодействия частиц, в зависимости от pH и других параметров раствора.

$$W = 2r \int_0^{\infty} \frac{\exp\left[\frac{U_{tot}(x)}{k_B T}\right]}{(x + 2r)^2} dx = \frac{1}{P_{ij}}$$

Агрегация методом Монте Карло

“Three-dimensional off-lattice Monte Carlo simulations on a direct relation between experimental process parameters and fractal dimension of colloidal aggregates” // S.Kim, ..., *J. Colloid Int. Sci.* 2010

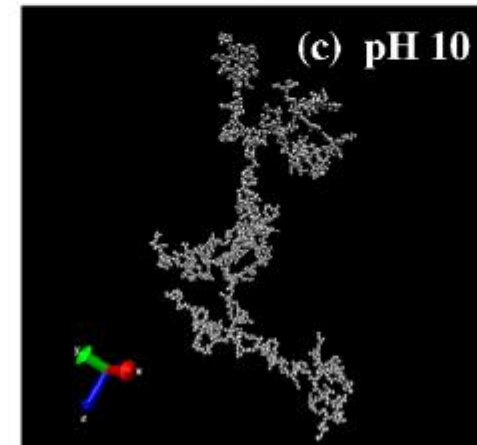
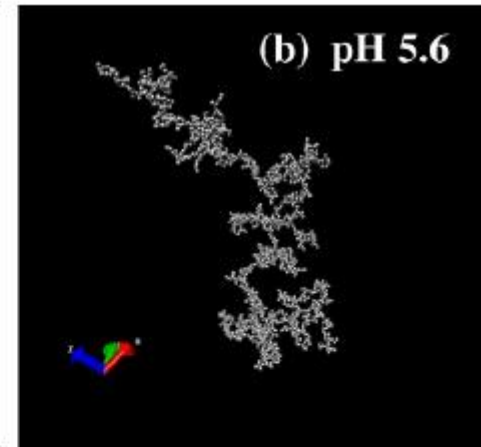
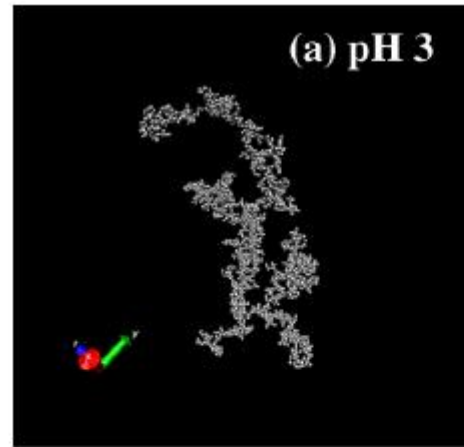
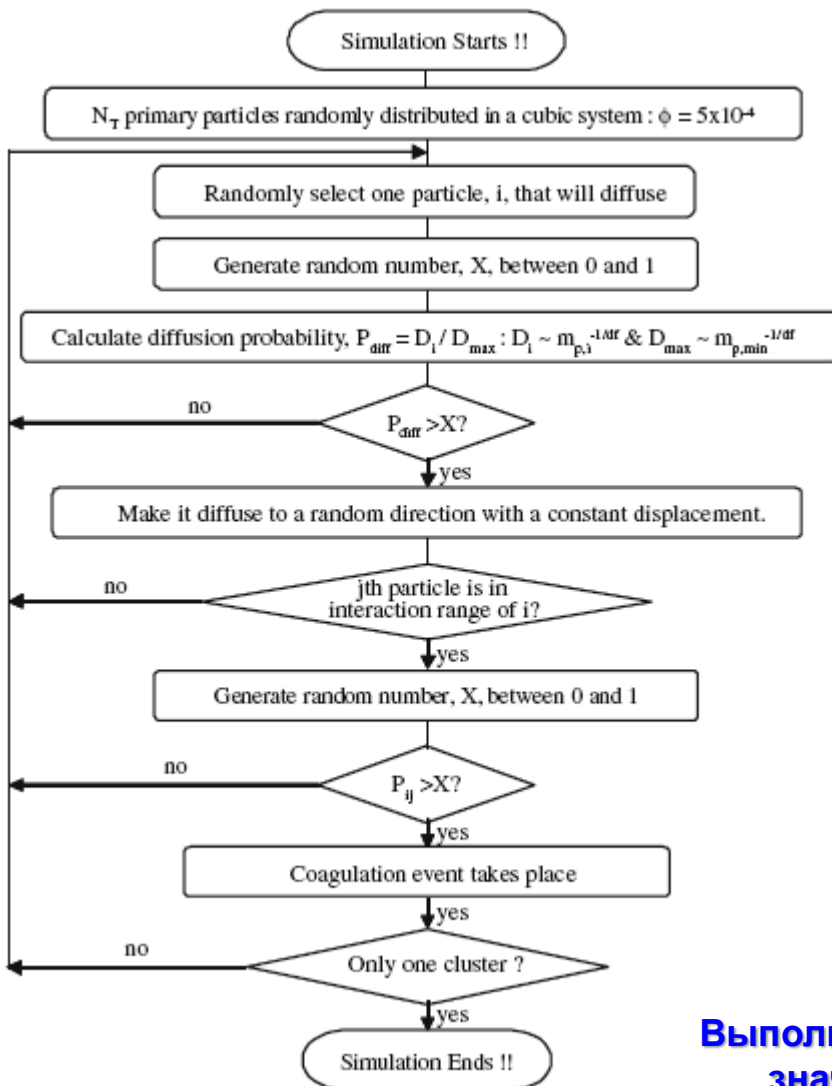


Fig. 7. Snapshots of CuO aggregates in water at various pHs.

Выполняя моделирование методом Монте Карло для разных значений pH раствора получены оценки фрактальной размерности кластеров.

Агрегация методом Монте Карло

“Three-dimensional off-lattice Monte Carlo simulations on a direct relation between experimental process parameters and fractal dimension of colloidal aggregates” // S.Kim, ..., *J. Colloid Int. Sci.* 2010

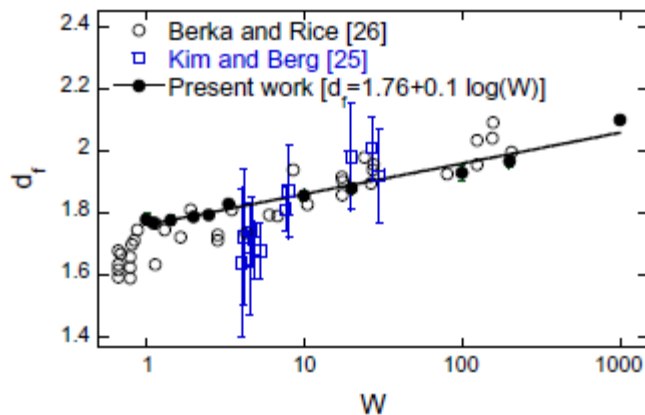
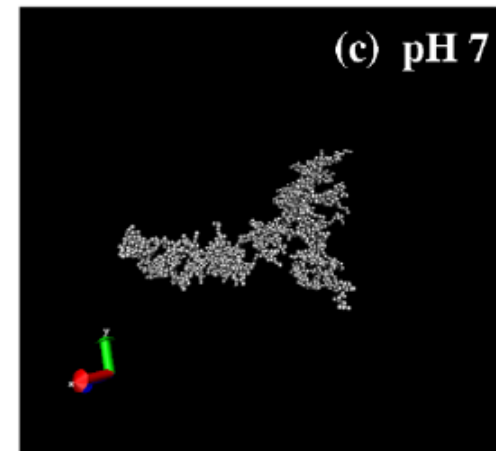
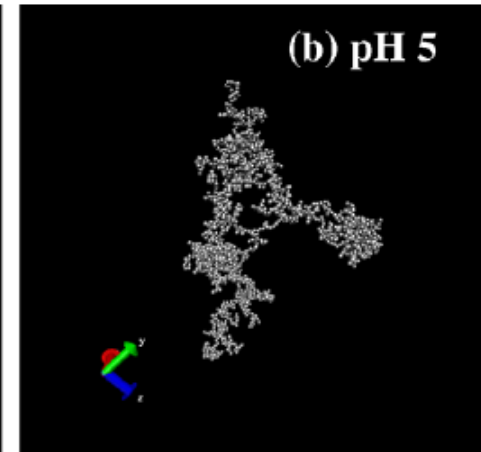
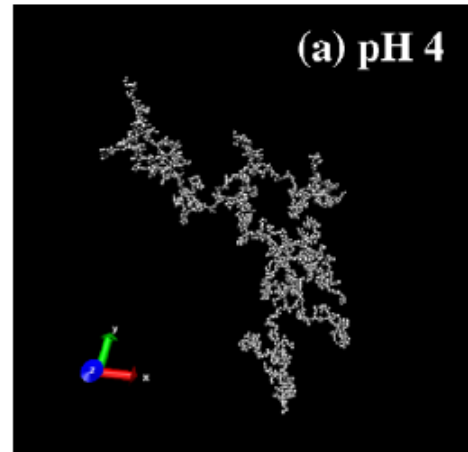
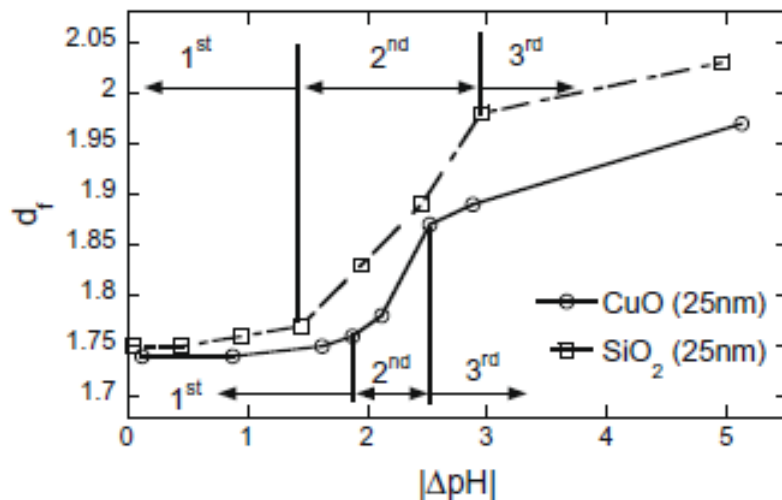


Fig. 8. Snapshots of SiO₂ aggregates in water at various pHs.

Выявлены три режима роста, прямая зависимость между d_f и $\log(W)$. Определено сочетание параметров раствора, совмещающее зависимость d_f от pH.

Агрегация методом МД

“A Molecular Dynamics Study of Aggregation Phenomena in Aqueous n-Propanol” // A.B. Roney et. al., *J. Phys. Chem. B*, V. 108, pp. 7389-7401, 2004
 “Application of SANS to the determination of KBI in liquid mixtures” // L. Almasy, et. al., *Appl. Phys. A*, 74, S1376-S1378, 2002

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} (g_{ij}(r) - 1) 4\pi r^2 dr \quad - \text{интеграл Кирквуда-Баффа}$$

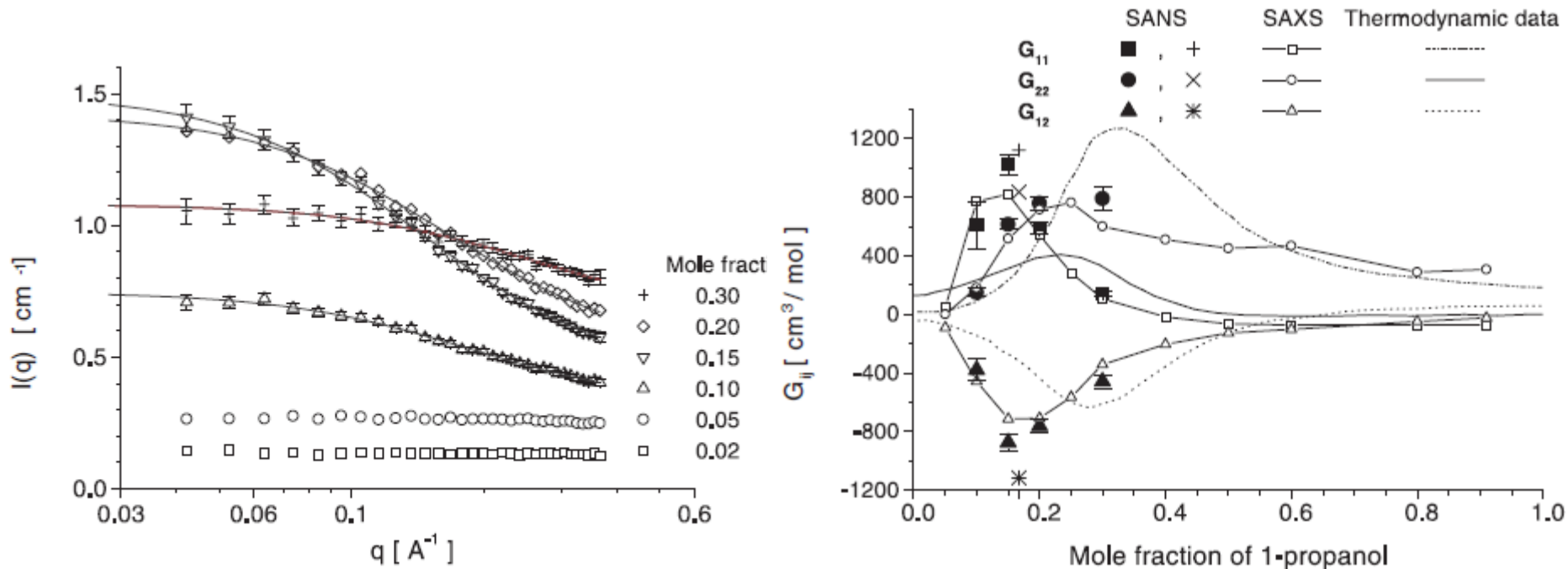
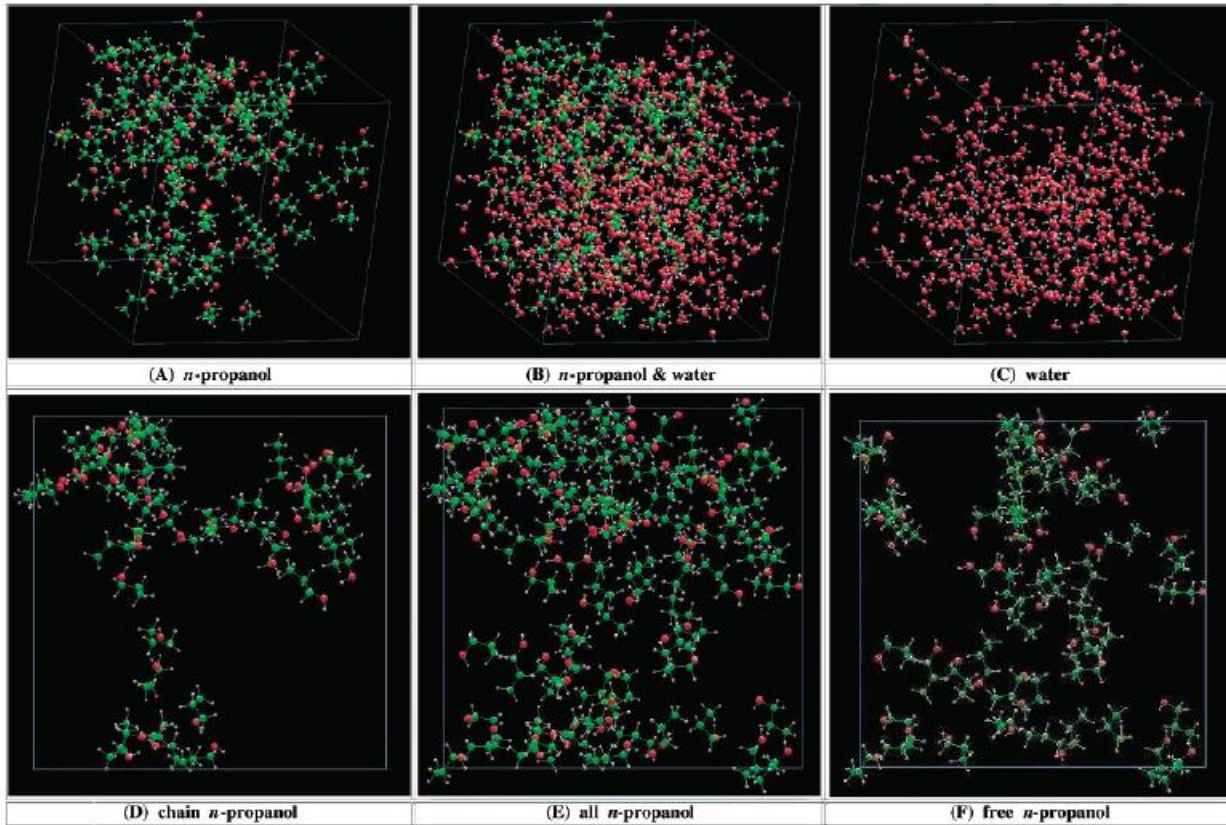


Fig. 1. SANS spectra of 1-propanol – heavy water mixtures at room temperature. The *lines* are least squares fits to the Ornstein-Zernike model (6)

- Интегралы Кирквуда-Баффа отражают тенденцию элементов растворенных частиц к притяжению в растворе;
- Методом SANS и SAXS определены ИКБ для раствора пропанола в тяжелой воде;
- Показано, что в интервале мольных долей 0.1-0.3 имеет место усиленное притяжение между молекулами пропанола в растворе.

Агрегация методом МД

“A Molecular Dynamics Study of Aggregation Phenomena in Aqueous *n*-Propanol” // A.B. Roney et. al., *J. Phys. Chem. B*, V. 108, pp. 7389-7401, 2004
 “Application of SANS to the determination of KBI in liquid mixtures” // L. Almsay, et. al., *Appl. Phys. A*, 74, S1376-S1378, 2002

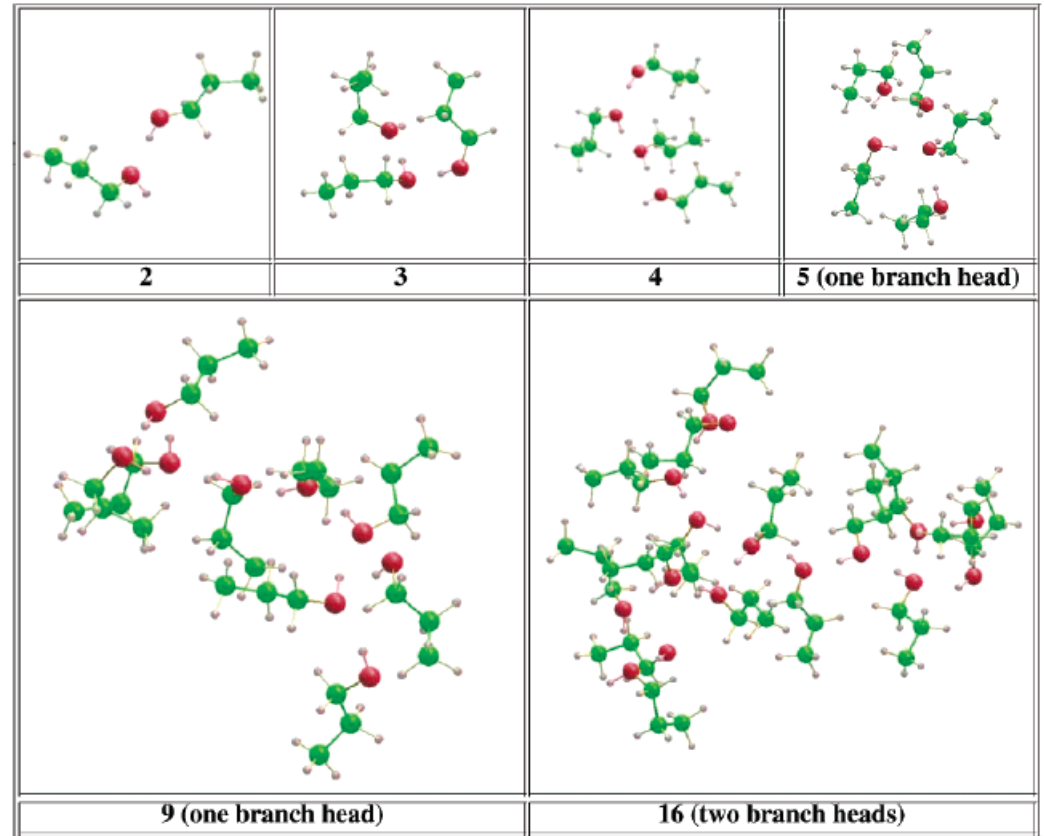
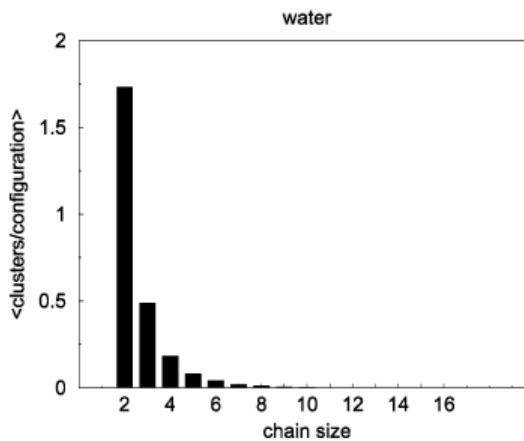
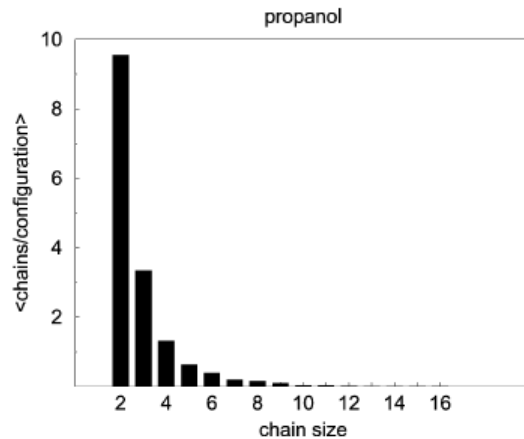


molecule pair		G_{ij}		
i	j	MD	SANS	SAXS
<i>n</i> -propanol	<i>n</i> -propanol		1109	1270
OH	OH	1044		
CA	CA	1395		
<i>n</i> -propanol	H ₂ O		-1129	-1210
OH	OW	-1176		
CA	OW	-1342		
H ₂ O	H ₂ O		818	960
OW	OW	1032		

- Моделируется 16% раствор пропанола в воде. Три характерных шага в моделировании: дальнедействующих межмолекулярных (1фс), торсионных (0.5фс) и остальных внутримолекулярных сил (0.125фс)
- Наблюдается совпадение интегралов Кирквуда-Баффа в пределах 8%, что свидетельствует о том, что моделирование верно отражает характер взаимодействия между частицами в растворе.

Агрегация методом МД

“A Molecular Dynamics Study of Aggregation Phenomena in Aqueous n-Propanol” // A.B. Roney et. al., *J. Phys. Chem. B*, V. 108, pp. 7389-7401, 2004
“Application of SANS to the determination of KBI in liquid mixtures” // L. Almasy, et. al., *Appl. Phys. A*, 74, S1376-S1378, 2002



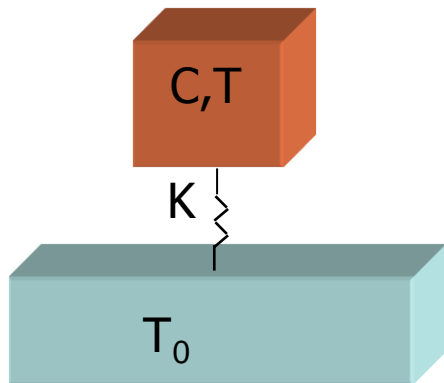
- Молекулы н-пропанола образуют агрегаты, основой которых являются цепочки. Цепочки агрегируя между собой и вместе со свободными молекулами образуют «мицеллы»;
- Возле поверхности агрегата структура воды сильно изменяется. Внутри агрегатов структура н-пропанола аналогична структуре «чистого» спирта.

Заключение

- В настоящее время развиты подходы для полуэмпирического описания роста кластеров (константы и механизмы роста определяются из экспериментов) на основе уравнений динамики популяций. Развиты численные методы решения этих уравнений, для определения функций распределения частиц по размерам (и другим параметрам).
- Для описания отдельных взаимодействий внутри системы или структуры и стабильности малых кластеров используется компьютерное моделирование;
- Перспективой теоретических подходов является непосредственное сочетание компьютерного моделирования (MD, MC) с уравнениями динамики популяций.

Неравновесная термодинамика

Неравновесная термодинамика – раздел термодинамики, изучающий системы вне термодинамического равновесия и обратимые процессы.
(Л. Онзагер, 1931, Эккарт, Зубарев, де Донде, Пригожин, ...)



Термодинамическое равновесие
{ p, T }

Неравновесное состояние
{ p, T, ξ }

- ξ : степень полноты превращения;
- A : термодинамическое сродство превращения;

Неравновесная термодинамика

Энтропия системы может изменяться по двум и только по двум причинам: за счет *переноса энтропии* в окружающую среду или из нее через границы системы, либо вследствие *возрастания энтропии*, обусловленного необратимыми явлениями внутри самой системы:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad d_e S = \frac{dQ}{T}, \quad d_i S \geq 0.$$

Обмен энергией
с термостатом

Второй закон
термодинамики

Рассматриваемый неравновесный процесс в системе описывается дополнительным параметром ξ (степень полноты превращения).

$$T d_i S = A d\xi \quad dU = T dS - p dV - A d\xi \quad dG = -S dT + V dp - A d\xi$$

Неравновесная термодинамика

Сродство превращения – термодинамическая функция состояния.

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} \quad \partial A = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi$$

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T}}_{\text{Конфигурационная часть}} \left(\frac{d\xi}{dT} \right)_p$$

Конфигурационная часть

Такой подход используется для описания термодинамики химических реакций, фазовых превращений и других неравновесных процессов.

Неравновесная термодинамика

Необратимые процессы также могут описываться несколькими параметрами ξ_i .

$$G = G(p, T, \xi_1, \dots, \xi_m)$$

$$dG = -SdT + Vdp - \sum_i A_i d\xi_i$$

$$dU = TdS - pdV - \sum_i A_i d\xi_i$$

$$A_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right)_{p, T, \xi \neq \xi_i}$$

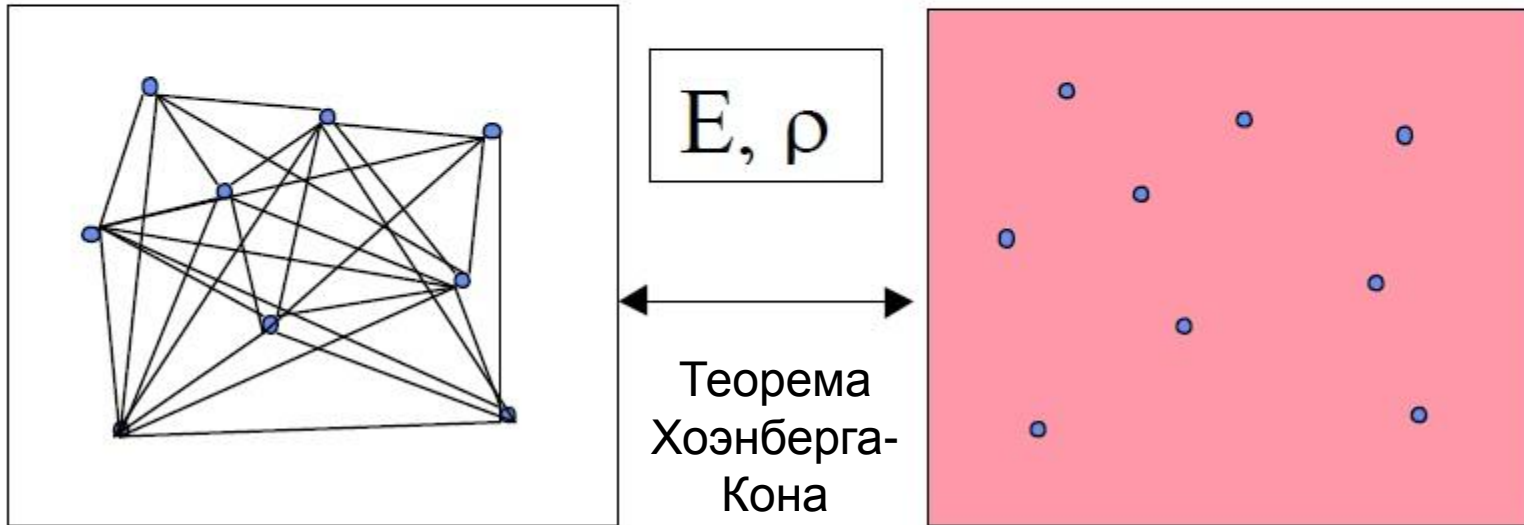
...

Результаты также могут быть обобщены на случай многофазных систем, в которых протекает несколько неравновесных процессов.

Метод функционала плотности (DFT)

$$\sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$
$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$$
$$\phi_i(\mathbf{r})$$



Сутью метода функционала плотности является замена поиска функции (волновой) от $3N$ аргументов, где N – число электронов, на поиск функции электронной плотности.

Метод функционала плотности (DFT)

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

$$V_{ext}[\rho] = \int \hat{V}_{ext} \rho(r) dr$$

E – энергия системы. Задача DFT – найти функцию $\rho(r)$, минимизирующую E . Выражения для функционалов T и V_{ee} не известны. В методе DFT выбираются различные к ним приближения. Первый шаг – это применение подхода Кона-Шэма: рассматривается система N невзаимодействующих электронов во внешнем потенциале:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2$$

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle$$

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - V_H[\rho])$$

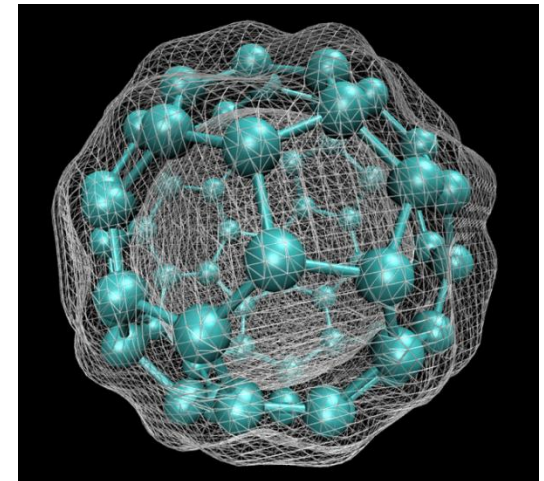
Уравнение Кона-Шэма:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r)$$

$$\text{LDA: } E_{xc}[n] = \int \epsilon_{xc}(n) n(r) d^3r$$

$$\text{GGA: } E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \vec{\nabla} n_{\uparrow}, \vec{\nabla} n_{\downarrow}) n(r) d^3r$$

...



Расчет взаимодействий молекул методом DFT

“C₆₀-DOM interactions and effects on C₆₀ apparent solubility: A molecular mechanics and DFT study” // Z.Wang, ..., *Env. Inter.* 2011

Table 2
Simulation results for the C₆₀-DOM_k complexes.

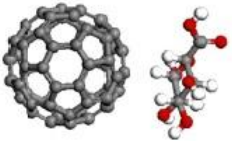
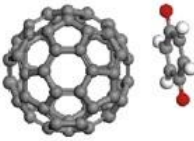
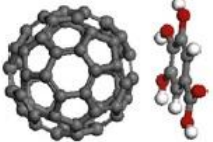
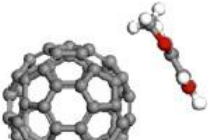
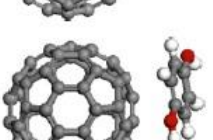
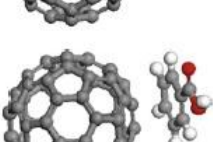
C ₆₀ -DOM _k complex	Complex configuration	Distance of the center mass (Å)	Energy (kcal/mol)			DOM _k electric charge (e)
			E _T		E _A	ESP
			LDA	GGA	LDA	LDA
D-glucuronic acid		7.35	-3022.44	-3047.48	-10.45	-0.302
p-benzoquinone		6.62	-2645.14	-2667.61	-5.30	-0.118
Gallic acid		6.55	-2908.41	-2932.74	-8.57	-0.112
Vanillin		6.54	-2797.83	-2821.49	-8.87	-0.187
Hydroquinone		6.61	-2646.37	-2668.83	-5.58	0.031
Benzoic acid		6.55	-2684.18	-2706.98	-11.91	-0.089

Table 3
Thermodynamic properties of the formation of C₆₀-gallic acid complex.

Molecules	Thermodynamic properties (298.15 K)		
	ΔG	ΔH	ΔS
	kcal/mol	kcal/mol	cal/(mol·K)
C ₆₀	-1.10	-0.89	0.70
Gallic acid	-19.36	-25.16	-19.48
Gallic acid-C ₆₀	-48.75	-42.37	21.42

Начальное расположение молекул получено методом молекулярной динамики. Далее применяется DFT.

Полученные результаты позволили оценить тенденцию к формированию комплексов C₆₀ с молекулами и сравнить их относительную устойчивость.

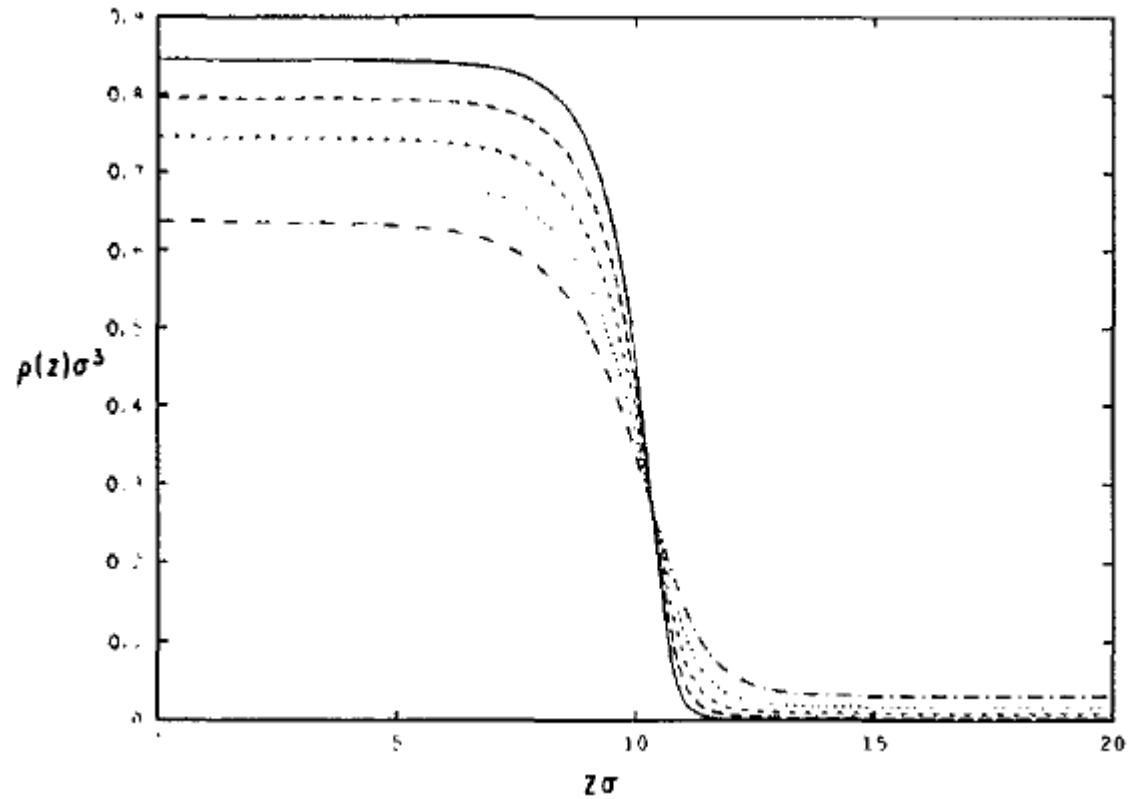
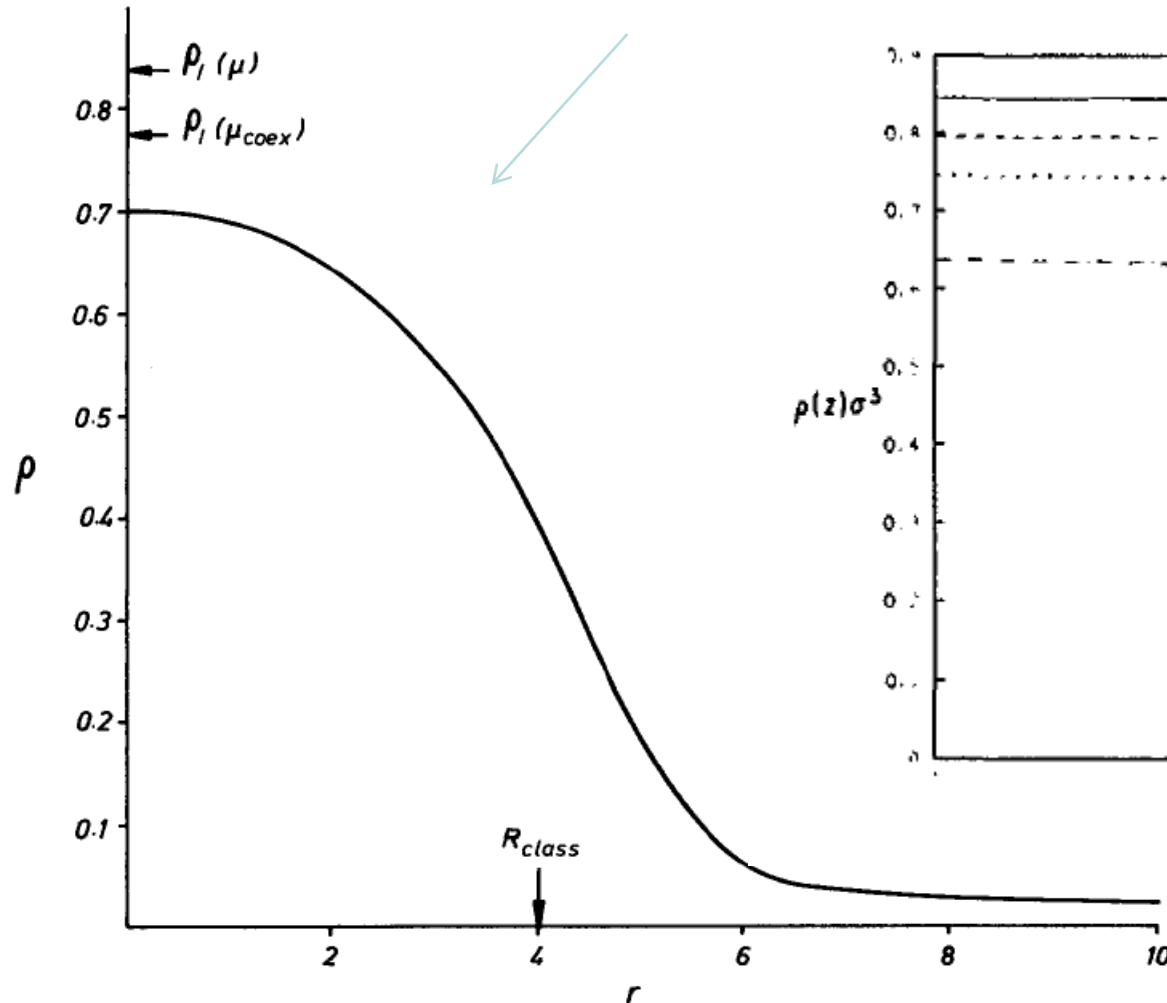
Нуклеация методом DFT

“Nonclassical nucleation theory for the gas-liquid transition” // D.W. Oxtoby, ..., *J Chem Phys*, 1988

$$F[\rho(r)] = \int dr f_h[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint dr dr' \rho(r) \rho(r') w_2(|r-r'|) \quad \Omega = F - \mu N$$

$$f_h(\rho) = \rho \mu_h(\rho) - p_h(\rho) \quad w_2(r) = -\alpha \lambda^3 \left(\frac{e^{-\lambda r}}{4\pi \lambda r} \right) \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \rho(r)} = 0$$

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$



Нуклеация методом DFT

“Density functional theory of crystal growth: Lennard-Jones fluids” // Y.C. Shen, D.W. Oxtoby, J. Chem. Phys, V. 104(11), pp. 4233-4242, 1996

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_s \sum_i m_i e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$$

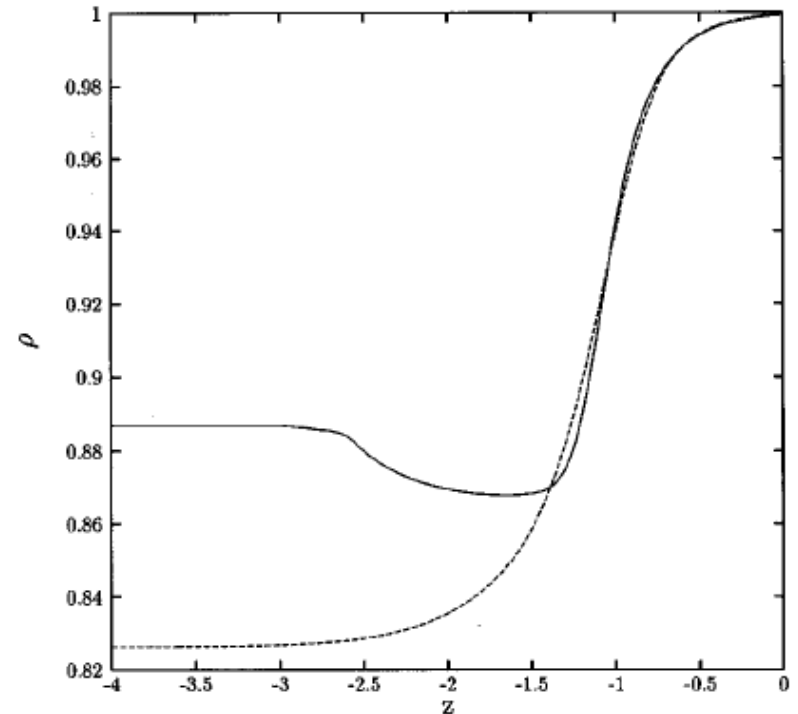
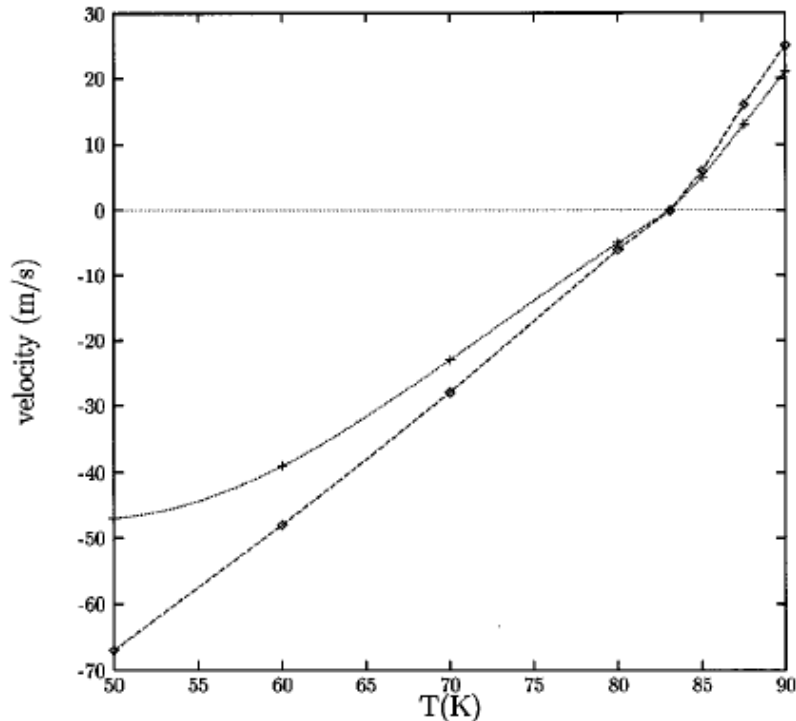


FIG. 3. Variation of the growth velocity with temperature. The crosses correspond to the original η . The squares correspond to η decreased by 10^6 .

FIG. 5. The density as a function of position for $T=60.0$ K (solid line) and $T=83.1$ K (dashed line).

- Получены значения скорости роста кристалла / плавления на границе жидкость-кристалл в зависимости от температуры;
- Рассмотрены профили плотности вещества на границе раздела;