

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Краткий обзор современного состояния исследования ионных жидкостей	5
Глава 2. Методика моделирования	7
2.1. Методология расчетов	7
2.2. Модельные потенциалы	9
2.3. Физические характеристики модельных систем, рассчитанные по результатам моделирования	10
Глава 3. Микроструктура нитратов этил-, пропил- и бутиламмония	12
3.1. Анализ полученных функций радиального распределения	12
3.2. Оценка скорости изменения ориентации нитрат-аниона	19
Заключение	24
Список литературы	26
Приложения	28

Введение

В последние годы как по фундаментальным, так и по техническим причинам существенно возрос исследовательский интерес к ионным жидкостям (ИЖ). Главным образом это связано с такими свойствами ИЖ, как пренебрежимо малое давление насыщенного пара, широкий диапазон температурной стабильности, высокая проводимость и малая вязкость. Ионные жидкости остаются жидкими в очень широком диапазоне температур, они хорошие растворители для органических, неорганических и полимерных соединений, они негорючие, а также обладают низкой токсичностью и высокой ионной проводимостью, благодаря чему можно рассматривать их как наиболее перспективные реакционные среды, позволяющие снизить загрязнение окружающей среды. Важным подклассом ИЖ являются протонные ионные жидкости (ПИЖ), которые образуются при переносе протона от кислоты к основанию. Протонный перенос приводит к появлению доноров и акцепторов протонов и образованию сетки водородных связей, в ряде аспектов сходной с трехмерной сеткой водородных связей в воде. Эти процессы наделяют ПИЖ уникальным набором свойств (высокая проводимость и текучесть), которые отличают их от апротонных ионных жидкостей (АИЖ) и представляют потенциальный интерес для электрохимических приложений, таких как электролиты для топливных элементов, солнечных батарей или двухслойных конденсаторов.

Однако, несмотря на огромный интерес исследователей к подобным объектам, детальное понимание особенностей формирования микроструктуры ионных жидкостей, а также установление связи микроскопических характеристик с параметрами, измеряемыми в эксперименте, пока не достигнуто. Это связано с многообразием изучаемых систем, наличием множества разнонаправленных процессов и внутримолекулярных взаимодействий, сложностью проведения количественного анализа на молекулярном уровне.

В данной работе были рассмотрены три ионных жидкости: нитраты этил-, пропил- и бутиламмония (ЭАН, ПАН и БАН). Перечисленные ИЖ отличаются

количеством метиленовых групп в составе катиона, что позволило провести систематический анализ влияния числа указанных групп на особенности микроструктуры данных ионных жидкостей.

Глава 1. Краткий обзор современного состояния исследования ионных жидкостей

Ионные жидкости (ИЖ) – это низкотемпературные расплавы органических солей, состоящие из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов - перспективный класс растворителей с низкой точкой плавления, состоящих полностью из ионов. К настоящему времени проведено большое количество исследований с целью изучения свойств ионных жидкостей [1-3] (высокая термическая стабильность, высокая ионная проводимость, пренебрежимо малое давление пара, большие электрохимические «окна» и способность растворять широкий спектр органических и неорганических материалов) и рассмотрены их многочисленные потенциальные применения [4-7] (в качестве смазочных материалов, в процессах разделения, хранения тепла, синтеза и катализа и др.)

В 1814 году впервые был определен класс протонных ионных жидкостей, когда Вальден [8] обнаружил и описал этиламмоний нитрат и классифицировал его как ионную жидкость, синтезирующуюся посредством простых реакций нейтрализации соответствующих кислот и оснований [2, 9]. Существование обменного протона является главным отличием между ПИЖ и АИЖ и приводит к образованию протяженной сети водородных связей, которая не только напоминает трехмерную водородную сеть воды [10,11], но и приводит к наличию у протонных ионных жидкостей набора уникальных свойств (высокая проводимость и текучесть, например) и образованию высокоупорядоченных структур [9,12,13].

Несмотря на высокий потенциал ПИЖ в области электрохимии (изготовление солнечных батарей, двухслойных конденсаторов, топливных элементов), было опубликовано не так много экспериментальных и еще меньше вычислительных работ, касающихся их свойств и поведения. Одна из наиболее важных работ – исследование [14] объемной структуры ЭАН и ПАН с использованием малоуглового нейтронного рассеяния (SANS) и обнаружение наноразмерной

сегрегации (структуры полярных и неполярных доменов). Были опубликованы данные [9,11] о нескольких термических и физико-химических свойствах серии ПИЖ, включая температуру затвердевания, температуру плавления, температуру кипения, плотность, показатель преломления, вязкость и ионную проводимость. Кроме того, было обнаружено образование крупных агрегатов, состоящих из ионов в нескольких ПИЖ с помощью электрораспылительной ионизационной масс-спектрометрии (ESI-MS) [15]. Хотя многие физико-химические свойства ПИЖ теперь лучше изучены, следует сказать, что мы все еще далеки от полного понимания молекулярных динамических и структурных свойств ПИЖ. В этом отношении расчетное моделирование имеет решающее значение для преодоления ограничений экспериментальных исследований и систематического понимания механизмов взаимодействия между ионами. В одном из исследований методами молекулярной динамики [16] в результате анализа жидкой структуры ЭАН было обнаружено, что анионы NO_3 значительно взаимодействуют не только с аммониевой группой, но также с алкильной цепью катионов. В работе [16] с целью изучения ион-ионных взаимодействий в ЭАН проводились эксперименты по большеугловому рассеянию рентгеновского излучения и моделирование методами молекулярной динамики. Экспериментальные (с помощью малоуглового рассеяния рентгеновского излучения) и вычислительные (методами молекулярной динамики) исследования смесей нитрата лития с ЭАН, ПАН и БАН с целью изучить процессы сольватации соли в ПИЖ проводились в работах [17], [18].

Однако, несмотря на достигнутые успехи и большой объем полученной информации, единая систематическая картина, описывающая все особенности формирования микроструктуры ионных жидкостей на основе солей аммония, в научной литературе отсутствует. В рамках данной работы предполагается внести вклад в углубление наших представлений о структуре этих важных и интересных систем.

Глава 2. Методика моделирования

2.1. Методология расчетов

Структуры ионов, образующих ионные жидкости, представлены на Рис.1, 2, 3, 4. Нитраты этил-, пропил- и бутиламмония моделировались с помощью программного пакета MDynaMix[22], реализующего метод классической молекулярной динамики [23]. Кубическая ячейка с периодическими граничными условиями содержала 300 нитрат-анионов и 300 катионов этил-, пропил- или бутиламмония. Моделирование проводилось в изотермо-изобарическом (NPT) ансамбле при температуре 300 К и давлении 1 атм. Температуру и давление поддерживали постоянными с помощью термостата-баростата Хувера [24]. Уравнения движения решались методом Верле с шагом 1.0 фс, потенциалы кулоновских взаимодействий рассчитывали, используя метод Эвальда, геометрию модельных молекул сохраняли при помощи алгоритма SHAKE [25]. Каждую систему предварительно уравнивали 500 пс, последующее время моделирования составило 1 нс.

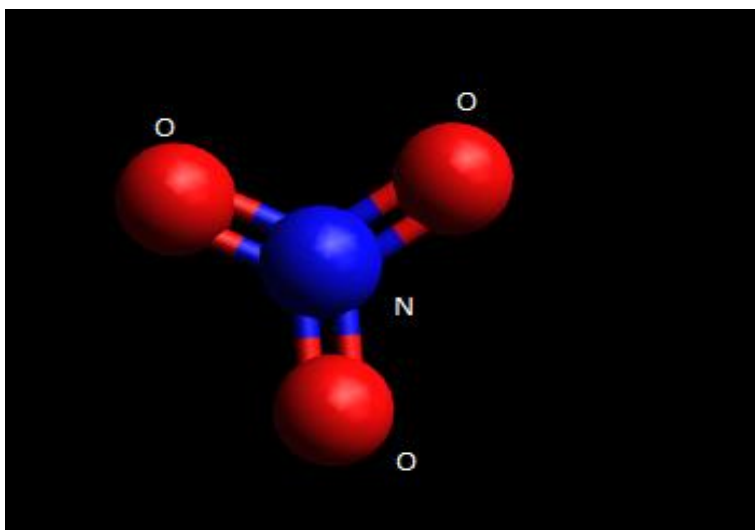


Рисунок 1. Схематическое представление нитрат-аниона

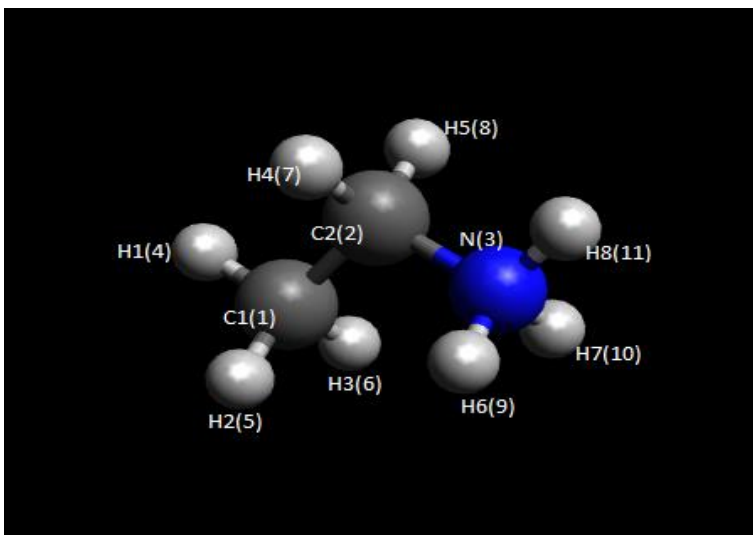


Рисунок 2. Схематическое представление катиона этиламмония

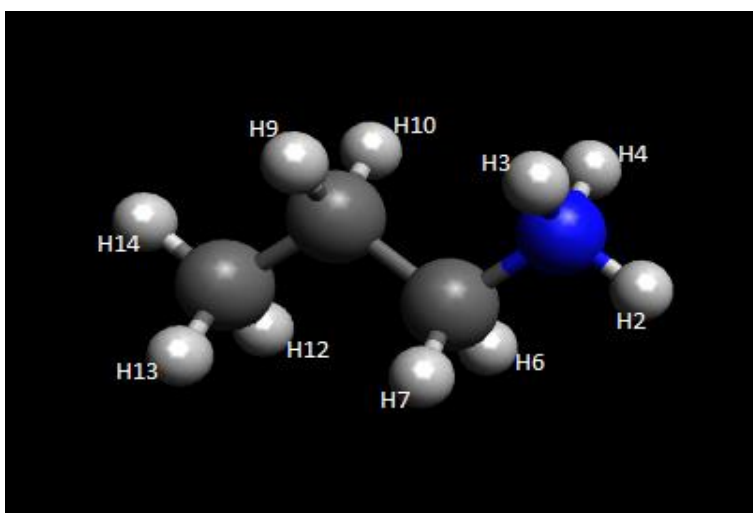


Рисунок 3. Схематическое представление катиона пропиламмония

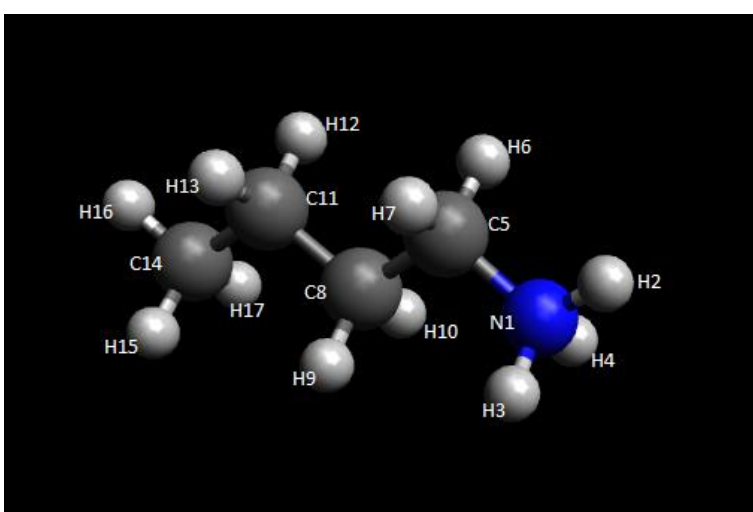


Рисунок 4. Схематическое представление катиона бутиламмония

2.2. Модельные потенциалы

Модельный нитрат-анион представляет собой плоскую структуру, в центре которой расположен атом азота и на расстояниях в 1,22 Å от него находятся три атома кислорода, все углы O – N – O составляют 120° [24]. Взаимодействия нитрат-анионов с другими модельными частицами описывались суммой кулоновского и леннард-джонсовского (12 – 6) потенциалов.

Для описания межмолекулярных взаимодействий катионов этил-, пропил- и бутиламмония использовался потенциал вида:

$$E = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_i \sum_{j < i} \left\{ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\} \quad (1)$$

Использованная номенклатура атомов представлена на рисунках 1 – 4, а перечень соответствующих межмолекулярных связей, плоских и двугранных углов приведен в приложениях 1 – 3.

В научной литературе для ионных жидкостей предложен целый ряд вариантов параметров, описывающих межмолекулярные взаимодействия в потенциалах вида (1). Сводные таблицы, в которых приведены указанные параметры, представлены в приложении 4. Цветом выделены параметры, которые использовались в данной работе.

В данных расчетах электростатическое и взаимодействия Леннард-Джонса вычислялись только между атомами, входящими в состав различных молекул, или для атомов в одной и той же молекуле, но разделенных по меньшей мере тремя химическими связями. Несвязанные взаимодействия, разделенные тремя связями («1-4 взаимодействия»), вычисляются с применением масштабирующих коэффициентов: 0,833 для электростатических взаимодействий и 0,5 для взаимодействия Леннард-Джонса. Для атомов, разделенных четырьмя и более связями, масштабирующие коэффициенты равны 1,0.

2.3. Физические характеристики модельных систем, рассчитанные по результатам моделирования

В данной работе рассчитывались следующие характеристики модельной системы:

1. Плотность раствора. При моделировании в изотермо-изобарическом ансамбле величина плотности является важным показателем корректности выбора моделей и алгоритмов.
2. Функции радиального распределения $g(r)$.
3. Функции автокорреляции вращательных переориентаций нитрат-анионов, описывающие скорость изменения ориентации нитрат-анионов относительно выделенных направлений. На рисунке 5 показаны векторы, относительно которых будут рассматриваться вращения нитрат-анионов.

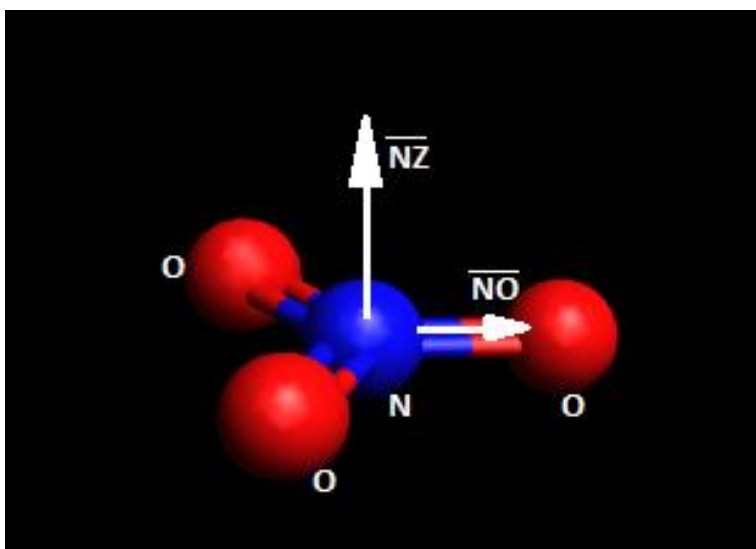


Рисунок 5. Рассматриваемые оси вращения нитрат-аниона

Функция автокорреляции представляется в виде:

$$C_{\alpha}(t) = \langle P_1[\bar{u}_{\alpha}(t) * \bar{u}_{\alpha}(0)] \rangle, \quad (2)$$

где P_1 – полином Лежандра первой степени, а \bar{u}_{α} – единичный вектор, характеризующий ориентацию нитрат-анионов – $\overline{NO1}$, $\overline{NO2}$, $\overline{NO3}$, \overline{NZ} . Времена

переориентации τ_α и τ_β определяются временем спада $C_\alpha(t)$, аппроксимированной суммой экспоненциальных функций:

$$C_\alpha(t) = a * \exp\left(\frac{-t}{\tau_\alpha}\right) + b * \exp\left(\frac{-t}{\tau_\beta}\right). \quad (3)$$

Глава 3. Микроструктура нитратов этил-, пропил- и бутиламмония

Рассчитанное значение плотности для нитрата этиламмония составило 1,19 г/см³, для нитрата пропиламмония – 1,11 г/см³, для нитрата бутиламмония – 1,06 г/см³. В литературе не удалось найти надежных данных по плотности нитратов пропил- и бутиламмония. Экспериментальные значения для нитрата этиламмония, приводимые разными авторами, различаются. Величина, полученная в работе [27] составляет 1,211 г/см³. Рассчитанное значение отличается от экспериментальной величины менее чем на два процента.

3.1. Анализ полученных функций радиального распределения

Для описания структуры изучаемых ионных жидкостей были рассмотрены 11 функций радиального распределения:

- атом азота нитрат-аниона – атом азота аминогруппы (рис. 6a)
- атом кислорода нитрат-аниона – атом азота аминогруппы (рис. 6b)
- атом азота нитрат-аниона – атом углерода метильной группы (рис. 8a)
- атом кислорода нитрат-аниона – атом углерода метильной группы (рис. 8b)
- атом азота нитрат-аниона – атом азота нитрат-аниона (рис. 9a)
- атом азота нитрата-аниона – атом кислорода нитрат-аниона (рис. 9b)
- атом кислорода нитрат-аниона – атом кислорода нитрат-аниона (рис. 9c)
- атом азота аминогруппы – атом водорода аминогруппы (рис. 10a)
- атом азота аминогруппы – атом азота аминогруппы (рис. 10b)
- атом углерода метильной группы – атом азота метиленовой группы (рис. 11a)
- атом углерода метильной группы – атом азота аминогруппы (рис. 11b)

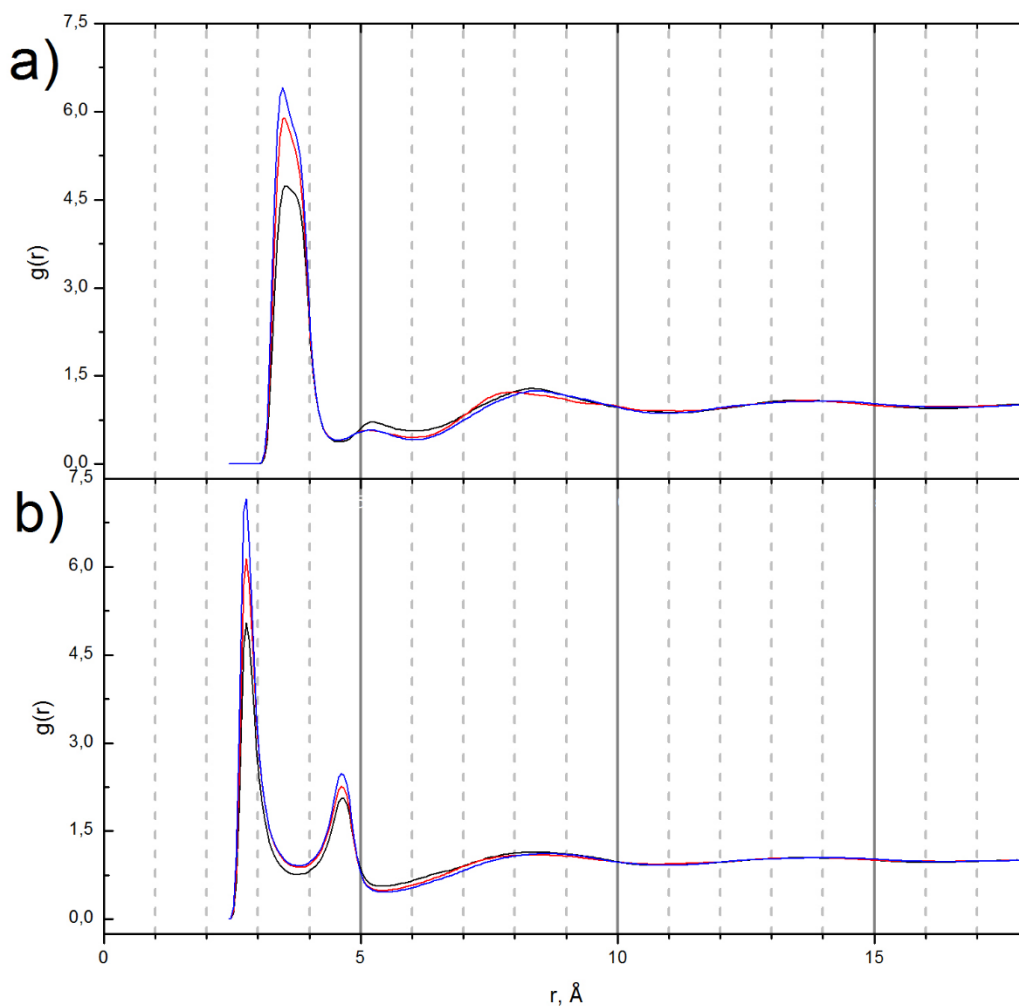


Рисунок 6. Функция радиального распределения атом азота нитрат-аниона – атом азота аминогруппы (а), атом кислорода нитрат-аниона – атом азота аминогруппы. Черным обозначена полученная зависимость для ЭАН, красным - для ПАН, синим - для БАН

Анализ функций радиального распределения атом азота нитрат-аниона – атом азота аминогруппы, представленных на рис. 6, позволяет предположить, что ближайшее окружение аминогруппы для каждого из трех рассмотренных катионов составляют нитрат-анионы. При этом анион ориентирован к азоту аминогруппы двумя кислородами (схематичное представление см. на рис. 7). Увеличение числа метиленовых групп приводит к росту значения ФРР атом азота нитрат-аниона – атом азота аминогруппы в точке первого максимума, что свидетельствует о наличии более выраженной структуры.

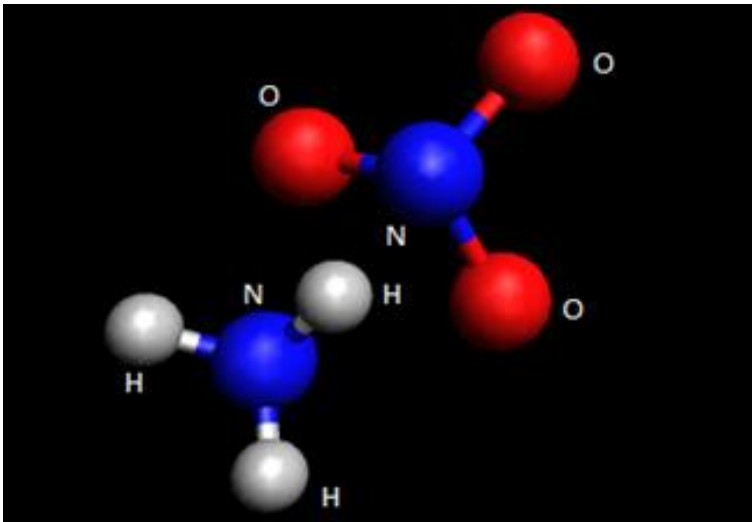


Рисунок 7. Схематичное представление расположения нитрат-аниона относительно аминогруппы

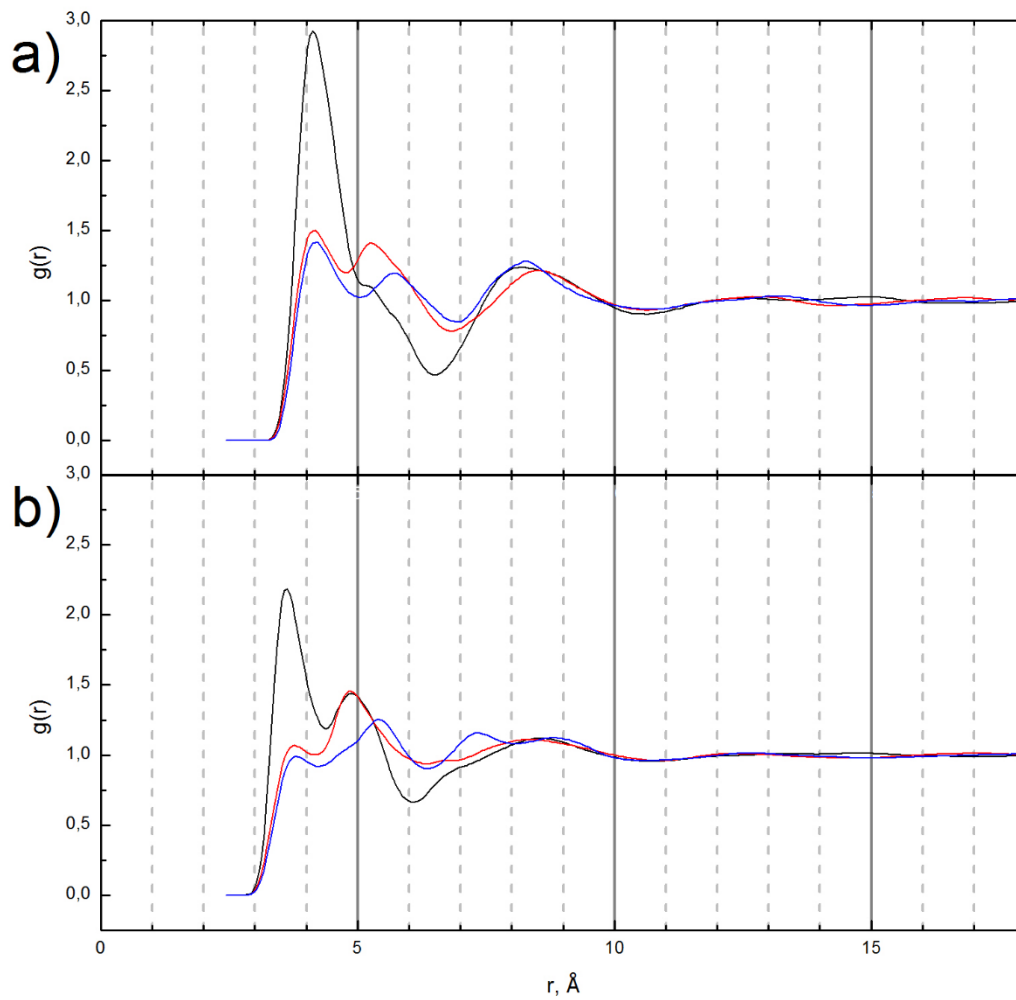


Рисунок 8. Функция радиального распределения атом азота нитрат-аниона – атом углерода метильной группы (а), атом кислорода нитрат-аниона – атом углерода метильной группы (б). Черным обозначена полученная зависимость для ЭАН, красным - для ПАН, синим - для БАН

Для катиона этиламмония ЭАН наблюдается хорошо выраженный пик ФРР атом азота нитрат-аниона – атом углерода метильной группы (см. рис 8), что свидетельствует о наличии достаточно устойчивого окружения метильной группы, состоящего из нитрат-анионов. При этом ФРР атом кислорода нитрат-аниона – атом кислорода метильной группы (см. рис. 8b) указывает, что тип ориентации кислородов нитрат-аниона относительно метильной группы сходен с их ориентацией относительно аминогруппы.

Можно заключить, что ближайшее окружение нитрат-аниона состоит из аминогрупп катионов и, менее выражено, из метильных. Таким образом, в случае катиона этиламмония можно говорить о существовании некоего подобия структурной «сетки» из связей, что приводит к появлению существенной упорядоченности структуры ионной жидкости, проявляющейся даже на больших расстояниях (так, на рис. 10a наблюдаются пики ФРР атом азота нитрат-аниона – атом азота нитрат-аниона на расстояниях, превышающих 10 Å).

Однако увеличение числа метиленовых групп в составе катиона приводит к кардинальному изменению ситуации. Взаимодействие нитрат-анионов с аминогруппами усиливается, а с метильными группами становится менее явным. При этом ориентация NO_3 относительно CH_3 становится другой – теперь нитрат-анион ориентирован в направлении углерода метильной группы одним кислородом. На ФРР атом кислорода нитрат-аниона – атом углерода метильной группы это проявляется в том, что амплитуда второго пика превышает амплитуду первого (см. рис 8b).

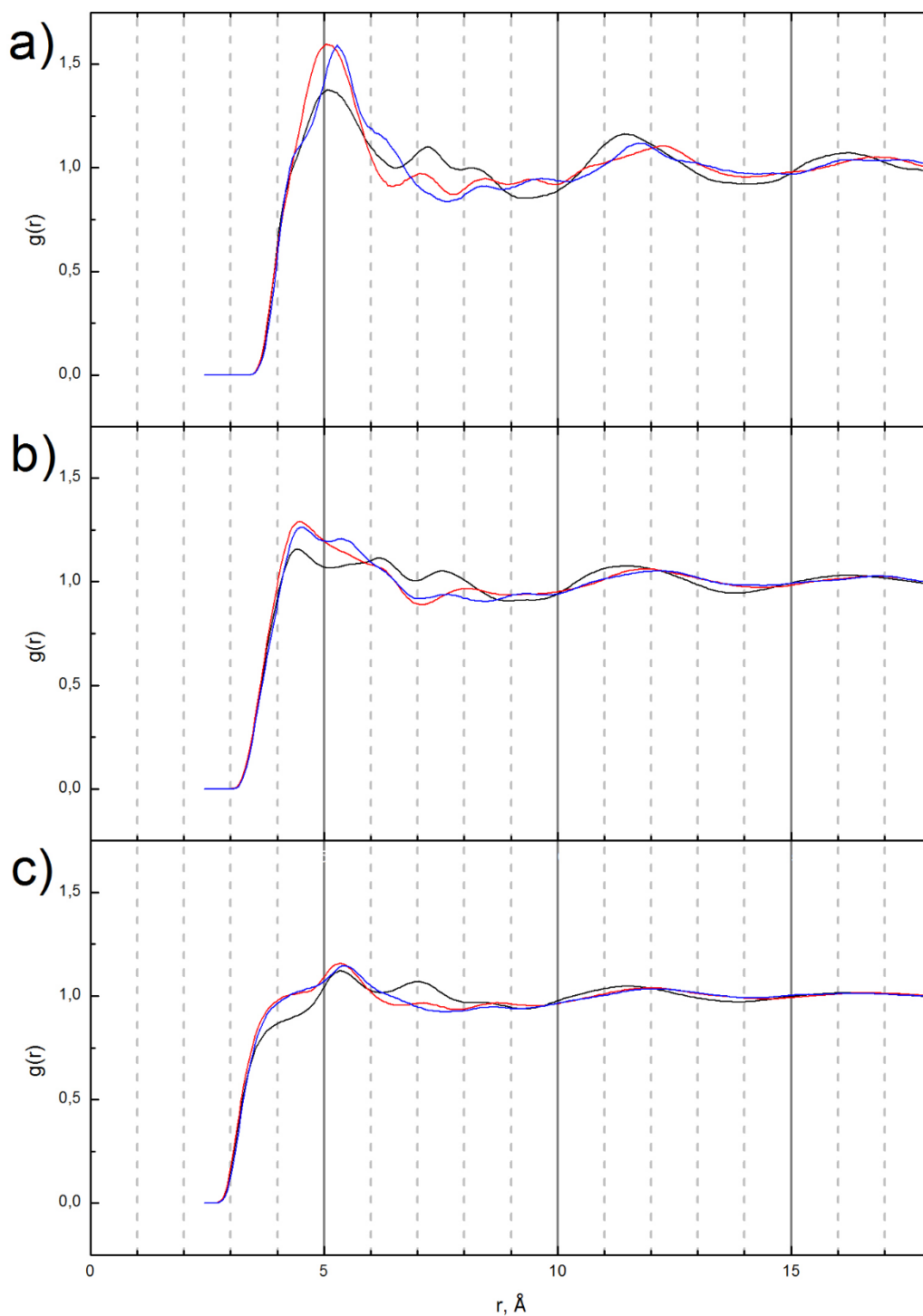


Рисунок 9. Функция радиального распределения атом азота нитрат-аниона – атом азота нитрат-аниона (а), атом азота нитрата-аниона – атом кислорода нитрат-аниона (b), атом кислорода нитрат-аниона – атом кислорода нитрат-аниона (с). Черным обозначена полученная зависимость для ЭАН, красным - для ПАН, синим - для БАН

Анализ функций радиального распределения атом азота нитрат-аниона – атом азота нитрат-аниона, атом азота нитрат-аниона – атом кислорода нитрат-аниона, атом азота нитрат-аниона – атом кислорода нитрат-аниона (см. на рис. 9) показывает, что структурирование анионов друг относительно друга выражено довольно слабо. Вероятно, катионы играют роль своеобразных

посредников между анионами, что может объяснить, с одной стороны, удаленность первых максимумов соответствующих ФРР, а с другой – наличие определенной упорядоченности на больших расстояниях.

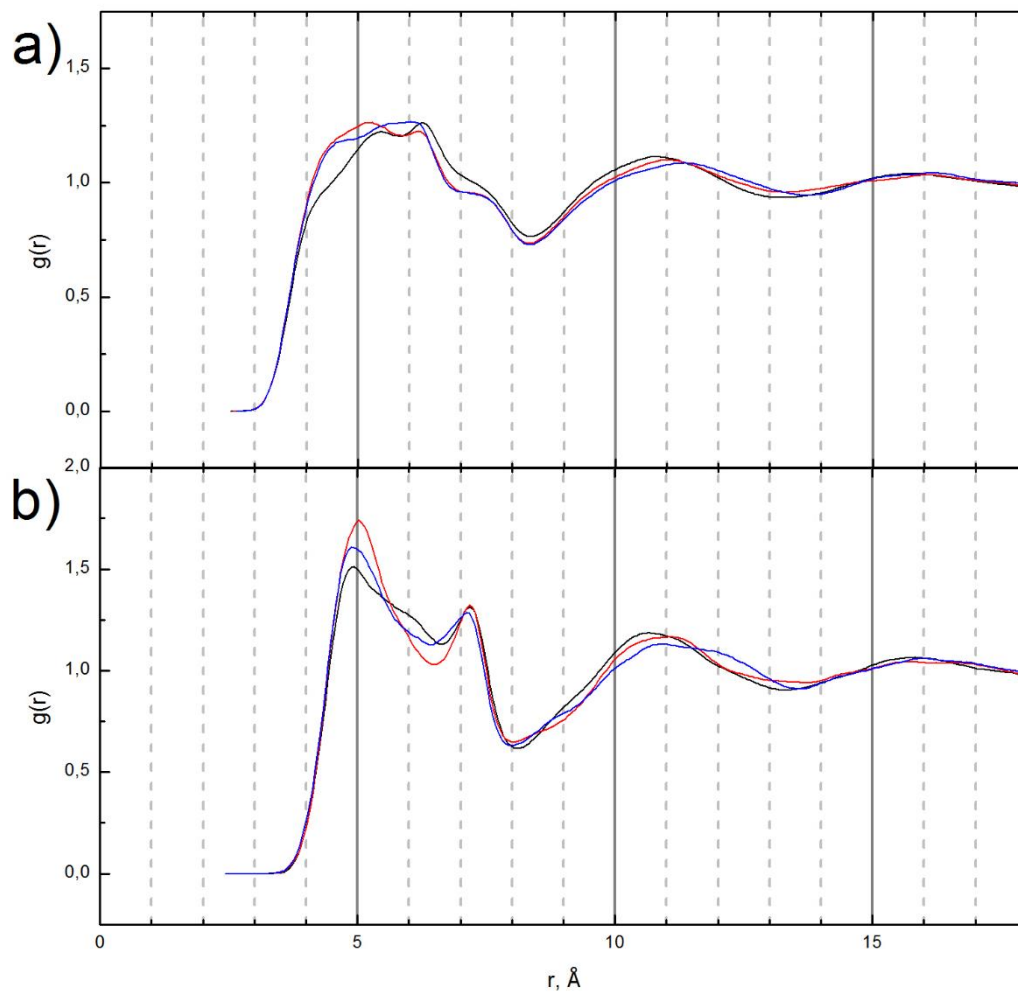


Рисунок 10. Функция радиального распределения атом азота аминокетильной группы – атом водорода аминокетильной группы (а), атом азота аминокетильной группы – атом азота аминокетильной группы (б). Черным обозначена полученная зависимость для ЭАН, красным - для ПАН, синим - для БАН

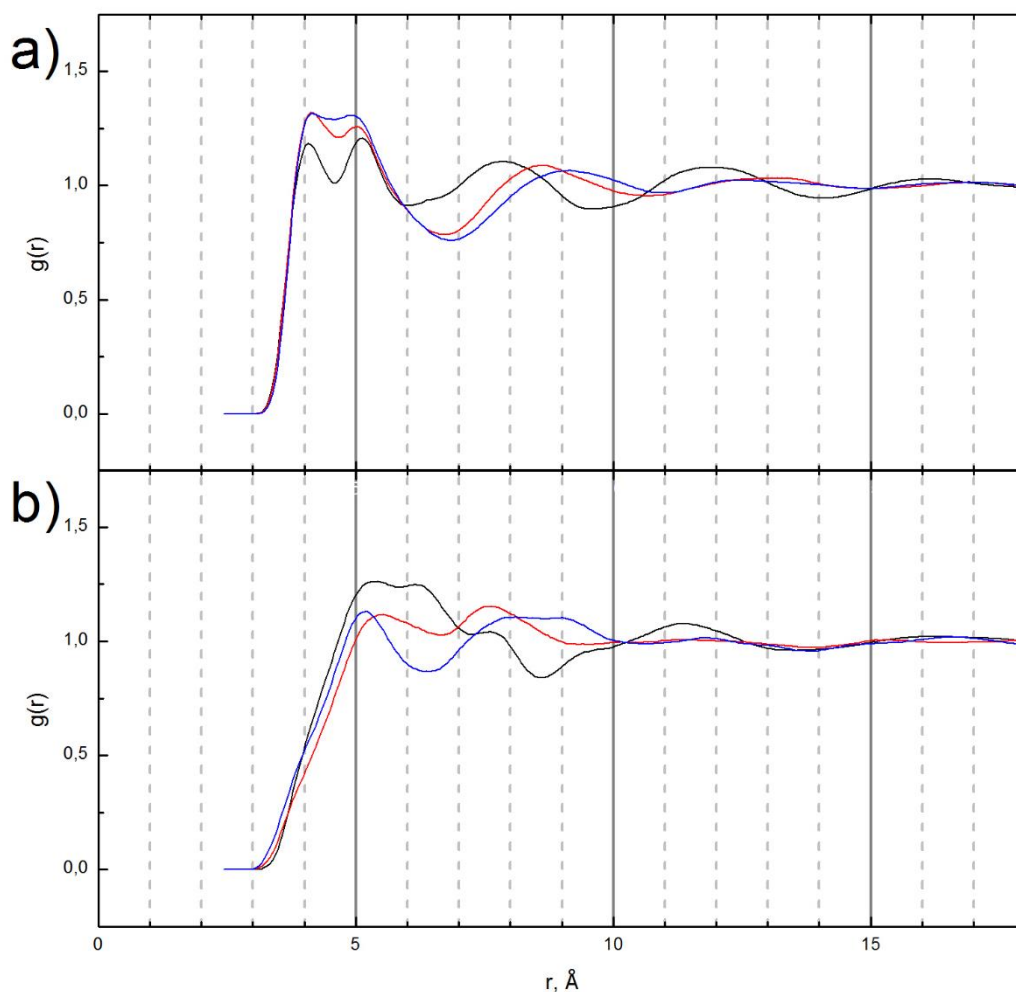


Рисунок 11. Функция радиального распределения атом углерода метильной группы – атом азота метиленовой группы (а), атом углерода метильной группы – атом азота аминогруппы (б). Черным обозначена полученная зависимость для ЭАН, красным - для ПАН, синим - для БАН

ФРР атом азота аминогруппы – атом водорода аминогруппы, атом азота аминогруппы – атом азота аминогруппы; атом углерода метильной группы – атом азота метиленовой группы, атом углерода метильной группы – атом азота аминогруппы на рис. 10 и 11 показывают, что какое-либо взаимное упорядочивание катионов друг относительно друга очень слабо выражено.

3.2. Оценка скорости изменения ориентации нитрат-аниона

По данным моделирования были рассчитаны функции автокорреляции вращательной переориентации нитрат-аниона (векторы \overline{NO} и \overline{NZ} (см. рис. 5)), которые представлены на рисунках 12 – 14. Проведенный анализ показал, что все полученные автокорреляционные функции могут быть с хорошей точностью аппроксимированы суммой двух экспонент. Результаты

аппроксимации представлены на рисунках 12 – 14, а полученные параметры сведены в таблицу 1. В начале наблюдается достаточно быстрый спад автокорреляционной функции с постоянной времени 15 – 17 пс, причем скорость этого спада практически одинакова для всех трех рассмотренных систем и для обоих векторов \overline{NO} и \overline{NZ} . Для второй (медленной) экспоненты время автокорреляции для переориентации вектора \overline{NZ} в два раза превышает таковое для вектора \overline{NO} . Это свидетельствует о том, что скорость вращательных движений в плоскости нитрат-аниона (см. рис. 15а) примерно в два раза выше скорости переориентации плоскости, в которой лежат атомы нитрат-аниона (см. рис 15b).

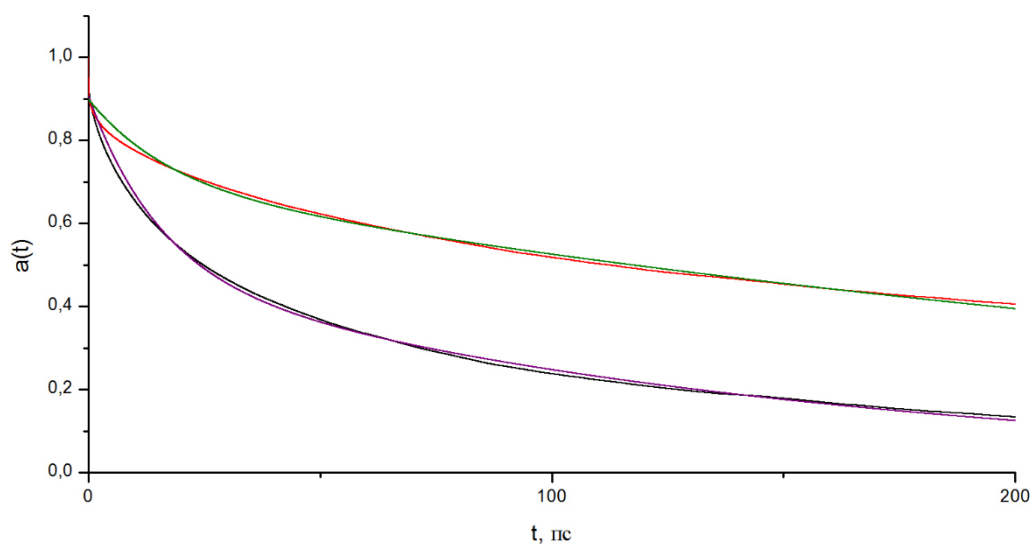


Рисунок 12. Функция автокорреляции вращательных переориентаций нитрат-анионов в ЭАН. Черным обозначена функция автокорреляции вектора \overline{NO} , фиолетовым – аппроксимация этой функции суммой двух экспоненциальных зависимостей, красным – функция автокорреляции вектора \overline{NZ} , зеленым – аппроксимация этой функции суммой двух экспоненциальных зависимостей

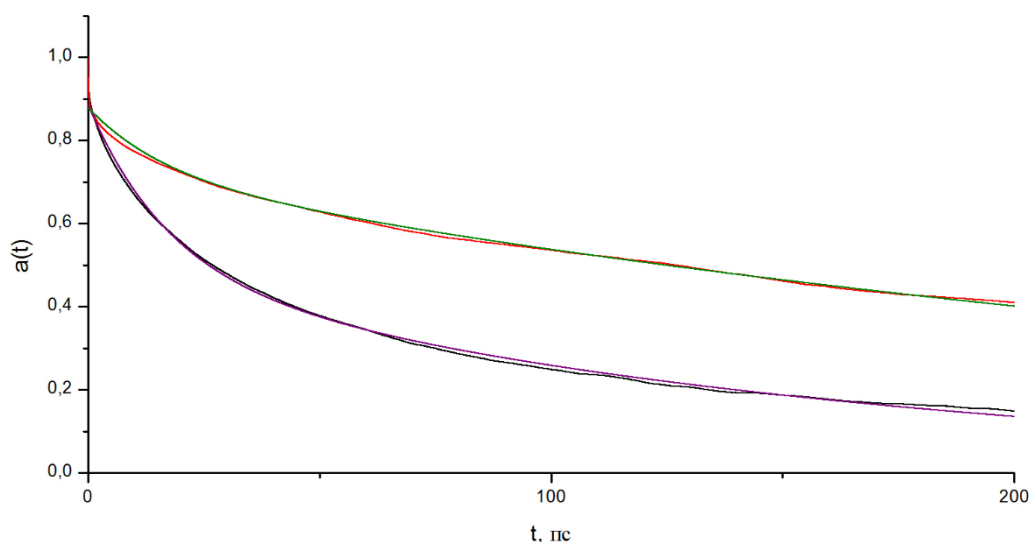


Рисунок 13. Функция автокорреляции вращательных переориентаций нитрат-анионов в ПАН. Черным обозначена функция автокорреляции вектора \overline{NO} , фиолетовым – аппроксимация этой функции суммой двух экспоненциальных зависимостей, красным – функция автокорреляции вектора \overline{NZ} , зеленым – аппроксимация этой функции суммой двух экспоненциальных зависимостей

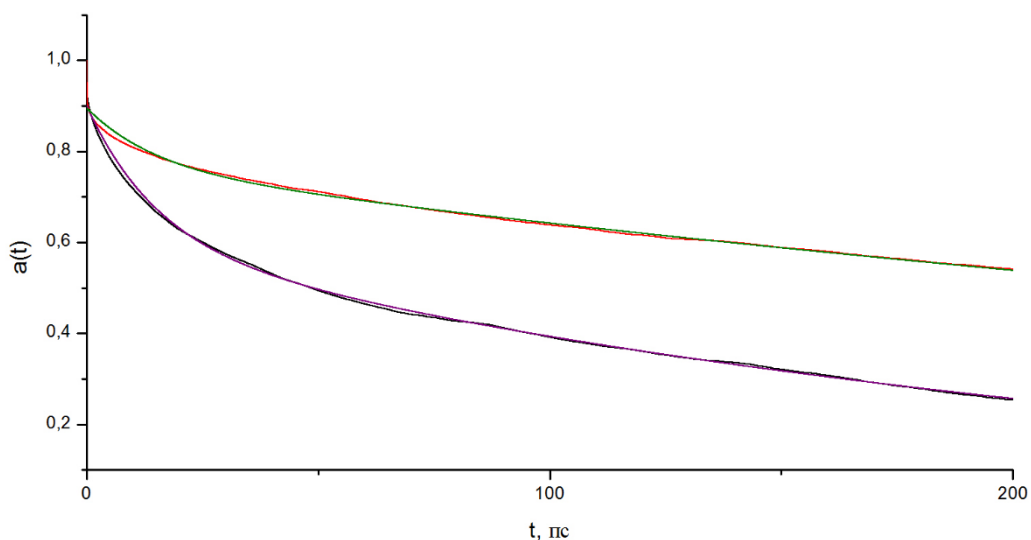


Рисунок 14. Функция автокорреляции вращательных переориентаций нитрат-анионов в БАН. Черным обозначена функция автокорреляции вектора \overline{NO} , фиолетовым – аппроксимация этой функции суммой двух экспоненциальных зависимостей, красным – функция автокорреляции вектора \overline{NZ} , зеленым – аппроксимация этой функции суммой двух экспоненциальных зависимостей

	τ_α		τ_β	
	$\tau_\alpha(\overline{NO})$	$\tau_\alpha(\overline{NZ})$	$\tau_\beta(\overline{NO})$	$\tau_\beta(\overline{NZ})$
Нитрат этиламмония	147±1	350±1	15,0±0,5	17,0±0,5
Нитрат пропиламмония	156±1	343±1	17,0±0,5	16,5±0,5
Нитрат бутиламмония	235±1	567±2	15,0±0,5	14,5±0,5

Таблица 1. Характерные времена переориентации нитрат-аниона (в пс) в различных ионных жидкостях

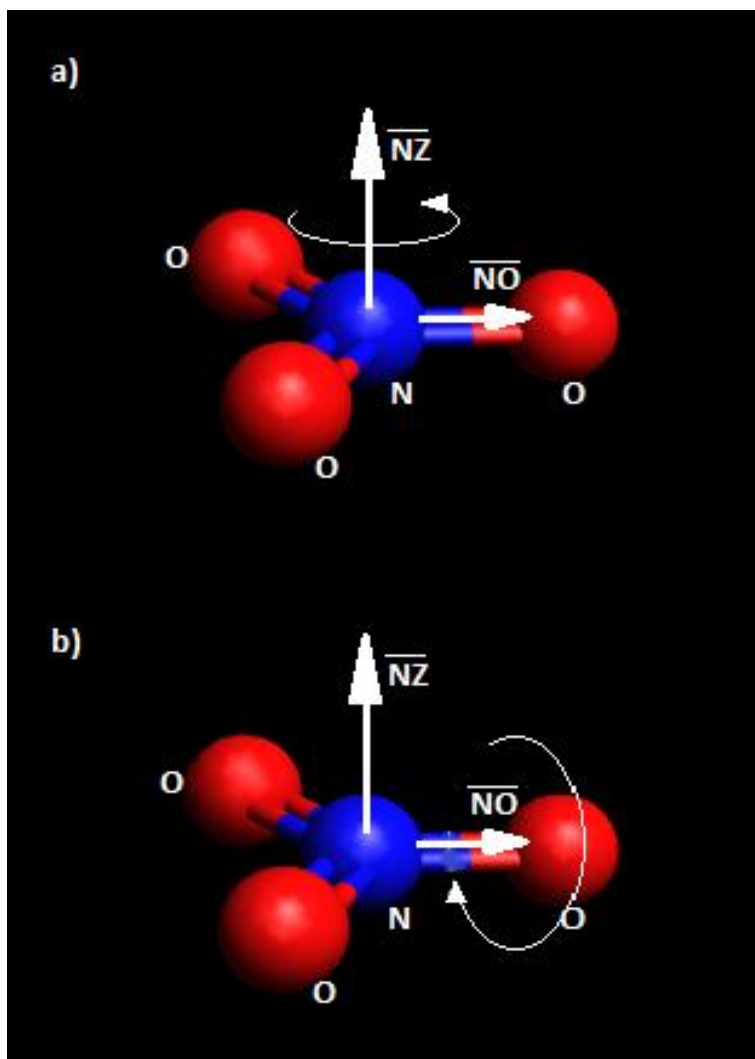


Рисунок 15. Схематическое представление вращательных переориентаций нитрат-аниона

При этом характерные времена переориентации нитрат-аниона для ЭАН и ПАН близки, что свидетельствует о том, что вращательная подвижность нитрат-аниона существенно не изменяется с добавлением одной метиленовой группы. В то же время для нитрата бутиламмония наблюдается существенное (в 1,5 раза) замедление вращения. Полученные данные хорошо согласуются с результатами анализа функций радиального распределения. Увеличение числа метиленовых групп в случае нитрата пропиламмония приводит к усилению взаимодействия нитрат-анионов с аминогруппами и ослаблению их взаимодействия с метильными группами, но при этом ориентация NO_3 относительно CH_3 не столь явно отличается от случая нитрата этиламмония, и подвижность нитрат-аниона меняется довольно слабо. В случае нитрата бутиламмония ситуация становится другой – нитрат-анион ориентирован в направлении углерода метильной группы

одним кислородом при усилении связи с аминогруппой, что существенно замедляет переориентацию аниона.

Заключение

В данной работе методом молекулярной динамики были промоделированы нитраты этил-, пропил- и бутиламмония при комнатной температуре и атмосферном давлении. По результатам моделирования были построены 11 функций радиального распределения и рассчитаны скорости изменения ориентации нитрат-анионов во всех рассмотренных ионных жидкостях.

Анализ функций радиального распределения показал, что ближайшее окружение аминогруппы для каждого из трех рассмотренных катионов составляют нитрат-анионы. При этом анион ориентирован к азоту аминогруппы двумя кислородами. Для катиона этиламмония ЭАН наблюдается наличие достаточно устойчивого окружения и у метильной группы, состоящего из нитрат-анионов. При этом тип ориентации кислорода нитрат-аниона относительно метильной группы сходен с их ориентацией относительно аминогруппы. В случае катиона этиламмония можно говорить о существовании некоего подобия структурной «сетки» из связей. Однако увеличение числа метиленовых групп в составе катиона приводит к кардинальному изменению ситуации. Взаимодействие нитрат-анионов с аминогруппами усиливается, а с метильными группами становится менее явным. При этом ориентация NO_3 относительно CH_3 становится другой – теперь нитрат-анион ориентирован в направлении углерода метильной группы одним кислородом.

Анализ поведения функции автокорреляции вращательной переориентации нитрат-аниона показал, что все полученные функции могут быть с хорошей точностью аппроксимированы суммой двух экспонент. Скорость вращательных движений в плоскости нитрат-аниона примерно в два раза выше скорости переориентации плоскости, в которой лежат атомы нитрат-аниона.

При этом характерные времена переориентации нитрат-аниона для ЭАН и ПАН близки, что свидетельствует о том, что вращательная подвижность

нитрат-аниона существенно не изменяется с добавлением одной метиленовой группы. В то же время для нитрата бутиламмония наблюдается существенное (в 1,5 раза) замедление вращения. Полученные данные хорошо согласуются с результатами анализа функций радиального распределения.

Список литературы

1. P. Wasserscheid, T. Welton «Ionic liquids in synthesis» - Wiley Online Library, 2003
2. H. Ohno «Electrochemical aspects of Ionic Liquids» - John Wiley & Sons, Inc., 2005
3. S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu and X. Zhang // J. Phys. Chem. Ref. Data – 2006 – 35 – P. 1475
4. N. V. Plechkova and K. R. Seddon // Chem. Soc. Rev. – 2008 – 37 – P. 123
5. D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil and E. Izdorodina // Acc. Chem. Res. – 2007 – 40 – P. 1165
6. Z. Zeng, B. S. Phillips, J.-C. Xiao and J. M. Shreeve // Chem. Mater. – 2008 – 20 – P. 12719
7. J. S. Wilkes // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2004 – 214 – P. 11
8. P. Walden // Bull. Russ. Acad. Sci. – 1914 – 1800 – P. 405
9. T. L. Greaves and C. J. Drummond // Chem. Rev. – 2008 – 108 – P. 206
10. A. W. K. Fumino and R. Ludwig // Angew. Chem., Int. Ed. – 2009 – 48 – P. 3184
11. W. Xu and C. A. Angell // Science – 2003 – 302 – P. 422
12. T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. F. Andgre, I. Krodkiewska and C. J. Drummond // J. Phys. Chem. B – 2006 – 110 – P. 22479
13. T. L. Greaves, A. Weerawardena, I. Krodkiewska and C. J. Drummond // Chem. Rev. – 2008 – 112 – P. 896
14. R. Atkin and G. G. Warr // J. Phys. Chem. B – 2008 – 112 – P. 4164
15. D. F. Kennedy and C. J. Drummond // J. Phys. Chem. B – 2009 – 113 – P. 5690

16. Y. Umebayashi, W.-L. Chung, T. Mitsugi, S. Fukuda, M. Takeuchi, K. Fujii, T. Takamuku, R. Kanzaki and S. Ishiguro // *J. Comput. Chem.* – 2008 – 7 – P. 125
17. T. Mendez-Morales, J. Carrete, Ó. Cabeza, O. Russina, A. Triolo, L. J. Gallego and L. M. Varela // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015 – 17 – P. 5298
18. T. Mendez-Morales, J. Carrete, Ó. Cabeza, O. Russina, A. Triolo, L. J. Gallego and L. M. Varela // *J. Phys. Chem. B.* – 2014 – 118 – P. 761
19. W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996 - 118(45) – P. 11225
20. W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman // *J. Am. Chem. SOC* – 1995 – 117 – P. 5179
21. S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. T. Nguyen, D. A. Case // *J. Comp. Chem.* – 1986 – 7(2) – P. 230
22. A. P. Lyubartsev, A. Laaksonen // *Comp. Phys. Comm.* – 2000 – 128 – P. 565
23. А.В. Комолкин, М.Г. Шеляпина «Метод молекулярной динамики» – СПб.: Изд-во «Соло», 2007
24. C. Ebner, R. Sansone, M. Probst // *Int. J. Quant. Chem.* – 1998 – 70 – P.877
25. T. Megyes, S. Balint, E. Peter, et al. // *J. Phys. Chem.* – 2009 – 113 – P.4054
26. J.-I. Choe, K. Kim, S.-K. Chang // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2000 – 21 – P. 200
27. J.S. Wilkes, M. J. Zaworotko // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1992 – P. 965

Приложение 1. Перечень связей, плоских и двугранных углов в катионе молекулы ЭАН

Перечень связей в катионе этиламмония:

1. C1 – C2
2. C2 – N
3. C1 – H1
4. C1 – H2
5. C1 – H3
6. C2 – H4
7. C2 – H5
8. N – H6
9. N – H7
10. N – H8

Перечень плоских углов в катионе этиламмония:

1. H1 – C1 – H2
2. H1 – C1 – C2
3. H1 – C1 – H3
4. H2 – C1 – C2
5. H2 – C1 – H3
6. C1 – C2 – H4
7. C1 – C1 – N
8. C1 – C1 – H5
9. H3 – C1 – C2
10. H4 – C2 – N
11. H4 – C2 – H5
12. C2 – N – H6
13. C2 – N – H8
14. C2 – N – H7

15.H5 – C2 – N

16.H6 – N – H8

17.H7 – N – H8

18.H6 – N – H7

Перечень двугранных углов в катионе этиламмония:

1. H1 – C1 – C2 – H4

2. H1 – C1 – C2 – N

3. H1 – C1 – C2 – H5

4. H2 – C1 – C2 – H4

5. H2 – C1 – C2 – N

6. H2 – C1 – C2 – H5

7. C1 – C2 – N – H6

8. C1 – C2 – N – H8

9. C1 – C2 – N – H7

10.H3 – C1 – C2 – H4

11.H3 – C1 – C2 – N

12.H3 – C1 – C2 – H5

13.H4 – C2 – N – H6

14.H4 – C2 – N – H8

15.H4 – C2 – N – H7

16.H5 – C2 – N – H6

17.H5 – C2 – N – H8

18.H4 – C2 – N – H7

Приложение 2. Перечень связей, плоских и двугранных углов в катионе молекулы ПАН

Перечень связей в катионе пропиламмония:

1. C11 – C8

2. C8 – C5

3. C5 – N1
4. C11 – H12
5. C11 – H13
6. C11 – H14
7. C8 – H9
8. C8 – H10
9. C5 – H6
10. C5 – H7
11. N1 – H2
12. N1 – H3
13. N1 – H4

Перечень плоских углов в катионе пропиламмония:

1. H14 – C11 – H13
2. H14 – C11 – C8
3. H14 – C11 – H12
4. H13 – C11 – C8
5. H13 – C11 – H12
6. C11 – C8 – H9
7. C11 – C8 – C5
8. C11 – C8 – H10
9. H12 – C11 – C8
10. H9 – C8 – C5
11. H9 – C8 – H10
12. C8 – C5 – H7
13. C8 – C5 – N1
14. C8 – C5 – H6
15. H10 – C8 – C5
16. H7 – C5 – N1
17. H7 – C5 – H6

18.C5 – N1 – H3

19.C5 – N1 – H2

20.C5 – N1 – H4

21.H6 – C5 – N1

22.H3 – N1 – H2

23.H3 – N1 – H4

24.H4 – N1 – H2

Перечень двугранных углов в катионе пропиламмония:

1. H14 – C11 – C8 – H9

2. H14 – C11 – C8 – C5

3. H14 – C11 – C8 – H10

4. H13 – C11 – C8 – H9

5. H13 – C11 – C8 – C5

6. H13 – C11 – C8 – H10

7. C11 – C8 – C5 – H7

8. C11 – C8 – C5 – N1

9. C11 – C8 – C5 – H6

10.H12 – C11 – C8 – H9

11.H12 – C11 – C8 – C5

12.H12 – C11 – C8 – H10

13.H9 – C8 – C5 – H7

14.H9 – C8 – C5 – N1

15.H9 – C8 – C5 – H6

16.C8 – C5 – N1- H3

17.C8 – C5 – N1 – H2

18.C8 – C5 – N1 – H4

19.H10 – C8 – C5 – H7

20.H10 – C8 – C5 – N1

21.H10 – C8 – C5 – H6

22.H7 – C5 – N1 – H3

23.H7 – C5 – N1 – H2

24.H7 – C5 – N1 – H4

25.H6 – C5 – N1 – H3

26.H6 – C5 – N1 – H2

27.H6 – C5 – N1 – H4

Приложение 3. Перечень связей, плоских и двугранных углов в катионе молекулы БАН

Перечень связей в катионе бутиламмония:

1. C14 – C11

2. C11 – C8

3. C8 – C5

4. C5 – N1

5. H15 – C14

6. H16 – C14

7. H17 – C14

8. H12 – C11

9. H13 – C11

10.H9 – C8

11.H10 – C8

12.H6 – C5

13.H7 – C5

14.H2 – N1

15.H3 – N1

16.H4 – N1

Перечень плоских углов в катионе бутиламмония:

1. H16 – C14 – H15

2. H16 – C14 – C11

3. H16 – C14 – H17
4. H15 – C14 – C11
5. H15 – C14 – H17
6. C14 – C11 – H13
7. C14 – C11 – C8
8. C14 – C11 – H12
9. H17 – C14 – C11
10. H13 – C11 – C8
11. H13 – C11 – H12
12. C11 – C8 – H9
13. C11 – C8 – C5
14. C11 – C8 – H10
15. H12 – C11 – C8
16. H9 – C8 – C5
17. H9 – C8 – H10
18. C8 – C5 – H7
19. C8 – C5 – N1
20. C8 – C5 – H6
21. H10 – C8 – C5
22. H7 – C5 – N1
23. H7 – C5 – H6
24. C5 – N1 – H3
25. C5 – N1 – H2
26. C5 – N1 – H4
27. H6 – C5 – N1
28. H3 – N1 – H2
29. H3 – N1 – H4
30. H4 – N1 – H2

Перечень двугранных углов в катионе бутиламмония:

1. H16 – C14 – C11 – H13
2. H16 – C14 – C11 – C8
3. H16 – C14 – C11 – H12
4. H15 – C14 – C11 – H13
5. H15 – C14 – C11 – C8
6. H15 – C14 – C11 – H12
7. C14 – C11 – C8 – H9
8. C14 – C11 – C8 – C5
9. C14 – C11 – C8 – H10
10. H17 – C14 – C11 – H13
11. H17 – C14 – C11 – C8
12. H17 – C14 – C11 – H12
13. H13 – C11 – C8 – H9
14. H13 – C11 – C8 – C5
15. H13 – C11 – C8 – H10
16. C11 – C8 – C5 – H7
17. C11 – C8 – C5 – N1
18. C11 – C8 – C5 – H6
19. H12 – C11 – C8 – H9
20. H12 – C11 – C8 – C5
21. H12 – C11 – C8 – H10
22. H9 – C8 – C5 – H7
23. H9 – C8 – C5 – N1
24. H9 – C8 – C5 – H6
25. C8 – C5 – N1 – H3
26. C8 – C5 – N1 – H2
27. C8 – C5 – N1 – H4
28. H10 – C8 – C5 – H7
29. H10 – C8 – C5 – N1
30. H10 – C8 – C5 – H6

- 31.Н7 – С5 – N1 – Н3
 32.Н7 – С5 – N1 – Н2
 33.Н7 – С5 – N1 – Н4
 34.Н6 – С5 – N1 – Н3
 35.Н6 – С5 – N1 – Н2
 36.Н6 – С5 – N1 – Н4

Приложение 4. Модельные параметры, представленные в работах [19], [20], [21].

Параметры, использованные в расчетах, выделены синим цветом.

Модельные параметры, представленные в работе [19]:

$$E_{total} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \frac{V_1}{2} [1 + \cos(\phi + f1)] + \frac{V_2}{2} [1 - \cos(2\phi + f2)] + \frac{V_3}{2} [1 + \cos(3\phi + f3)] + \sum_i \sum_j [q_i q_j e^2 / r_{ij} + 4\varepsilon_{ij} (\sigma_{ij}^{12} / r_{ij}^{12} - \sigma_{ij}^6 / r_{ij}^6)] f_{ij} \quad (4)$$

атом	катион	q, а.е.	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon, \text{ккал/моль}$
N1	ПА	-0.3	3.250	0.170
N1	БА			
N	ЭА			
Н2, Н3, Н4	ПА	0.330	0.0	0.0
Н2, Н3, Н4	БА			
Н6, Н7, Н8	ЭА			
C11	ПА	0.130	3.5	0.066
C14	БА			
C1	ЭА			
C8, C5	ПА	0.190	3.5	0.066
C11, C8, C5	БА			
C2	ЭА			

Таблица 2. Модельные заряды и параметры Леннарда-Джонса, представленные в работе [19]

связь	катион	$r_{eq}, \text{Å}$	$K_r, \text{ккал}/(\text{моль} \cdot \text{Å}^2)$
C1 – C2	ЭА	1.526	310.0
C11 – C8	ПА		
C8 – C5			
C14 – C11	БА		
C11 – C8			
C8 – C5			

C1 – H1	ЭА	1.090	331.0
C1 – H2			
C1 – H3			
C2 – H4			
C2 – H5			
C11 – H12	ПА		
C11 – H13			
C11 – H14			
C8 – H9			
C8 – H10			
C5 – H6			
C5 – H7			
H15 – C14	БА		
H16 – C14			
H17 – C14			
H12 – C11			
H13 – C11			
H9 – C8			
H10 – C8			
H6 – C5			
H7 – C5			

Таблица 3. Параметры потенциала связи, представленные в работе [19]

плоский угол	катион	Q_{eq} , градусы	K_{θ} , ккал/(моль*радиан ²)
H1 – C1 – H2	ЭА	109.5	35
H1 – C1 – C2			
H1 – C1 – H3			
H2 – C1 – C2			
H2 – C1 – H3			
C1 – C2 – H4			
C1 – C2 – H5			
H3 – C1 – C2			
H4 – C2 – C5			
H14 – C11 H13	ПА		
H14 – C11 – C5			
H14 – C11 H12			
H13 – C11 – C5			
H13 – C11 H12			
C11 – C8 – C5			
C11 – C8 – H10			

H12 – C11 – C5			
H9 – C8 – C5			
H9 – C8 – H10			
C8 – C5 – H7			
C8 – C5 – H6			
H10 – C8 – C5			
H7 – C5 – H6			
H16 – C14 – C11			
H16 – C14 – C10			
H16 – C14 – H17			
H15 – C14 – C11			
H15 – C14 – H17			
C14 – C11 – H17			
C14 – C11 – H10			
H17 – C14 – C11			
H13 – C11 – C5	БА		
H13 – C11 – H12			
C11 – C8 – H9			
C11 – C8 – H10			
H12 – C11 – C5			
H9 – C8 – C5			
H9 – C8 – H10			
C8 – C5 – H7			
C8 – C5 – H6			
H10 – C8 – C5			
H7 – C5 – H6			
C11 – C8 – C5	ПА		
C14 – C11 – C8	БА	109.5	40
C11 – C8 – C5			

Таблица 4. Угловые параметры, представленные в работе [19]

двугранный угол	катион	V1, ккал/моль	V2, ккал/моль	V3, ккал/моль
H1-C1-C2-H4	ЭА	0	0	0.318
H1-C1-C2-H5				
H2-C1-C2-H4				
H2-C1-C2-H5				
H3-C1-C2-H4				
H3-C1-C2-H5				
H14 – C11 – C8 – H9	ПА			

H14 – C11 – C8 – H1							
H13 – C11 – C8 – H9							
H13 – C11 – C8 – H1							
H12 – C11 – C8 – H9							
H12 – C11 – C8 – H1							
H9 – C8 – C5 – H7							
H9 – C8 – C5 – H6							
H10 – C8 – C5 – H7							
H10 – C8 – C5 – H6							
H16 – C14 – C11 – H1	БА						
H16 – C14 – C11 – H1							
H15 – C14 – C11 – H1							
H15 – C14 – C11 – H1							
H17 – C14 – C11 – H1							
H17 – C14 – C11 – H1							
H13 – C11 – C8 – H9							
H13 – C11 – C8 – H1							
H12 – C11 – C8 – H9							
H12 – C11 – C8 – H1							
H9 – C8 – C5 – H7							
H9 – C8 – C5 – H6							
H10 – C8 – C5 – H7							
H10 – C8 – C5 – H6							
H14 – C11 – C8 – C5	ПА						
H13 – C11 – C8 – C5							
C11 – C8 – C5 – H7							
C11 – C8 – C5 – H6							
H12 – C11 – C8 – C5							
H16 – C14 – C11 – C	БА	0	0	0.366			
H15 – C14 – C11 – C							
C14 – C11 – C8 – H9							
C14 – C11 – C8 – H1							
H17 – C14 – C11 – C							
H13 – C11 – C8 – C5							
C11 – C8 – C5 – H7							
C11 – C8 – C5 – H6							
H12 – C11 – C8 – C5							
C14 – C11 – C8 – C5	БА	1.74	-0.157	0.279			
C11 – C8 – C5 – N1	ПА	2732	-0.229	0.485			
C11 – C8 – C5 – N1	БА						
H1 - C1 - C2 - N	ЭА	0	0	0.384			
H2 - C1 - C2 - N							
H3-C1-C2-N							

H9 – C8 – C5 – N1	ПА			
H10 – C8 – C5 – N1				
H9 – C8 – C5 – N1	БА			
H10 – C8 – C5 – N1				
C1-C2-N-H6	ЭА			
C1-C2-N-H8				
C1-C2-N-H7				
C8 – C5 – N1- H3	ПА	0	0	0.347
C8 – C5 – N1 – H2				
C8 – C5 – N1 – H4				
C8 – C5 – N1- H3	БА			
C8 – C5 – N1 – H2				
C8 – C5 – N1 – H4				
H4 – C2 – N – H6	ЭА			
H4 – C2 – N – H8				
H4-C2-N-H7				
H5-C2-N-H6				
H5-C2-N-H8				
H5-C2-N-H7				
H7 – C5 – N1 – H3	ПА	0	0	0.261
H7 – C5 – N1 – H2				
H7 – C5 – N1 – H4				
H6 – C5 – N1 – H3				
H6 – C5 – N1 – H2				
H6 – C5 – N1 – H4				
H7 – C5 – N1 – H3	БА			
H7 – C5 – N1 – H2				
H7 – C5 – N1 – H4				
H6 – C5 – N1 – H3				
H6 – C5 – N1 – H2				
H6 – C5 – N1 – H4				

Таблица 5. Параметры скручивания, представленные в работе [19]

Модельные параметры, представленные в работе [20]:

$$E_{total} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right] \quad (5)$$

СВЯЗЬ	КАТИОН	r_{eq} , Å	K_r , ккал/(моль*Å ²)
C1 – C2	ЭА	1.526	310.0
C11 – C8	ПА		
C8 – C5			
C14 – C11	БА		

C11 – C8			
C8 – C5			
C1 – H1	ЭА	1.090	340.0
C1 – H2			
C1 – H3			
C2 – H4			
C2 – H5			
C11 – H12			
C11 – H13			
C11 – H14			
C8 – H9			
C8 – H10			
C5 – H6			
C5 – H7			
H15 – C14	БА		
H16 – C14			
H17 – C14			
H12 – C11			
H13 – C11			
H9 – C8			
H10 – C8			
H6 – C5			
H7 – C5			
C2 – N	ЭА	1.471	367.0
C5 – N1	ПА		
C5 – N1	БА		
H6 – N	ЭА	1.010	434.0
H7 – N			
H8 – N			
H2 – N1	ПА		
H3 – N1			
H4 – N1			
H2 – N1	БА		
H3 – N1			
H4 – N1			

Таблица 6. Параметры потенциала связи, представленные в работе [20]

плоский угол	катион	θ , градусы	K_{θ} , ккал/(моль*радиан ²)
H1-C1-H2	ЭА	35	109.5
H1-C1-H3			
H2-C1-H3			

H14 – C11 H13	ПА			
H14 – C11 H12				
H13 – C11 H12				
H9 – C8 – H10				
H16 – C14 H15	БА			
H16 – C14 H17				
H15 – C14 H17				
H13 – C11 H12				
H9 – C8 – H10				
H1-C1-C2	ЭА			50
H2-C1-C2				
H3-C1-C2				
H14 – C11 – C	ПА			
H13 – C11 – C				
C11 – C8 – H9				
C11 – C8 – H1				
H12 – C11 – C				
H9 – C8 – C5				
H10 – C8 – C5				
H16 – C14 C11	БА			
H15 – C14 C11				
C14 – C11 H13				
C14 – C11 H12				
H17 – C14 C11				
H13 – C11 – C				
C11 – C8 – H9				
C11 – C8 – H1				
H12 – C11 – C				
H9 – C8 – C5				
H10 – C8 – C5				
C11 – C8 – C5		ПА	40	109.5

C14 – C11 – C	БА		
C11 – C8 – C5			
C1-C2-H4	ЭА	50	109.5
C1-C2-H5			
C8 – C5 – H7	ПА	50	109.5
C8 – C5 – H6			
C8 – C5 – H7	БА	50	109.5
C8 – C5 – H6			
C1-C2-N	ЭА	80	111.2
C8 – C5 – N1	ПА		
C8 – C5 – N1	БА		
H4-C2-N	ЭА	50	109.5
H5-C2-N			
H7 – C5 – N1	ПА	50	109.5
H6 – C5 – N1			
H7 – C5 – N1	БА	50	109.5
H6 – C5 – N1			
H4-C2-H5	ЭА	35	109.5
H7 – C5 – H6	ПА		
H7 – C5 – H6	БА		
C2-N-H6	ЭА	50	109.5
C2-N-H8			
C2-N-H7			
C5 – N1 – H3	ПА	50	109.5
C5 – N1 – H2			
C5 – N1 – H4			
C5 – N1 – H3	БА	50	109.5
C5 – N1 – H2			
C5 – N1 – H4			
H6-N-H8	ЭА	35	109.5
H7-N-H8			
H6-N-H7			
H3 – N1 – H2	ПА	35	109.5
H3 – N1 – H4			
H4 – N1 – H2			
H3 – N1 – H2	БА	35	109.5
H3 – N1 – H4			
H4 – N1 – H2			

Таблица 7. Угловые параметры, представленные в работе [20]

двугранный угол	катион	$\frac{V_n}{2}$, ккал/моль	γ , градусы	n
-----------------	--------	--------------------------------	-----------------------	-----

C1 – C2 – N – H6	ЭА			
C1 – C2 – N – H8				
C1 – C2 – N – H7				
H4 – C2 – N – H6				
H4 – C2 – N – H8				
H4 – C2 – N – H7				
H5 – C2 – N – H6				
H5 – C2 – N – H8				
H4 – C2 – N – H7				
C8 – C5 – N1- H3	ПА	1.4	0	3
C8 – C5 – N1 – H2				
C8 – C5 – N1 – H4				
H7 – C5 – N1 – H3				
H7 – C5 – N1 – H2				
H7 – C5 – N1 – H4				
H6 – C5 – N1 – H3				
H6 – C5 – N1 – H2				
H6 – C5 – N1 – H4				
C8 – C5 – N1- H3	БА			
C8 – C5 – N1 – H2				
C8 – C5 – N1 – H4				
H7 – C5 – N1 – H3				
H7 – C5 – N1 – H2				
H7 – C5 – N1 – H4				
H6 – C5 – N1 – H3				
H6 – C5 – N1 – H2				
H6 – C5 – N1 – H4				
H1 – C1 – C2 – H4	БА	1.4	0	3
H1 – C1 – C2 – N				
H1 – C1 – C2 – H5				
H2 – C1 – C2 – H4				
H2 – C1 – C2 – N				
H2 – C1 – C2 – H5				
H3 – C1 – C2 – H4				
H3 – C1 – C2 – N				
H3 – C1 – C2 – H5				
H14 – C11 – C8 – H9	ПА			
H14 – C11 – C8 – C5				
H14 – C11 – C8 – H1				
H13 – C11 – C8 – H9				
H13 – C11 – C8 – C5				
H13 – C11 – C8 – H1				
C11 – C8 – C5 – H7				

C11 – C8 – C5 – N1				
C11 – C8 – C5 – H6				
H12 – C11 – C8 – H9				
H12 – C11 – C8 – C5				
H12 – C11 – C8 – H1				
H9 – C8 – C5 – H7				
H9 – C8 – C5 – N1				
H9 – C8 – C5 – H6				
H10 – C8 – C5 – H7				
H10 – C8 – C5 – N1				
H10 – C8 – C5 – H6				
H16 – C14 – C11 H13				
H16 – C14 – C11 – C				
H16 – C14 – C11 H12				
H15 – C14 – C11 H13				
H15 – C14 – C11 – C				
H15 – C14 – C11 H12				
C14 – C11 – C8 – H9				
C14 – C11 – C8 – C5				
C14 – C11 – C8 – H1				
H17 – C14 – C11 H13				
H17 – C14 – C11 – C				
H17 – C14 – C11 H12				
H13 – C11 – C8 – H9				
H13 – C11 – C8 – C5				
H13 – C11 – C8 – H1				
C11 – C8 – C5 – H7				
C11 – C8 – C5 – N1				
C11 – C8 – C5 – H6				
H12 – C11 – C8 – H9				
H12 – C11 – C8 – C5				
H12 – C11 – C8 – H1				
H9 – C8 – C5 – H7				
H9 – C8 – C5 – N1				
H9 – C8 – C5 – H6				
H10 – C8 – C5 – H7				
H10 – C8 – C5 – N1				

H10 – C8 – C5 – H6

Таблица 8. Параметры скручивания, представленные в работе [20]

атом	катион	$R, \text{Å}$	$\epsilon, \text{ккал/моль}$
H1, H2, H3	ЭА	1.4870	0.0157
H9, H10, H12, H13, H14	ПА		
H9, H10, H12, H13, H15, H16, H17	БА		
H4, H5	ЭА	1.1	0.0157
H6, H7	ПА		
H6, H7	БА		
H6, H7, H8	ЭА	0.6	0.0157
H2, H3, H4	ПА		
H2, H3, H4	БА		
C1, C2	ЭА	1.908	0.1094
C5, C8, C11	ПА		
C5, C8, C11, C14	БА		
N	ЭА	1.875	0.17
N1	ПА		
N1	БА		

Таблица 9. Параметры Леннарда-Джонса, представленные в работе [20]

Модельные параметры, представленные в работе [21]:

$$E_{total} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right] + \sum_{H-bonds} \left[\frac{C_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{R_{ij}^{10}} \right] \quad (5)$$

связь	катион	$r_{eq}, \text{Å}$	$K_r, \text{ккал}/(\text{моль} \cdot \text{Å}^2)$
C1 – C2	ЭА	1.526	310.0
C11 – C8	ПА		
C8 – C5			
C14 – C11	БА		
C11 – C8			
C8 – C5			
C1 – H1	ЭА	1.090	331.0
C1 – H2			
C1 – H3			
C2 – H4			
C2 – H5			
C11 – H12	ПА		
C11 – H13			

C11 – H14			
C8 – H9			
C8 – H10			
C5 – H6			
C5 – H7			
H15 – C14			
H16 – C14			
H17 – C14			
H12 – C11			
H13 – C11	БА		
H9 – C8			
H10 – C8			
H6 – C5			
H7 – C5			
C2 – N	ЭА		
C5 – N1	ПА	1.471	367.0
C5 – N1	БА		
H6 – N			
H7 – N	ЭА		
H8 – N			
H2 – N1			
H3 – N1	ПА	1.010	434.0
H4 – N1			
H2 – N1			
H3 – N1	БА		
H4 – N1			

Таблица 10. Параметры потенциала связи, представленные в работе [21]

плоский угол	катион	K_{θ} , ккал/(моль*радиан ²)	θ , градусы
H1 – C1 – H2			
H1 – C1 – H3			
H2 – C1 – H3	ЭА		
H4 – C2 – H5			
H14 – C11 – H13			
H14 – C11 – C8			
H13 – C11 – H12	ПА	36	109.5
H9 – C8 – H10			
H7 – C5 – H6			
H16 – C14 – H15			
H16 – C14 – H17			
H15 – C14 – H17	БА		
H13 – C11 – H12			

H9 – C8 – H10				
H7 – C5 – H6				
H1 – C1 – C2	ЭА	35	109.5	
H2 – C1 – C2				
C1 – C2 – H4				
C1 – C1 – H5				
H3 – C1 – C2				
H14 – C11 – H12				ПА
H13 – C11 – C8				
C11 – C8 – H9				
C11 – C8 – H10				
H12 – C11 – C8				
H9 – C8 – C5				
C8 – C5 – H7				
C8 – C5 – H6				
H10 – C8 – C5				
H16 – C14 – C11	БА			
H15 – C14 – C11				
C14 – C11 – H13				
C14 – C11 – H12				
H17 – C14 – C11				
H13 – C11 – C8				
C11 – C8 – H9				
C11 – C8 – H10				
H12 – C11 – C8				
H9 – C8 – C5				
C8 – C5 – H7				
C8 – C5 – H6				
H10 – C8 – C5				
C11 – C8 – C5		ПА	40	109.5
C14 – C11 – C8	БА			
C11 – C8 – C5				
C1 – C1 – N	ЭА	80	111.2	
C8 – C5 – N1	ПА			
C8 – C5 – N1	БА			
H4 – C2 – N	ЭА	35	109,5	
H5 – C2 – N				
H7 – C5 – N1	ПА			
H6 – C5 – N1				
H7 – C5 – N1	БА			
H6 – C5 – N1				
C2 – N – H6	ЭА			35

C2 – N – H8			
C2 – N – H7			
C5 – N1 – H3			
C5 – N1 – H2	ЭА		
C5 – N1 – H4			
C5 – N1 – H3			
C5 – N1 – H2	БА		
C5 – N1 – H4			
H6 – N – H8			
H7 – N – H8	ЭА		
H6 – N – H7			
H3 – N1 – H2			
H3 – N1 – H4	ПА	35	109.5
H4 – N1 – H2			
H3 – N1 – H2			
H3 – N1 – H4	БА		
H3 – N1 – H4			
H4 – N1 – H2			

Таблица 11. Угловые параметры, представленные в работе [21]

двугранный угол	катион	$\frac{V_n}{2}$, ккал/моль	Υ , градусы	n
H1 – C1 – C2 – H4	ЭА			
H1 – C1 – C2 – N				
H1 – C1 – C2 – H5				
H2 – C1 – C2 – H4				
H2 – C1 – C2 – N				
H2 – C1 – C2 – H5				
H3 – C1 – C2 – H4				
H3 – C1 – C2 – N				
H3 – C1 – C2 – H5				
H14 – C11 – C8 – H9	ПА	1.3	0	3
H14 – C11 – C8 – C5				
H14 – C11 – C8 – H1				
H13 – C11 – C8 – H9				
H13 – C11 – C8 – C5				
H13 – C11 – C8 – H1				
C11 – C8 – C5 – H7				
C11 – C8 – C5 – N1				
C11 – C8 – C5 – H6				
H12 – C11 – C8 – H9				
H12 – C11 – C8 – C5				
H12 – C11 – C8 – H1				
H9 – C8 – C5 – H7				

H9 – C8 – C5 – N1					
H9 – C8 – C5 – H6					
H10 – C8 – C5 – H7					
H10 – C8 – C5 – N1					
H10 – C8 – C5 – H6					
H16 – C14 – C11 – H1	БА				
H16 – C14 – C11 – C					
H16 – C14 – C11 – H1					
H15 – C14 – C11 – H1					
H15 – C14 – C11 – C					
H15 – C14 – C11 – H1					
C14 – C11 – C8 – H9					
C14 – C11 – C8 – C5					
C14 – C11 – C8 – H1					
H17 – C14 – C11 – H1					
H17 – C14 – C11 – C					
H17 – C14 – C11 – H1					
H13 – C11 – C8 – H9					
H13 – C11 – C8 – C5					
H13 – C11 – C8 – H1					
C11 – C8 – C5 – H7					
C11 – C8 – C5 – N1					
C11 – C8 – C5 – H6					
H12 – C11 – C8 – H9					
H12 – C11 – C8 – C5					
H12 – C11 – C8 – H1					
H9 – C8 – C5 – H7					
H9 – C8 – C5 – N1					
H9 – C8 – C5 – H6					
H10 – C8 – C5 – H7					
H10 – C8 – C5 – N1					
H10 – C8 – C5 – H6					
C1 – C2 – N – H6		ЭА	1.4	0	3
C1 – C2 – N – H8					
C1 – C2 – N – H7					
H4 – C2 – N – H6					
H4 – C2 – N – H8					
H4 – C2 – N – H7					
H5 – C2 – N – H6					
H5 – C2 – N – H8					
H4 – C2 – N – H7					
C8 – C5 – N1- H3	ПА				
C8 – C5 – N1 – H2					

C8 – C5 – N1 – H4	БА			
H7 – C5 – N1 – H3				
H7 – C5 – N1 – H2				
H7 – C5 – N1 – H4				
H6 – C5 – N1 – H3				
H6 – C5 – N1 – H2				
H6 – C5 – N1 – H4				
C8 – C5 – N1 – H3				
C8 – C5 – N1 – H2				
C8 – C5 – N1 – H4				
H7 – C5 – N1 – H3				
H7 – C5 – N1 – H2				
H7 – C5 – N1 – H4				
H6 – C5 – N1 – H3				
H6 – C5 – N1 – H2				
H6 – C5 – N1 – H4				

Таблица 12. Параметры скручивания, представленные в работе [21]

атом	катион	$R, \text{Å}$	$\epsilon, \text{ккал/моль}$
H1, H2, H3, H4, H5	ЭА	1.54	0.010
H6, H7, H9, H10, H12, H13, H14	ПА		
H6, H7, H9, H10, H12, H13, H15, H16, H17	БА		
H6, H7, H8	ЭА	1.00	0.020
H2, H3, H4	ПА		
H2, H3, H4	БА		
C1, C2	ЭА	1.80	0.060
C5, C8, C11	ПА		
C5, C8, C11, C14	БА		
N	ЭА	1.85	0.080
N1	ПА		
N1	БА		

Таблица 13. Параметры Леннарда-Джонса, представленные в работе [21]

Использованные в представленных расчетах модельные параметры нитрат-аниона, взятые из работы [10], приведены в таблице 14.

Тип атома	$\epsilon, \text{ккал/моль}$	$\sigma, \text{Å}$	$q, \text{a.e.}$
N	0,200	3,900	+0,860
O_N	0,156	3,154	-0,620

Таблица 14. Модельные параметры нитрат-аниона, использованные в расчетах

Параметры для катион этиламмония, взятые из работ [16, 26], представлены в таблицах 15 – 19.

атом	σ , Å	ϵ , ккал/моль
C1, C2	3,5	0,066
N	3,25	0,170
H1, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H8	2,5	0,03

Таблица 15. Параметры потенциала Леннард-Джонса для катионов этиламмония

атом	q, а.е.
C1	-0,377
C2	-0,131
N	-0,627
H2	0,204
H1, H3	0,161
H4, H5	0,214
H6, H7	0,392
H8	0,397

Таблица 16. Модельные заряды для катионов этиламмония

связь	K_r , ккал/(моль*Å ²)	r_{eq} , Å
СТ – НС	340	1,090
СТ – НР	340	1,090
СТ – N3	367	1,471
Н – N3	434	1,010
СТ – СТ	310	1,526

Таблица 17. Параметры потенциала связи для катионов этиламмония

плоский угол	K_θ , ккал/(моль*радиан ²)	θ_{eq} , градусы
C1 – C2 – N3	80	111,20
H(1, 2, 3) – C1 – H(1, 2, 3)	35	109,50
H(1, 2, 3) – C1 – C2	50	109,50
C1 – C2 – H(4, 5)	50	109,50
C2 – N – H(6, 7, 8)	50	109,50
H(4, 5) – C2 – N	50	109,50
H(4, 5) – C2 – H(4, 5)	35	109,50
H(6, 7, 8) – N – H(6, 7, 8)	35	109,50

Таблица 18. Угловые параметры для катионов этиламмония

Двугранный угол	No. of paths	$\frac{V_n}{2}$, ккал/моль	Υ , градусы	n
C1 – C2 – N – H(6, 7, 8)	9	1,40	0,0	3,0
H(4, 5) – C2 – N – H(6, 7, 8)				
H(1, 2, 3) – C1 – C2 – H(4, 5)	9	1,40	0,0	3,0
H(1, 2, 3) – C1 – C2 – N				

Таблица 19. Параметры скручивания для катионов этиламмония

Правительство Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Кафедра ядерно-физических методов исследования

Нестерова Ольга Сергеевна

**Структура нитратов этил-, пропил- и бутиламмония по данным метода
молекулярной динамики**

Направление 03.03.01 «Прикладные математика и физика»

Бакалаврская работа

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., доцент А. В. Егоров

Рецензент:

к. х. н., доцент В. В. Сизов

Санкт-Петербург

2017