

Тема работы.

Исследование микроструктурирования ионных жидкостей и фталатов методом молекулярной динамики

Состав коллектива.

Алимов Дмитрий Валерьевич, МТЦ СО РАН, лаборант, студент НГУ, d.alimov@g.nsu.ru

Иванов Михаил Юрьевич, МТЦ СО РАН, н.с.

Бакулина Ольга Денисовна, МТЦ СО РАН, студент НГУ, м.н.с

Научное содержание работы

1. Постановка задачи.

Изучить особенности динамики в система $\text{Vmim}[\text{BF}_4]$ – ТЕМРО и DBP – ТЕМРО методом классической МД, на основе чего определить локализацию либрационной аномалии: наблюдается ли данный эффект в чистом растворителе или только в окрестности радикала. Также необходимо установить возможные взаимодействия в системе радикал-растворитель, влияющие на величину наблюдаемого либрационного эффекта.

2. Современное состояние проблемы.

В ряде работ^[1-9] была исследована температурная зависимость микровязкости при помощи стационарного и импульсного ЭПР. Проводилась шоковое стеклование образца при температуре жидкого азота, после чего происходил медленный нагрев до комнатной температуры. Был обнаружен локальный минимум данного параметра, вызванный изменением микроструктурирования ИЖ, в результате которого образуются области, обладающие меньшей и большей плотностью^[3, 9]. Для ряда ИЖ $[\text{Cn}^{\text{mim}}]\text{BF}_4$ ($n = 0-12$) аномалию демонстрируют ИЖ с длиной алкильной цепи $n = 3-10$; кроме того, была обнаружена зависимость от четности числа n ^[5].

Были проведены подобные эксперименты для ряда стеклюющихся растворителей, которые не являются ИЖ, но при этом имеют похожую структуру. В частности, для фталатов наблюдалось поведение аналогичное поведению ИЖ $[\text{C}^n \text{mim}]\text{BF}_4$ на основе имидазолия, с той же длиной алкильной цепи^[10].

3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

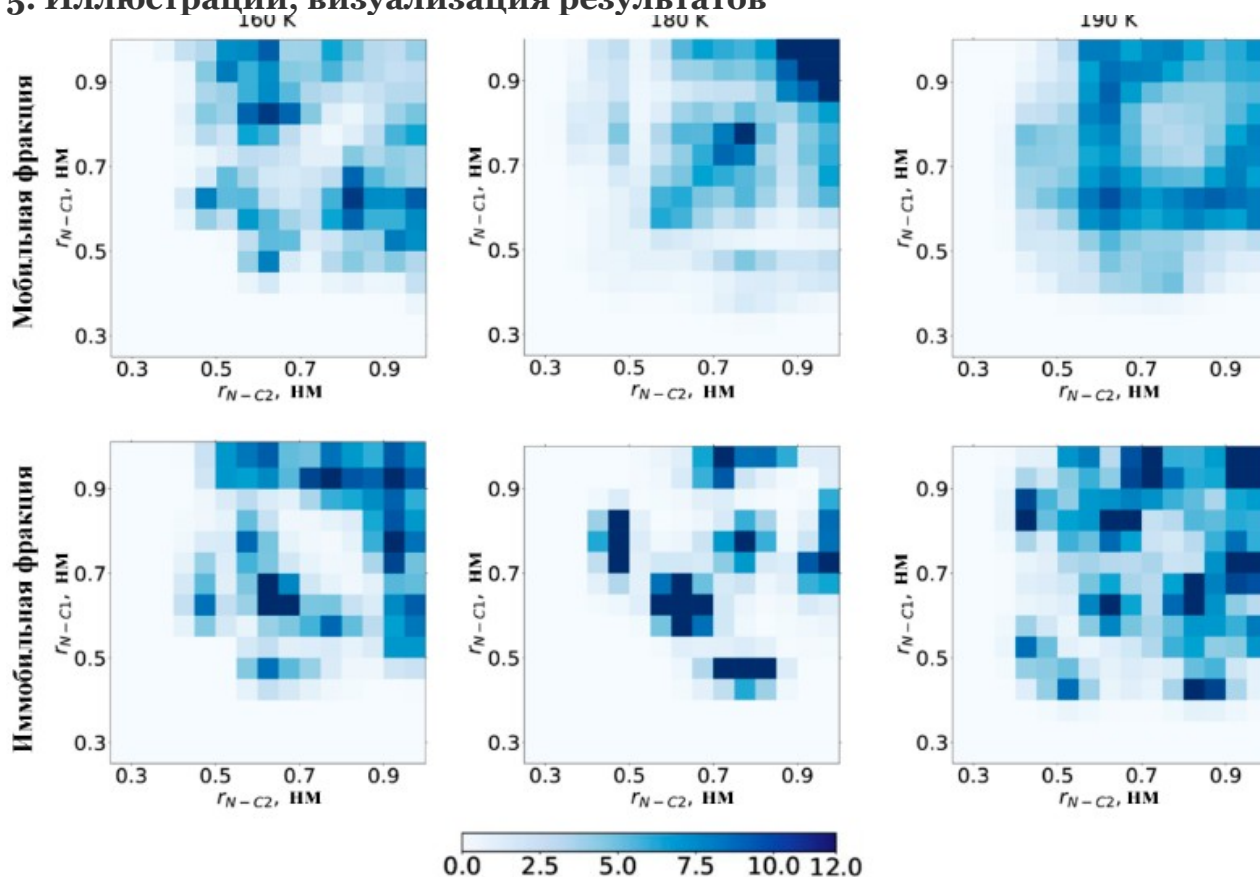
1. Разработка методики описания структурной аномалии в ИЖ в терминах мобильных и иммобилизованных радикалов. Было решено использовать классическую МД (GROMACS, OPLS-AA). Параметры и топологию исследуемых молекул оптимизировать при помощи квантовой химии (ORCA, V3LYP, TZVP). Была рассчитана траектория при 300 К, из которой были найдены начальные конфигурации для низкотемпературных расчетов (160, 180, 190 К). Было получено по 80 NVT 40 ps траектории для каждой из трех температур. При анализе траектории разделялись в зависимости от типа движения радикала. Было введено определение параметра $M(T)$ спинового зонда на основе его вращательного спектра, согласующееся с данными ЭПР эксперимента.

2. Разработана методика классификации либрационного движения радикала, позволяющую определить величину $L(T)$.
3. Была исследовано взаимодействие радикала с его первой сольватной оболочкой. На основе библиотеки mdtraj был проведен анализ функций радиального распределения (rdf) атомных групп растворителя вблизи радикала в зависимости от температуры и корреляцию вращения радикала с движением окружающих его молекул.
4. Было исследовано изменение динамики и структурирования в чистом растворителе. Для этого были построены rdf наиболее важных атомных групп и определены параметры либрации. Также были изучены упорядоченность растворителя и его кластеризация.

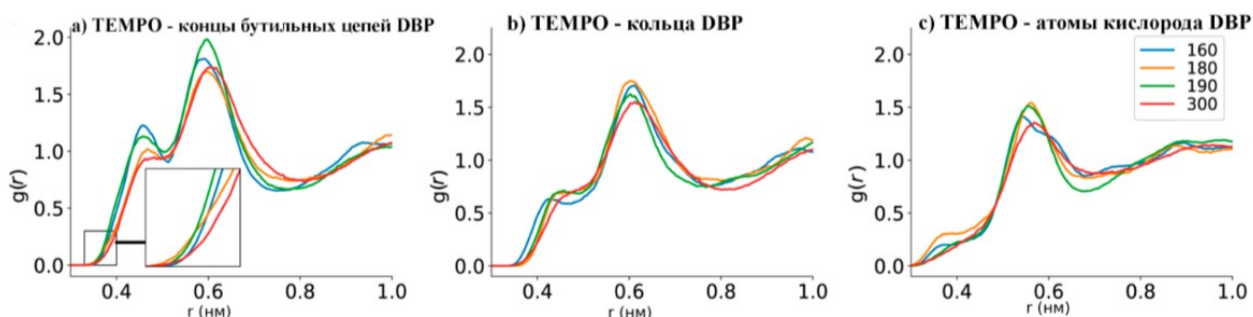
4. Полученные результаты.

1. Была разработана МД методика описания либрационной аномалии в ИЖ в терминах мобильных и иммобилизованных радикалов. Полученное значение параметра $M(T)$ хорошо согласуется с экспериментальным. Также было показано, что различным фракциям радикалов соответствуют различные типы сольватации.
2. Был разработан МД метод описания вращательного движения радикалов: были определены способы вычисления параметров динамических и стохастических либраций. Численно не удалось воспроизвести аномалию, однако в системе TEMPO-[Bmim]BF₄ наблюдается существенное уменьшение скорости роста параметра L_s при соответствующих аномалии температурах по сравнению с системой DBP-TEMPO, что коррелирует с величиной наблюдаемого в эксперименте аномального эффекта. Более того, была показана взаимосвязь стохастических либраций ближайших бутильных цепей растворителя и либраций радикала.
3. При фазовом переходе стекло-жидкость наблюдается существенное перестроение сольватной оболочки TEMPO в [Bmim]BF₄, в то время как изменения в системе TEMPO-DBP незначительны, что также коррелирует с величиной аномального эффекта, наблюдаемого в ЭПР эксперименте. Показано, что существенное изменение в пространственном распределении и динамике происходит с бутильными цепями. Скачки радикала на большие углы обусловлены изменением расположения бутильных цепей ближайших молекул растворителя.
4. В чистом растворителе не происходит немонотонных изменений ни в радиальных распределениях, ни в динамике растворителя, что говорит о локализации аномалии в окрестности радикалов.

5. Иллюстрации, визуализация результатов



Распределение расстояний от TEMPO до бутильных цепей DBP для мобильной (верхний ряд) и иммобильной (нижний ряд) фракций.



Радиальные функции распределения функциональных групп DBP относительно TEMPO.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Кластер НГУ использовался для проведения расчетов методом квантовой химии для параметризации молекул исследуемой системы, что является ключевым фактором в построении корректной модели взаимодействия радикал-растворитель.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы.

1. M. Yu. Ivanov, O. D. Bakulina, D. V. Alimov, S. A. Prikhod'ko, S. L. Veber, S. Pylaeva, N. Yu. Adonin, M. V. Fedin. Inherent heterogeneities and nanostructural anomalies in organic glasses revealed by EPR. *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 4973-4978.

2. Alimov, D.V.; Ivanov, M.Y.; Pylaeva, S.; Fedin, M.V. Structural Anomaly in Glasses: Molecular Dynamics Study of Organic Radical in Dibutylphthalate at Different Temperatures. *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 14859.
<https://doi.org/10.3390/ijms232314859>

1. Kirilina E. P. et al. Librational dynamics of nitroxide molecules in a molecular glass studied by echo-detected EPR // *Applied Magnetic Resonance*. – 2001. – Т. 21. – №. 2. – С. 203-221.
2. Golysheva E. A. et al. Electron spin echo detection of stochastic molecular librations: Non-cooperative motions on solid surface // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2019. – Т. 309. – С.106621.
3. Maniero A. L. et al. Dynamics and spin relaxation of tempone in a host crystal. An ENDOR, high field EPR and electron spin echo study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 1999. – Т. 1. – №. 17. – С. 4015-4023.
4. Kirilina E. P., Grigoriev I. A., Dzuba S. A. Orientational motion of nitroxides in molecular glasses: Dependence on the chemical structure, on the molecular size of the probe, and on the type of the matrix // *The Journal of chemical physics*. – 2004. – Т. 121. – №. 24. – С. 12465-12471.
5. Kirilina E. P. et al. Molecular dynamics of nitroxides in glasses as studied by multi frequency EPR // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2005. – Т. 43. – №. S1. – С. S119-S129.
6. Дзюба С. А. Основы магнитного резонанса // Ч. I: Спектры магнитного резонанса: Учеб. пособие/Новосиб. ун-г. Новосибирск. – 2009.
7. Ivanov M. Y. et al. Validation of Structural Grounds for Anomalous Molecular Mobility in Ionic Liquid Glasses // *Molecules*. – 2021. – Т. 26. – №. 19. – С. 5828.
8. Ivanov M. Y., Surovtsev N. V., Fedin M. V. Ionic liquid glasses: properties and applications // *Russian Chemical Reviews*. – 2022. – Т. 91. – №. 3. – С. RCR5031.
9. Ivanov M. Y. et al. Peek Inside the Water Mixtures of Ionic Liquids at Molecular Level: Microscopic Properties Probed by EPR Spectroscopy // *International journal of molecular sciences*. – 2021. – Т. 22. – №. 21. – С. 11900.