

стие перекрыто находящимся на ленте конвейера грузом. При уменьшении количества груза, поступающего на лоток, падает количество груза на ленте приёмного конвейера, в результате чего происходит разгрузка бункера.

Следовательно, в отличие от работы сглаживающего бункера, основной поток груза проходит по лотку и перегружается на приёмный конвейер, и только небольшая часть груза, создающая пиковые нагрузки, подаётся в бункер.

Такое устройство позволит без большого объёма бункера и дополнительного приводного механизма (питателя) сглаживать неравномерность грузопотока в местах перегрузки с участков конвейеров на сборные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прогрессивные техника и технология на подземном транспорте угольных шахт // С.Я. Петренко, Г.Я. Палант, В.В. Шконда, А.Н. Чупика. – К.: Техника, 1990. – 271 с.
2. Основные методические положения по расчету, проектированию и эксплуатации подземных бункеров // Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский угольный институт. – Караганда, 1985.
3. Системы подземного транспорта на угольных шахтах / Под ред. В.А. Пономаренко. – М.: Недра, 1975. – 309 с.
4. Свешников А.А. Прикладные методы теории случайных функций. – М.: Наука, 1968. – 463 с.
5. Тихонов В.И., Миронов М.А. Марковские процессы. – М.: Советское радио, 1977. – 488 с.
6. Транспорт на горных предприятиях / Под общ. ред. проф. Б.А. Кузнецова. Из-во 2-е, перераб. и доп. – М.: Недра, 1976. – 552 с.
7. Шахмейстер Л.Г., Солод Г.И. Подземные конвейерные установки / Под ред. чл.-корр. АН СССР А.О. Спиваковского. М.: Недра, 1976. – 432 с.

УДК 622.831.322

М.н.с. М.Г. Корнилов
(ИГТМ НАН Украины)

МОЛЕКУЛЯРНО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

На основі використання експериментальних даних щодо молекулярного складу вугілля побудовано модель структури вугільної речовини із застосуванням методу молекулярної механіки та виконано її прив'язку до одного з розроблених на теперішній час силових полів.

MOLECULAR-MECHANICAL MODEL OF COAL SUBSTANCE STRUCTURE

On base of available experimental data about molecular composition of coal model of the structure of coal material with application the molecular mechanics method is built and its binding to one of designed currently force fields is made.

Одним из основных факторов, определяющих поведение угольного массива при нарушении его равновесного состояния, является его молекулярная структура. В связи с этим существует необходимость построения молекулярной модели угля, при помощи которой можно было бы оценить вклад этого фактора.

Согласно наиболее широко распространенной концепции строения угля [1, 2, 3], межпоровое пространство угольного вещества можно представить графитоподобными слоями с межслоевым расстоянием порядка 3,4 – 4,0 Å [1]. Эти

слои состоят из колец конденсированного углерода, окруженных алифатической бахромой, и представляют собой структурную единицу угольного вещества – кластер, который может быть отождествлен со звеном полимера [3]. При этом в процессе метаморфизма наблюдается постоянный рост содержания колец конденсированного углерода за счет уменьшения содержания алифатической бахромы.

Построение и исследование механического поведения молекулярных структур может быть выполнено при помощи метода молекулярной механики [4] – подхода, основанного на следующем предположении: потенциальная энергия атомов молекулярной структуры зависит только от их взаимного расположения, и может быть определена для любого набора положений этих атомов. Основным уравнением молекулярной механики является потенциал взаимодействия, устанавливающий энергии взаимодействия между атомами и молекулами в системе. В самом общем виде он может быть записан следующим образом [4]:

$$f=U(r-r_{0i}, K_{ri}, \theta-\theta_{0i}, K_{\theta i}, SC, SF, V_i, n, r^*_i, \epsilon_i, q_i) \quad (1)$$

где r и r_0 – соответственно длина валентной связи и ее равновесное значение; K_r – силовая константа валентного взаимодействия; θ и θ_0 – валентный угол связи и равновесное его значение; K_θ – силовая константа для деформационного взаимодействия; CS и SF – параметры, учитывающие ангармонизм колебаний соответственно валентных и деформационных колебаний; V_n – потенциалы, определяющие высоты барьеров конформационных переходов, обусловленные только торсионными взаимодействиями; n – кратность торсионных барьеров; r_{ij} – расстояние между атомами; ϵ_i и r^*_i – параметры дисперсионного взаимодействия; q_i – заряд i -той частицы.

Указанные параметры потенциала (1) представляют собой набор констант, характеризующих взаимодействие между атомами и называются силовыми полями. Параметры силовых полей были получены спектрометрическими исследованиями. К настоящему времени разработано достаточно много силовых полей. По своему назначению они делятся на две группы. К первой группе относят силовые поля, разработанные для моделирования органических соединений, в которой, в свою очередь, можно выделить две подгруппы. В первую подгруппу входят силовые поля общего назначения, но предназначенные для моделирования небольших молекул – MM2, MM+ и MM3 [5], хотя позже было показано, что они применимы и для макромолекул, и Tripos [6]. Ко второй относят силовые поля, разработанные для моделирования биологических молекул: AMBER [7], CHARMM [8], GROMOS [9], MMFF [10], OPLS [11]. Вторую группу составляют силовые поля, разработанные для моделирования как органических, так и неорганических веществ, например, UFF [12] и Dreiding [14]. Помимо своего назначения эти силовые поля имеют ряд различных особенностей. Например, силовое поле MM+ способно при расчете моделировать ангармонизм колебаний атомов в молекулах и содержит уточненные данные для моделирования торсионных переходов, а силовое поле OPLS разработано для моде-

лирования растворов белковых молекул и включает в себя более точные параметры для расчета невалентных взаимодействий. Некоторые силовые поля в явном виде учитывают водородные связи, в то время как другие учитывают их через электростатические взаимодействия.

На основе использования основных принципов молекулярной механики в данной работе построена молекулярная модель угольного вещества как совокупность графитоподобных слоев и выполнена привязка ее к одному из потенциальных полей. При построении модели считалось, что содержание углерода в угле составляет 89,10%. В соответствии с данными [3], элементарный кластер угольного вещества данной степени метаморфизма содержит следующие химические группы атомов: $\text{C}_{\text{ар}} - 4,8$; $\text{CH}_3 - 1,7$; $\text{CH}_2 - 2,1$; $\text{CH} - 1,4$; $\text{C}_{\text{ар}} - 12,0$; $\text{C}=\text{O} - 0,2$; $\text{OH} - 0,5$, количество колец ароматического углерода – 4–5. Построение модели было начато с конденсированных ароматических колец, представляющих собой своего рода скелет молекулярной структуры угольного вещества. В их состав входят элементы структуры $\text{C}_{\text{ар}}$ – атомы углерода, находящиеся в ароматических кольцах и соединенные с другими атомами углерода, а также группы $\text{CH}_{\text{ар}}$ – представляющие собой атомы водорода, присоединенные к атомам углерода, находящимся в ароматических кольцах. При построении учитывалось, что указанные выше четыре-пять ароматических колец могут быть соединены по-разному, образуя различные конфигурации, как показано на рисунке 1.

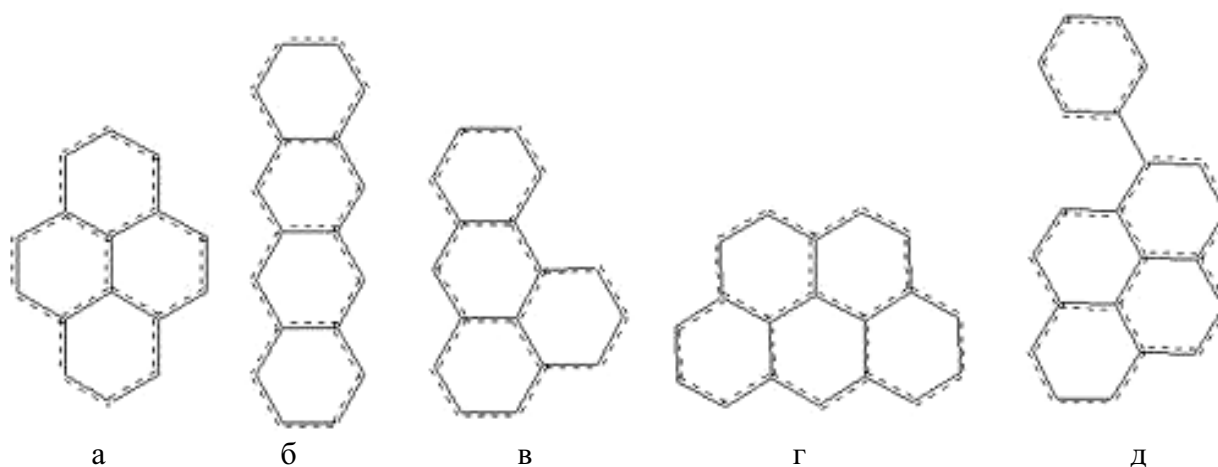


Рис. 1 – Различные конфигурации конденсированных ароматических колец, состоящих из четырех (а, б, в) и пяти (г, д) колец

Следующим шагом в построении кластера угольного вещества являлось присоединение алифатической бахромы. Среди алифатических групп группы CH_3 и OH являются концевыми, поскольку они обладают одной валентностью; группы CH_2 и CH составляют цепь алифатической бахромы. При построении цепей предполагалось, что на данной стадии метаморфизма концевые группы присоединены только к ароматическим кольцам. Пример построенного таким образом кластера для ароматического ядра, показанного на рисунке 1 а, приведен на рисунке 2.

Этот кластер, как видно из рисунка 2 имеет четыре свободных валентности, посредством которых он соединяется с соседними кластерами. Для построения модели угля необходимо связать их в единый графитоподобный слой, объединяя свободные валентности соседних кластеров. Простое механическое объединение будет физически недостоверно описывать структуру графитоподобного слоя, поскольку в процессе углеобразования на каждой стадии метаморфизма атомы в угле стремятся расположиться так, чтобы взаимодействие между ними было минимальным. То есть основной критериальной оценкой достоверности структуры графитоподобного слоя является минимум потенциала описываемого зависимостью (1). В связи с этим, химические связи между кластерами должны быть расположены так, чтобы деформации длины связи и валентного угла связи были минимальными. Поэтому расположение цепочек алифатических связей в построенных кластерах является в некоторой степени условным. В процессе построения графитоподобного слоя конфигурация этих цепочек будет изменяться. Для оценки правильности расположения алифатических цепей было выведено соотношение, связывающее количество атомов скелета цепочки алифатической бахромы с ее общей длиной. При этом предполагалось, что угол между атомами φ (рис. 3) близок к тетраэдрическому и составляет $109,57^\circ$, а расстояние между атомами постоянно и в среднем равно $l=1,5 \text{ \AA}$. Тогда цепочка будет иметь вид, показанный на рисунке 3.

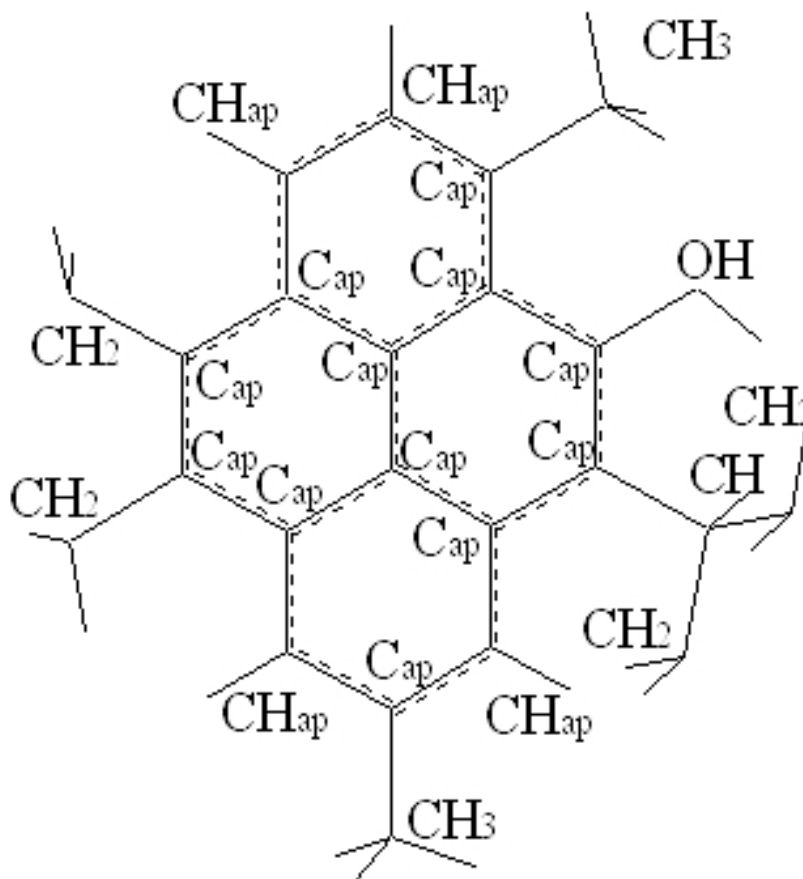
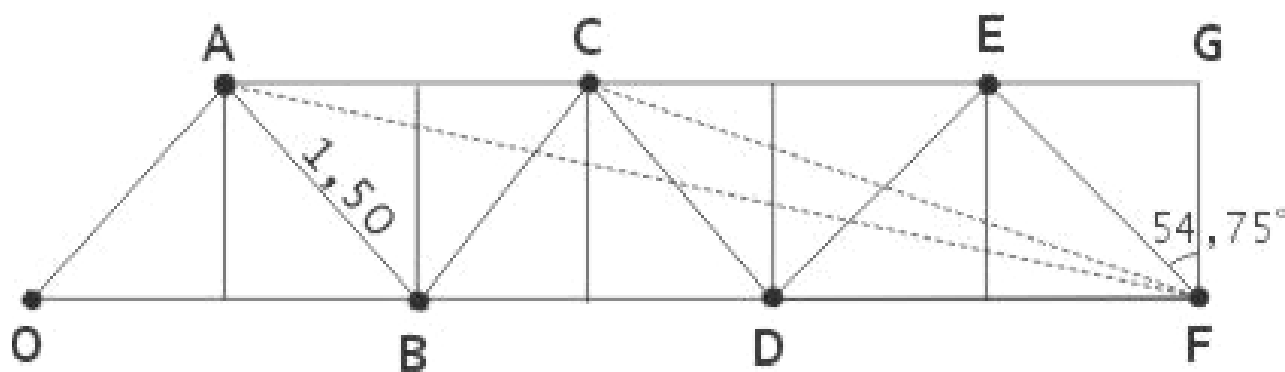


Рис. 2 – Пример кластера угольного вещества



O, A, B, C, D, E, F, H – атомы алифатической цепочки
 Рис. 3 – К определению длины алифатической цепочки угольного вещества

Определялась длина цепочки, состоящей из трех (DEF), четырех (CDEF), пяти (BCDEF), шести (ABCDEF) и семи (OABCDEFG) атомов. Вначале решалась задача для нечетного числа атомов в цепочке. Расстояние DF было получено как удвоенное значение отрезка EG, длина которого, в свою очередь, равна

$$EG = l \cdot \sin(\varphi/2). \quad (2)$$

Тогда

$$DF = 2EG = 2l \cdot \sin(\varphi/2). \quad (3)$$

Очевидно, что $BF = 2DF$, $HF = 3DF$ и т.п. Тогда общую длину алифатической цепочки, состоящей из нечетного количества атомов, можно записать в следующем виде:

$$L_{\text{нечет}} = (n-1)l \cdot \sin(\varphi/2), \quad n=3, 5, 7 \dots \quad (4)$$

Для длины цепочки с четным числом атомов расстояние CF имеет место выражение

$$CF = \sqrt{CG^2 + FG^2}, \quad (5)$$

где $CG = 3EG$, а $FG = l \cdot \cos(\varphi/2)$ (рис. 3). Тогда, окончательно CF можно определить по формуле:

$$CF = l \sqrt{3 \sin^2(\varphi/2) + \cos^2(\varphi/2)}. \quad (6)$$

Учитывая, что $CG = 3EG$, а $AG = 5EG$, общий вид выражения для цепочки с четным числом атомов записывается следующим образом

$$L_{\text{чет}} = l \sqrt{(n-1)^2 \sin^2(\varphi/2) + \cos^2(\varphi/2)}, \quad n=4, 6, 8 \dots \quad (7)$$

Таким образом, получен критерий представленный соотношениями (4) и (7), согласно которому можно объединить соседние ароматические области алифатическими цепочками. Для выбранного содержания углерода в угле длина алифатической цепочки будет составлять 3 – 4 атома, что соответственно равно 2,44 и 3,77 Å. Примерно такое же расстояние изначально должно быть между ароматическими областями. Пример объединенных кластеров приведен на рисунке 4 а.

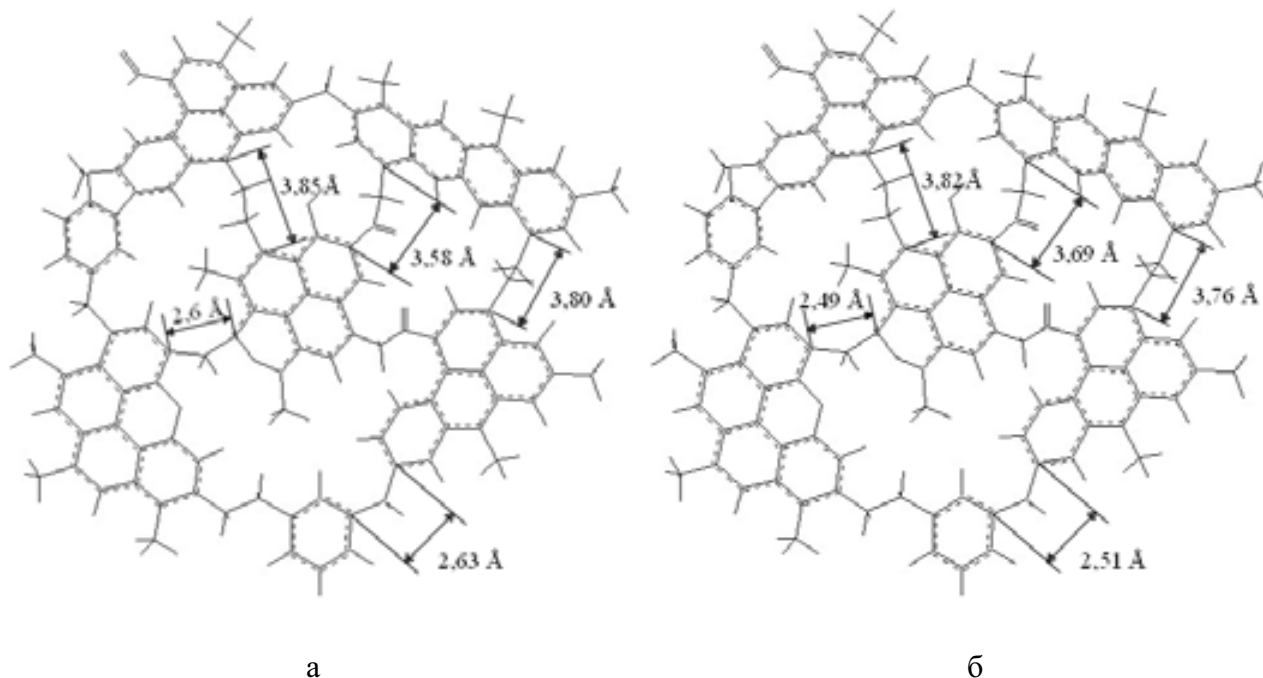


Рис. 4 – Пример кластера с установленными расстояниями между ароматическими областями до оптимизации (а) и после нее (б)

Поскольку длины цепочек имеют дискретный характер, а отклонения от этой длины определяются в основном деформациями валентного угла [14], то окончательный вариант структуры графитоподобного слоя был получен, после проведения оптимизации структуры по методу сопряженных градиентов [14]. Длины цепочек после оптимизации приведены на рисунке 4 б, и как видно из него, приблизились к расстоянию рассчитанному нами по выражениям (4) и (7).

Следующий шаг в построении модели состоял в объединении нескольких графитоподобных слоев в пачку. Расстояние между ними, согласно [27], составляет для данной степени метаморфизма 3,86 Å. Построенные графитоподобные слои следует расположить так, чтобы среднее расстояние между ними было максимально близким к указанному. Этого можно достичь, когда конфигурация ароматических областей соседних слоев будет сходной, и если они будут расположены одна над другой. Поскольку области ароматического углерода являются плоскими, а расстояние между двумя параллельными плоскостями всегда постоянно и меньше, чем между поверхностями образованными ломаными линиями алифатической бахромы (рис. 5).

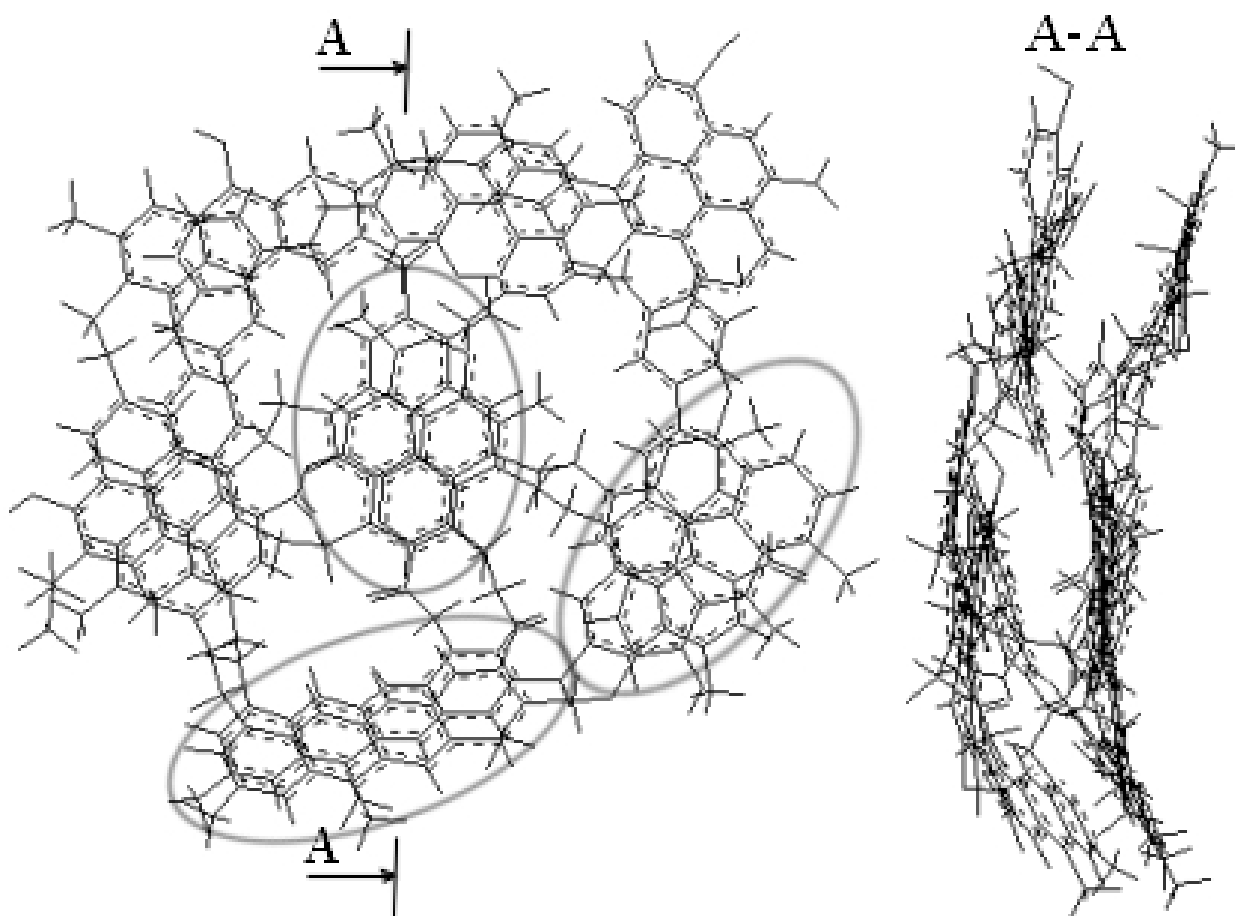


Рис. 5 – Расположение графитоподобных слоев, соответствующее их максимальному сближению: эллипсами обозначены расположенные друг над другом ароматические области.

Толщина набора графитоподобных слоев также является одной из характеристик молекулярной структуры угля. Для выбранной степени метаморфизма она согласно [27] составила 12 \AA , что при межслоевом расстоянии $3,86 \text{ \AA}$ соответствует $12/3,86=3$ -ем межслоевым расстояниям, или четырем графитоподобным слоям. Таким образом, окончательно модель угольного вещества данной степени метаморфизма имеет вид четырех графитоподобных слоев, объединенных в пачку.

Построенная модель угольного вещества в основном, как видно из рисунка 5, содержит углеводородные соединения, где вклад ароматических структур велик. Это ограничивает применение биологических силовых полей для угля. В связи с этим, построенную модель целесообразнее описывать силовым полем ММ+, параметры которого для некоторых типов атомов структуры угля приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Некоторые значения параметров силового поля MM+

Параметр	Типы атомов					
	Растяжение валентной связи					
	$C_{ap}-C_{ap}$	$C_{ap}-CH_2$	$C_{ap}-CH$	CH_2-CH_2	CH_2-CH	$CH-CH$
$r_0, \text{Å}$	1.392	1.497	1.337	1.523	1.497	1.337
$K_r, \text{мдин/Å}$	8.065	4.400	9.600	4.400	4.400	9.600
Деформации валентного угла						
	$C_{ap}-C_{ap}-C_{ap}$	$C_{ap}-C_{ap}-CH_2$	$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$	$C_{ap}-CH_2-CH_2$	CH_2-O-CH_2	$CH_2-CH-CH_2$
$\theta_0, \text{град}$	120.000	121.400	109.470	109.470	106.800	0.450
$K_\theta, \text{мдин/Å град}^2$	0.430	0.550	0.450	0.450	0.770	117.200
Деформации торсионного угла						
	$C_{ap}-CH_2-CH_2-C_{ap}$	$C_{ap}-C_{ap}-CH_2-CH_2$	$C_{ap}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$	$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$	$C_{ap}-CH_2-O-C_{ap}$	$CH_2-O-CH_2-CH_2$
$V_1, \text{ккал/моль}$	0.200	-0.700	0.000	0.200	0.550	0.130
$V_2, \text{ккал/моль}$	0.270	0.240	0.000	0.270	-0.180	0.000
$V_3, \text{ккал/моль}$	1.530	0.060	1.900	1.533	0.400	1.500
Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия						
	CH_2	CH	C_{ap}	H	O	CO
$r^*, \text{Å}$	3.340	3.340	1.9400	1.5000	1.7400	1.9400
$\epsilon, \text{ккал/моль}$	0.046	0.046	0.0440	0.0470	0.0500	0.0440

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев Надмолекулярная организация, структура и свойства угля.– К.: Наукова Думка. 1988. 190 с.
2. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. – М: Недра, 1975. – 158 с.
3. Кричко А.А., Гагарин С.Г., Скрипченко Г.Б. Характер химических связей в углях и их реакционная способность // Структура и свойства углей в ряду метаморфизма. – К.: Наукова думка, 1985.– С. 42-66.
4. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. – М: Мир, 1986. – 364 с.
5. Allinger, N.L. Conformational Analysis 130. MM2. A Hydrocarbon Force Field Utilizing V1 and V2 Torsional Terms, J. Am. Chem. Soc. 1977, – 99. – P. 8127-8134.
6. Clark, M., Cramer III, R.D., van Opdenbosch, N. Validation of the General Purpose Tripose 5.2 Force Field, J. Comp. Chem. 1989. – 10. –P. 982-1012.
7. Weiner, P. K., & Kollman, P. A., AMBER: Assisted Model Building with Energy Refinement. A General Program for Modeling Molecules and Their Interactions, J. Comp. Chem. 1981. – 2. – P. 287-303.
8. Mackerell A D ; Wiorkiewicz-kuczera J; Karplus, M () An all-atom empirical energy function for the simulation of nucleic acids. J. Amer. Chem. Soc. 1995. – 117, – P. 11946-11975.
9. Hermans, J., Berendsen, H.J.C., van Gunsteren, W.F., & Postma, J.P.M., "A Consistent Empirical Potential for Water-Protein Interactions," Biopolymers 1984, – 23. – P. 1.
10. Halgren, T. A. "Merck Molecular Force Field. I. Basis, Form, Scope, Parameterization and Performance of MMFF94," J. Comp. Chem 1996, – 17. – P. 490-519.
11. Damm, W., A. Frontera, J. Tirado-Rives and W.L. Jorgensen "OPLS All-Atom Force Field for Carbohydrates," J. Comp. Chem. 1997. – 18. – P. 1955-1970.
12. A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III; W.M. Skiff, "UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations", J. Am. Chem. Soc. 1992. –114. – P. 10024-10035.
13. Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard III W.A., "DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations", J. Phys. Chem., 1990. – 94. – P. 8897-8909.
14. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул.– М.: «Химия»,– 1974. – 432 с.