

УДК 544.2:544.022

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ С6-АЛКАНОВ
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

© 2010 А.В. Аникеенко, А.В. Ким, Н.Н. Медведев*

*Учреждение Российской академии наук Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 17 марта 2010 г.*

Методом классической молекулярной динамики с использованием пакета GROMACS получены модели гексана, 2,3-диметилбутана и циклогексана. Используются два разных поля сил (полноатомное описание и приближение объединенных атомов). Для центров масс молекул рассчитаны функции радиального распределения (ФРП) и проведен анализ формы симплексов Делоне. Показано, что наиболее компактные молекулы (циклогексан и 2,3-диметилбутан) располагаются в пространстве подобно атомам в простых жидкостях. При этом структурные различия между жидкостями циклогексана и 2,3-диметилбутана такие же, как между простыми жидкостями при соответствующих плотностях.

Ключевые слова: молекулярная динамика, структура простых жидкостей, молекулярные жидкости, жидкие алканы.

ВВЕДЕНИЕ

Насыщенные углеводороды представляют собой простой класс химических соединений, вместе с тем они демонстрируют много интересных физико-химических свойств [1]. Такие молекулы характеризуются слабым межмолекулярным взаимодействием, но имеют различную форму за счет изомеров и конформеров. Из-за отсутствия специфических взаимодействий геометрические особенности молекул выходят на первый план, однако их роль до сих пор остается малоизученной.

Для С6-алканов известно, что все изомеры гексана имеют примерно одинаковую плотность. При комнатной температуре она лежит в интервале от 0,645 до 0,657 г/см³, т.е. различие составляет менее 2 %, тогда как циклогексан выпадает из этого ряда примерно на 20 % (0,774 г/см³) [2]. Кроме того, он имеет заметно более высокую вязкость, температуру кипения и кристаллизации. Простого и понятного объяснения такому различию до сих пор нет, зато имеются спекуляции, основанные на особенностях формы молекул. Известно, что в жидкости молекулы циклогексана имеют конформацию *кресла*. Житейский опыт подсказывает, что такая форма способствует плотной укладке, а значит, объясняет особенности циклогексана [2]. С другой стороны, молекула циклогексана часто считается сферической. В этом случае различие в плотности жидкостей связывается со сложной формой других С6-алканов. Однако здесь остается непонятным, почему 2,3-диметилбутан, молекула которого выглядит не менее сферической, чем молекула циклогексана (рис. 1), тем не менее, имеет плотность как у гексана?

Известно, что циклогексан и 2,3-диметилбутан образуют фазу пластического кристалла. Этим свойством обладают также и некоторые другие компактные молекулы [3, 4]. При понижении температуры такие жидкости сначала кристаллизуются в ГЦК или ОЦК структуру и только затем в нормальную кристаллическую фазу, структура которой уже зависит от формы молекул. Природа пластического кристалла до конца не понята. Молекулы в таком кристалле

* E-mail: nikmed@kinetics.nsc.ru

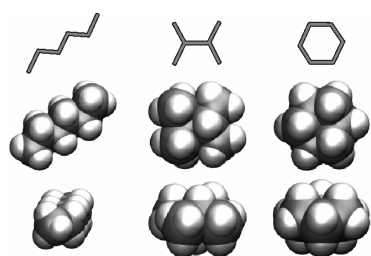


Рис. 1. Молекулы гексана, 2,3-диметилбутана и циклогексана (слева на право).

Показана топология и Ван-дер-Ваальсовы поверхности молекул в разных проекциях. Молекула гексана показана в (*ttt*) конформации, молекула 2,3-диметилбутана — в *trans*-конформации, см. текст

находятся в сложном движении. Считается, что соседние молекулы имеют произвольную взаимную ориентацию, которая изменяется случайным образом. При этом молекулы совершают колебания вблизи узлов решетки, а также активно участвуют в поступательном диффузионном движении [3]. Несмотря на это сохраняется кристаллический мотив, свойственный для упаковок сферических атомов. Однако, если молекулы способны образовывать кристаллическую структуру как сферические частицы, то это их свойство должно проявляться и в жидкости. Действительно, дальние осцилляции экспериментально полученных функций радиального распределения у них похожи на то, что характерно для сжиженных благородных газов, а именно, за пределами внутримолекулярных расстояний наблюдаются регулярные осцилляции, плавно затухающие с ростом r (см., например, [5—7]).

В данной работе мы проводим молекулярно-динамическое моделирование жидкого гексана, 2,3-диметилбутана и циклогексана и обсуждаем, в какой мере структура наших молекулярных жидкостей соответствует структуре простых жидкостей.

ПОЛУЧЕНИЕ МОДЕЛЕЙ

Моделирование жидкостей проводили с помощью пакета классической молекулярной динамики GROMACS [8]. Использованы два разных поля сил: OPLS-AA, полноатомное описание, где учитываются как атомы углерода, так и водорода [9], и GROMOS96 — 45A3-UA, подход объединенных атомов, где каждая метильная группа представляется одной атомной единицей [10]. В первом случае модель жидкости содержала 1000 молекул, где каждая молекула циклогексана образована 18 атомами (6 С и 12 Н), а молекулы нециклических аналогов имеют по 2 дополнительных атома водорода. В случае объединенных атомов модель содержала 2197 молекул. Здесь в каждом случае молекула состоит из 6 атомных единиц, представляющих CH_3 -, CH_2 - или CH_1 -группы. Расчеты проводили как в *NPT*-ансамбле, $T = 298,15$ К, $P = 1$ бар, так и в *NVT*-ансамбле. Использовали термостат Берендсена (для приведения системы к равновесию) и Нозе—Хувера (для моделирования в равновесном состоянии). Для части расчетов использован термостат Бусси—Парринело, представляющий собой модифицированный термостат Берендсена, удобный как для установления равновесия, так и для расчета в равновесии. Анализ проводили по равновесным конфигурациям модели в интервале от 1 до 5 нс. Шаг интегрирования всюду составлял 2 фс. Валентные колебания длин связей между атомами не учитывали.

Оба поля сил хорошо воспроизводят экспериментальные значения плотности жидкостей. Особенно хорошее совпадение получается для потенциала объединенных атомов — лучше 1%. Это говорит в пользу работы [10], где данное поле сил оптимизировали для описания экспериментальной плотности алканов. Менее точно рассчитываются коэффициенты самодиффузии, но и здесь наблюдается хорошее качественное согласие. Для циклогексана мы получили $D = 0,8 \cdot 10^{-9}$ м²/с, что примерно в 3 раза меньше, чем для 2,3-диметилбутана ($2,9 \cdot 10^{-9}$ м²/с) и гексана ($3,3 \cdot 10^{-9}$ м²/с). Такая тенденция наблюдается экспериментально, где соответственно $D = 1,6 \cdot 10^{-9}$, $3,8 \cdot 10^{-9}$ и $4,1 \cdot 10^{-9}$ м²/с при 25 °С [2].

ФУНКЦИЯ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ (ФРР)

На рис. 2 показаны парные корреляционные функции $g(r)$ исследуемых жидкостей, рассчитанные для атомов углерода (в случае использования полноатомного поля сил) и для метильных групп (для объединенных атомов). Можно говорить о хорошем согласии структуры модельных жидкостей для разных полей сил.

Рис. 2. Парные корреляционные функции для атомов углерода: для гексана, 2,3-диметилбутана и циклогексана.

Сплошные кривые — рассчитанные с использованием полноатомного поля сил, штриховые — для объединенных атомов

Острые пики относятся к внутримолекулярным расстояниям. Ближайшее расстояние (между ковалентно-связанными атомами углерода) сохраняется постоянным в процессе моделирования. Все последующие расстояния размываются за счет деформации углов между соседними связями и поворотов вокруг связи. Первые два пика, естественно, совпадают для всех жидкостей, а последующие внутримолекулярные пики отражают специфику молекулы. В циклогексане присутствует одно дополнительное расстояние (между противоположными атомами углеродного кольца), в гексане виден целый набор узких пиков, которые соответствуют расстояниям между дальними атомами углерода молекулы и зависят от конформации молекулы.

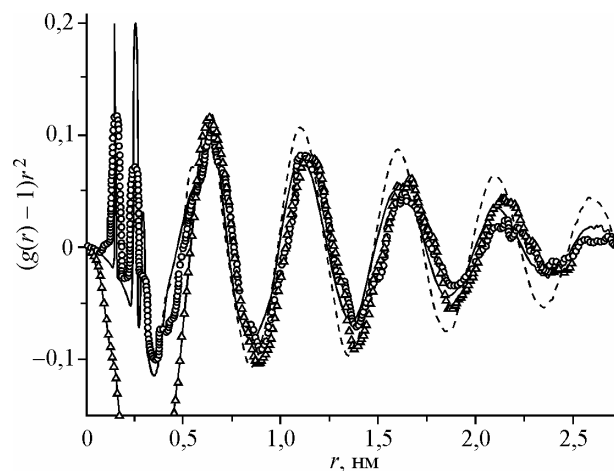
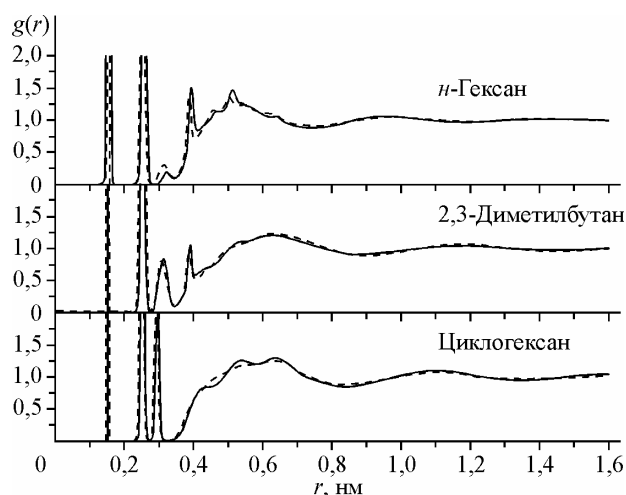
На рис. 3 мы сравниваем расчетные ФРП и полученные для циклогексана методами дифракции рентгеновских лучей [6] и нейтронов [5]. Здесь представлена функция $(g(r) - 1)r^2$, используемая в дифракционном анализе жидкостей. В этом случае лучше видны корреляции с ростом r . Теперь можно говорить о некотором различии между моделями, полученными с использованием разных полей сил. В случае использования полноатомного поля сил дальние осцилляции затухают медленнее, чем в модели объединенных атомов, однако положения максимумов совпадают. На функции $g(r)$ эти различия практически не заметны (см. рис. 2). Итак, наши модели, получаемые в рамках классического метода молекулярной динамики, хорошо воспроизводят структуру изучаемых жидкостей.

КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ

Повороты вокруг химической связи С—С приводят к конформационным переходам в молекулах. Из эксперимента известно, что циклогексан в жидкости преимущественно находится в форме *кресла*, однако нециклические молекулы присутствуют в различных конформациях [11, 12]. В наших молекулярно-динамических моделях наблюдается такая же картина. Наиболее часто в жидком гексане встречаются конформации *ttt*, *ttg* и *tgt*, в количестве примерно 50, 29 и 11%. В работе [13] с помощью квантово-химических расчетов энергии разных конформеров получены близкие оценки доли таких конформаций: 31, 33 и 16% соответственно. Доли всех остальных конформеров существенно меньше, что наблюдается как в наших моделях, так и по оценкам работы [13]. Напомним, что *t* и *g* означают *транс*- и *гаус*-положения вокруг данной связи С—С.

Рис. 3. Сравнение расчетных (линии) и экспериментальных (символы) функций радиального распределения для циклогексана.

Штрих — полноатомное поле сил, сплошная — объединенные атомы



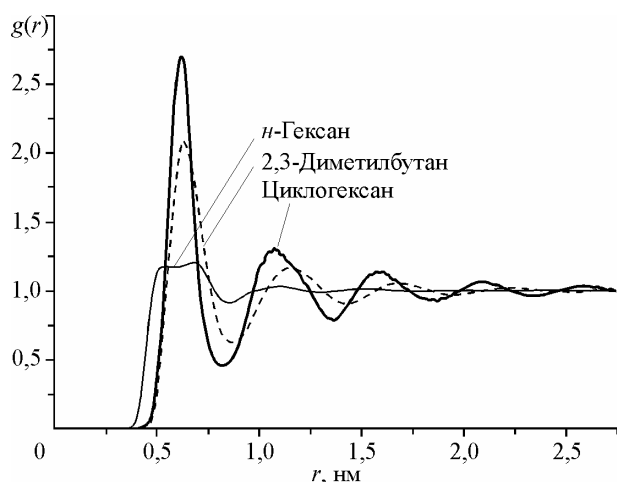


Рис. 4. Парные корреляционные функции для гексана, 2,3-диметилбутана и циклогексана, рассчитанные для центров масс молекул

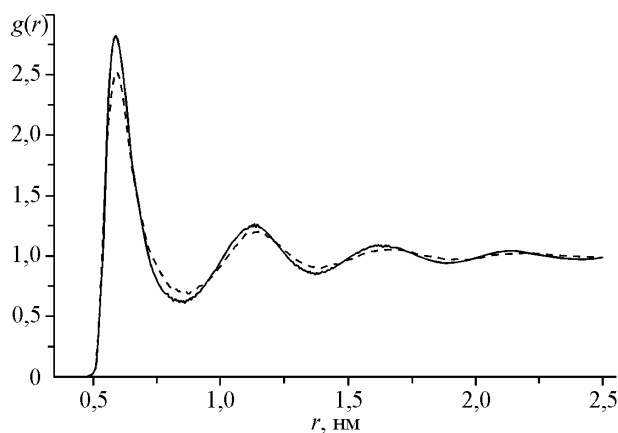
Для 2,3-диметилбутана возможны только две неэквивалентные конформации: *транс*- и *гаус*-, различающиеся поворотом молекулы вокруг средней связи С—С. *транс*-Конформация является плоской (см. рис. 1). В случае *гаус*-конформации одна метильная группа немного приподнимается над плоскостью молекулы. Как показал наш анализ, жидкий 2,3-диметилбутан состоит на 77 % из *гаус*-конформаций. Исследуя скорость уста-

новления конформационного равновесия, мы нашли, что при комнатной температуре равновесный конформационный состав в жидкости устанавливается примерно за 3—4 нс, если в исходной конфигурации все молекулы были взяты в одной конформации.

ФРР ЦЕНТРОВ МАСС МОЛЕКУЛ

Для изучения взаимного расположения молекул в наших жидкостях мы исследовали систему их центров масс. На рис. 4 показаны парные корреляционные функции $g(r)$, рассчитанные для центров масс молекул. Для гексана функция имеет широкий первый максимум и быстро затухает. Понятно, что для вытянутых молекул расстояние между центрами масс соседних молекул существенно зависит от их взаимной ориентации. Однако для 2,3-диметилбутана и циклогексана функции имеют вид, характерный для простых жидкостей: острый первый пик с последующими затухающими осцилляциями. При этом кривые для 2,3-диметилбутана и циклогексана различаются между собой, т.е. обе жидкости ведут себя как простые, но имеют разную структуру. Дальние максимумы $g(r)$ затухают с разной скоростью и систематически сдвинуты, несмотря на то, что положение первых пиков различается мало. Такие различия свойственны простым жидкостям при изменении плотности: поскольку размер атомов не меняется, то первый пик практически не сдвигается, а структурные изменения проявляются на последующих осцилляциях.

На рис. 5 показаны $g(r)$ для двух леннард-джонсовских жидкостей, рассчитанных также методом молекулярной динамики. Значения параметра σ для них одинаковы, а величины ϵ разные, чтобы обеспечить разную плотность жидкостей. Видно, что для менее плотной леннард-джонсовской жидкости $g(r)$ затухает быстрее и ее осцилляции сдвинуты по сравнению с более



— ЛДж: $\epsilon = 3,1$ кДж/моль, $\sigma = 5,4$ Å, $\rho = 8500$ мол/л
 --- ЛДж: $\epsilon = 2,6$ кДж/моль, $\sigma = 5,4$ Å, $\rho = 7595$ мол/л

плотной жидкостью, аналогично тому, что мы видим на рис. 4. Отметим, что подобное поведение $g(r)$ с изменением плотности наблюдается также и для упаковок твердых сфер [14].

Таким образом, можно говорить, что различие между парными корреляционными функциями для 2,3-диметилбутана и циклогексана, показанных на рис. 4, такое же, как между простыми жидкостями разной плотности.

Рис. 5. Парная корреляционная функция леннард-джонсовской жидкости при разной плотности. Менее плотная имеет сдвиг дальних максимумов в сторону больших r и быстрее затухает

Отметим, что значения параметров $\sigma = 5,4 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 3,1$ и $\varepsilon = 2,6$ кДж/моль подобраны так, чтобы при нормальных давлении и температуре плотности жидкостей различались примерно на 12 %. Такое различие выбрано для того, чтобы можно было сравнивать леннард-джонсовские жидкости с нашими молекулярными. Напомним, что наблюдаемое различие в молярной плотности 2,3-диметилбутана и циклогексана составляет 20 %. Однако часть этого различия может иметь тривиальную причину за счет того, что молекула циклогексана имеет меньший размер, из-за чего в том же объеме располагается больше молекул. Различие в размерах молекул мы оценили по разнице в положении первых пиков $g(r)$ на рис. 4, что дает не более чем 2,5 %. Этот масштабный фактор приводит к изменению плотности примерно на 8 %. Более подробно плотности наших жидкостей обсуждаются в работах [15, 16].

СИМПЛЕКСЫ ДЕЛОНЕ

Для анализа трехмерной структуры наших жидкостей мы использовали симплексы Делоне. Напомним, что симплекс Делоне представляет собой тетраэдр, вершины которого задаются четверкой взаимно ближайших точек. В нашем случае — четверкой центров тяжести молекул. Симплексы Делоне представляют собой простейшие трехмерные блоки, с помощью которых удобно исследовать структуру различных систем [17].

Известно, что в простых жидкостях (как и в упаковках твердых сфер) имеются симплексы Делоне, форма которых близка к форме правильного тетраэдра, и доля таких симплексов возрастает с увеличением плотности [18, 19]. То же самое мы видим для симплексов, рассчитанных по центрам масс наших молекул. На рис. 6 приведены T -распределения симплексов для наших моделей. Напомним, мера T характеризует отклонение формы данного симплекса от формы правильного тетраэдра. Меньшим значениям меры T соответствует более правильная форма симплекса [17]. В циклогексане таких симплексов примерно в 2 раза больше, чем в 2,3-диметилбутане. В гексане также можно встретить хорошие тетраэдрические симплексы, однако их существенно меньше. Это связано с тем, что центры тяжести молекул гексана разбросаны в пространстве более хаотично, чем центры сферических частиц (см. рис. 4).

На рис. 7 показаны T -распределения для леннард-джонсовских жидкостей, представленных на рис. 5. Видно, что менее плотная из них имеет распределение такое же, как 2,3-диметилбутан. Более плотная также имеет большую долю тетраэдрических симплексов, правда не в той мере, как циклогексан. Если взять еще более плотную леннард-джонсовскую жидкость, то можно улучшить описание T -распределения, приблизив его к циклогексану. Однако такая леннард-джонсовская система уже будет соответствовать неравновесному (застеклованному) состоянию. Это не удивительно, мы говорим, что расположение наших молекул в пространстве

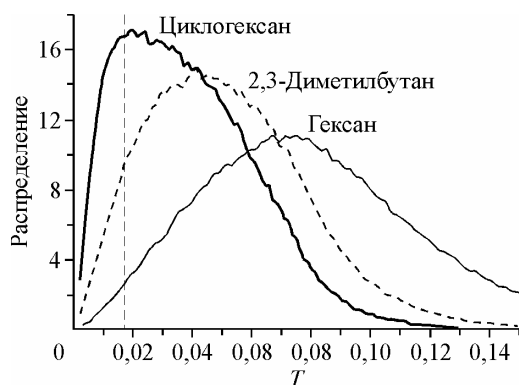


Рис. 6. T -распределение симплексов Делоне для молекулярных жидкостей. (Рассчитаны для центров масс молекул.) Вертикальная линия $T = 0,018$ отделяет симплексы, относящиеся к классу хороших тетраэдров

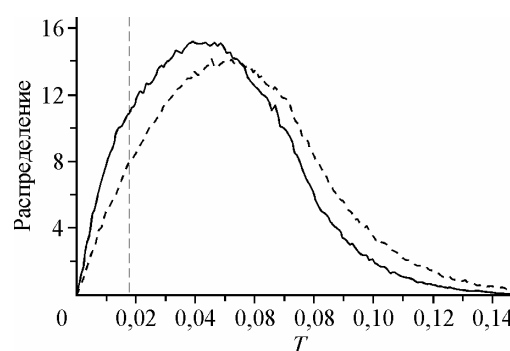


Рис. 7. T -распределение симплексов Делоне для леннард-джонсовских жидкостей, представленных на рис. 5

подобно расположению сферических атомов, однако это совсем не означает, что молекулы следует отождествлять со сферами.

В работе [14] мы провели анализ симплексов Делоне в упаковках твердых сфер. Было показано, что T -распределения для упаковок твердых сфер, имеющих плотности (степени заполнения) соответствующие 2,3-диметилбутану и циклогексану, хорошо совпадают с распределениями на рис. 7.

РАВНОПЛОТНЫЕ ЖИДКОСТИ

Прямое подтверждение того, что различия формы молекул 2,3-диметилбутана и циклогексана не играют роли при формировании структуры жидкости, дает сравнение этих жидкостей, приготовленных при одной и той же плотности. Повышая давление, можно создать модель жидкого 2,3-диметилбутана с плотностью циклогексана ($0,773 \text{ г/см}^3$). Наоборот, понижая давление (и повышая температуру), можно создать модель циклогексана с плотностью нормального 2,3-диметилбутана ($0,657 \text{ г/см}^3$). Такие эксперименты трудно провести с реальными жидкостями, но можно реализовать в компьютерном эксперименте. Мы провели соответствующие расчеты и показали, что 2,3-диметилбутан и циклогексан при одинаковых плотностях имеют практически одинаковые парные корреляционные функции и T -распределения симплексов Делоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены молекулярно-динамические модели жидких гексана, 2,3-диметилбутана и циклогексана. Использованы разные поля сил: полноатомное, предназначенное для работы с органическими и биологическими системами, и объединенных атомов, специализированное для работы с жидкими алканами. Отмечено, что оба поля сил хорошо воспроизводят экспериментальные значения плотности моделируемых жидкостей и функцию радиального распределения.

Показано, что функции радиального распределения, рассчитанные для центров масс молекул циклогексана и 2,3-диметилбутана, выглядят так, как для простых жидкостей, т.е. имеют четкий первый пик и последующие осцилляции, постепенно затухающие с ростом r . Структурное различие между нашими жидкостями проявляется в том, что дальние максимумы в 2,3-диметилбутане систематически сдвинуты и затухают быстрее, чем в циклогексане. Подобное различие наблюдается между простыми жидкостями, имеющими разную плотность.

Проведен анализ формы симплексов Делоне, рассчитанных для центров масс молекул. Распределение симплексов по степени близости к форме правильного тетраэдра (T -распределение) оказывается таким же, как у простых жидкостей при соответствующих плотностях.

С помощью подбора специальных условий (давления и температуры) были созданы модели жидкого циклогексана с плотностью, соответствующей нормальному 2,3-диметилбутану, и, наоборот, 2,3-диметилбутан с плотностью циклогексана. Структура жидкостей, имеющих равную плотность, оказывается одинаковой. Это говорит о том, что различие формы наших молекул не играет существенной роли при формировании структуры жидкости.

Таким образом, в жидкой фазе молекулы циклогексана и 2,3-диметилбутана располагаются в пространстве подобно атомам в простых жидкостях. Полученное структурное различие между нашими молекулярными жидкостями имеет ту же природу, что и между простыми жидкостями при соответствующих плотностях.

Работа сделана при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00140 и гранта Фонда Гумбольдта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров А.А. Химия алканов. – М.: Наука, 1974.
2. Iwahashi M, Kasahara Y. // J. Oleo Sci. – 2007. – **56**, N 8. – P. 443 – 448.
3. Rao C.N.R. // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). – 1985. – **94**, N 1. – P. 181 – 199.
4. Farman H., O'mard L., Dore J.C., Bellissent-Funel M.-C. // Mol. Phys. – 1991. – **73**, N 4. – P. 855 – 871.

5. *Farman H., Dore J.C., Bellisent-Funel M.-C., Montague D.G.* // *Mol. Phys.* – 1987. – **61**, N 3. – P. 583 – 596.
6. *Gontrani L., Ramondo F., Caracciolo G., Caminiti R.* // *J. Mol. Liq.* – 2008. – **139**. – P. 23 – 28.
7. *Физика простых жидкостей* / Ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Рашбрук. – М.: Мир, 1971.
8. *Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al.* // *J. Comp. Chem.* – 2005. – **26**. – P. 1701 – 1718.
9. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1996. – **118**. – P. 11225 – 11236.
10. *Schuler D., Daura X., van Gunsteren W.F.* // *J. Comp. Chem.* – 2001. – **22**, N 11. – P. 1205 – 1218.
11. *Casal H.L., Yang P.W., Mantsch H.H.* // *Can. J. Chem.* – 1986. – **64**. – P. 1544 – 1548.
12. *Venturi G., Formisano F., Cuello G.J. et al.* // *J. Chem. Phys.* – 2009. – **131**. – P. 034508.
13. *Tsuzuki S., Schafer L., Goto H. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1991. – **113**. – P. 4665 – 4671.
14. *Anikeenko A.V., Kim A.V., Medvedev N.N.* // *Proceed. "VI Internat. Symposium on Voronoi Diagrams in Science and Engineering"* / F. Anton. – Technical University of Denmark, 2009. – P. 271 – 277.
15. *Аникеенко А.В., Ким А.В., Медведев Н.Н.* Сб. статей: Структура и динамика молекулярных систем. – Йошкар-Ола—Уфа—Казань—Москва, 2009. – С. 228 – 231.
16. *Аникеенко А.В., Медведев Н.Н.* // *Журн. структур. химии.* – (в печати).
17. *Медведев Н.Н.* Метод Вороного—Делоне в исследовании некристаллических систем. – Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2000.
18. *Naberukhin Yu.I., Voloshin V.P., Medvedev N.N.* // *Mol. Phys.* – 1991. – **73**, N 4. – P. 917 – 936.
19. *Аникеенко А.В., Медведев Н.Н.* // *Журн. структур. химии.* – 2009. – **50**, № 4. – С. 787 – 794.