

УДК 54-14

ТОПОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОСТРУКТУР ЖИДКИХ СПИРТОВ

А.М. Толмачёв, Г.О. Хондарь, А.В. Кучеров, Н.Г. Крюченкова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: amtolmach@yandex.ru

Статья поступила 9 января 2013 г.

Проведен количественный топологический анализ молекулярных наноструктур жидких спиртов в зависимости от температуры, необходимый для решения фундаментальной проблемы теории растворов: установления связи макропараметров жидкостей со структурой и свойствами межмолекулярных ассоциатов. Анализ проведен предложенным авторами ранее методом (МДТГ), основанным на сочетании молекулярно-динамических расчетов и теории графов и позволяющим распознавать и запоминать все молекулярные наноструктуры, наблюдаемые на каждом мгновенном снимке молекулярно-динамической траектории, усреднять данные для любого количества таких снимков, представляя таким образом "усредненные" концентрации ассоциатов (димеров, тримеров и т.д.), и затем определять концентрации и характеристики изомеров (например, цепочек, разветвленных цепочек, циклов и т.д.), длины связей, углы и т.д. в каждой группе ассоциатов.

Ключевые слова: молекулярная динамика, спирты, молекулярные наноструктуры, топология.

Разработанный авторами ранее [1] метод (МДТГ), основанный на сочетании молекулярно-динамических расчетов и теории графов, применен в настоящей работе для количественного топологического анализа молекулярных наноструктур жидких спиртов в зависимости от температуры. Образование и характеристики молекулярных наноструктур (ассоциатов) в жидкостях давно привлекают внимание исследователей. Это связано, с одной стороны, с важностью знания концентраций и структур ассоциатов для установления фундаментальной связи ассоцирование — макросвойства, а с другой — отсутствием экспериментальных методов, позволяющих надежно определять характеристики таких структур.

Структуру водородных связей в жидких спиртах и, в частности, в жидком этаноле исследовали различными экспериментальными методами [2—7], а также методами численного эксперимента [8, 9]. Качественный анализ молекулярных наноструктур адсорбированного в микропорах активного угля и жидкого этанола был проведен на основании мгновенных снимков, полученных при молекулярном моделировании таких систем [10, 11].

Существующие экспериментальные методы: рентгено- и нейтронография, релеевское рассеяние света, акустическая и диэлектрическая спектроскопия позволяют фиксировать наличие ассоциатов и оценивать их размеры, но не дают детальной информации об их строении. Более информативными, а в случае веществ, адсорбированных в микропорах активных углей, практически единственными являются численные методы, особенно методы молекулярной динамики, поскольку они дают информацию о точном расположении атомов и молекул. Однако в большинстве исследований конечный итог сводится к получению радиальных и ориентационных парных функций распределения, которые дают информацию о ближайшем окружении молекулы в жидкости, и на их основе делаются предположения о возможных структурах ассоциатов.

В настоящей работе на примере спиртов показана возможность перехода от качественного к количественному анализу молекулярных наноструктур в спиртах, для которых характерно образование межмолекулярных водородных связей.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА, ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанный авторами метод [1] (и соответствующие компьютерные программы) основан на анализе молекулярно-динамических траекторий с использованием элементов теории графов [12]. Алгоритм метода МДТГ заключается в следующем.

— При соответствующих температурах с использованием универсального силового поля OPLS-AA [13] проводится расчет молекулярно-динамических траекторий в программно задаваемом кубе с периодическими граничными условиями (ПГУ), заполненном жидким спиртом. Молекулярно-динамическое моделирование проводили с помощью программного пакета TINKER версии 4.2 [14]. Подробное описание техники расчетов приведено в [1]. Расчет проводили в каноническом ансамбле (при постоянных значениях количества вещества, температуры и объема). Шаг интегрирования составлял 1 фс ($1 \cdot 10^{-15}$ с), через каждые 1000 шагов (каждую пикосекунду) сохранялся мгновенный снимок системы.

— Для моделирования систем в кубе молекулы располагали таким образом, чтобы максимально плотно заполнить воображаемый куб с длиной ребра 2,5—2,8 нм, а значение экспериментальной плотности достигалось увеличением длины ребра куба до 2,9—3,2 нм.

Кроме того, дополнительно проводили расчеты в программно задаваемой ячейке размером $3 \times 3 \times 8$ нм (с ПГУ), в которую помещали такое количество молекул, чтобы приблизительно две трети объема заполнялось жидким флюидом, а остальной объем — насыщенным паром. Для получения плотного слоя жидкости одна из торцевых поверхностей ячейки представляла собой адсорбирующую графитовую поверхность. Для последующего анализа вырезался "куб" жидкости на расстоянии от адсорбирующей поверхности от 1 до 4 нм, чтобы исключить влияние поверхности и переходной зоны жидкость—пар. В таком численном эксперименте плотность жидкости не задавалась, а определялась в результате расчета (табл. 1).

— Все молекулярно-динамические траектории были получены при трех температурах.

— Достижение равновесных распределений (250—350 пс) фиксируется по зависимости энергии системы от времени [1].

— Для выявления водородных связей использовали геометрический критерий: Н-связь считалась образованной, если расстояния $R(O...H)$ и $R(O...O)$ соседних молекул не превышали некоторых пороговых значений. Эти пороги определяли по рассчитанным функциям радиального распределения (ФРР) [1], одна из которых (для метанола) показана для примера на рис. 1 (ФРР для всех исследованных систем приведены в [15]). Определенные таким образом пороги приведены в табл. 2. Это позволяет рассчитать средние количества водородных связей на молекулу, которые также даны в табл. 2. Для увеличения точности определения порогов в геометрическом критерии водородных связей была разработана компьютерная программа построения ФРР с точностью 0,005 нм.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные [16, 17] и рассчитанные с потенциалом OPLS-AA коэффициенты самодиффузии (D , $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, 298 К) и плотности (ρ , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) жидких флюидов

Вещество	$D \cdot 10^{-9}$, расч.	$D \cdot 10^{-9}$, эксп.	ρ , расч.	ρ , эксп.
Вода	2,2	2,43	—	—
Метанол	2,6	3,0	0,721 (337 К)	0,740 (337 К)
Этанол	1,05	0,941	0,783 (298 К)	0,785 (298 К)
Бутанол	0,45	0,46	—	—
Бензол	2,2	2,15*—2,5	0,791(353 К)	0,810 (353 К)

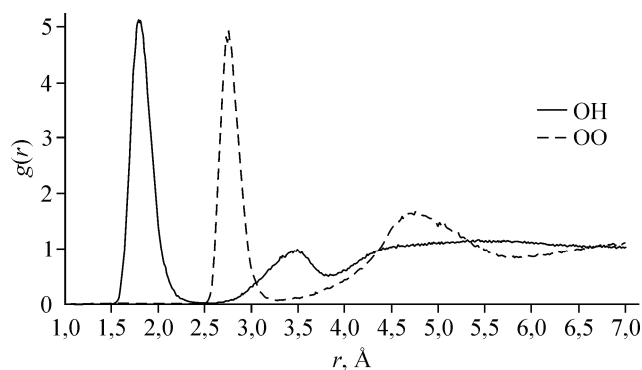


Рис. 1. Функции радиального распределения для метанола "в кубе", 180 К

— На основании теории графов создаются "математические образы" всех возможных молекулярных наноструктур в виде "матриц инцидентности" или "матриц смежности" [1, 12], что позволяет перейти к компьютерному моделированию.

— Компьютерная программа позволяет на первом этапе запомнить все молекулярные наноструктуры, наблюдаемые на каждом мгновенном снимке молекулярно-динамической траектории, усреднить полученные данные по большому числу мгновенных снимков и представить "средние" концентрации ассоциатов, содержащих разные количества молекул спирта.

— На следующем этапе проводится анализ конкретных топологических структур (цепочек, разветвленных цепочек, циклов, циклов с ответвлениями в виде разных цепочек и т.д.) для каждой группы молекулярных наноструктур с данным числом молекул спирта в ассоциатах.

— На следующем этапе проводится анализ конкретных топологических структур (цепочек, разветвленных цепочек, циклов, циклов с ответвлениями в виде разных цепочек и т.д.) для каждой группы молекулярных наноструктур с данным числом молекул спирта в ассоциатах.

Поскольку разработанный нами метод впервые позволяет перейти от качественного к количественному анализу данных, необходимо оценить возможные ошибки численного эксперимента.

Как показали наши расчеты, ошибка при определении концентраций различных ассоциатов в пяти параллельных расчетах не превышала 0,5—0,8 %, а ошибка, связанная с неточностью определения параметров водородной связи в пределах $\pm 0,005$ нм не превышала ± 1 —2 %. Таким образом, основным источником ошибок при определении концентраций молекулярных наноструктур является выбор потенциала межмолекулярных взаимодействий. Отсутствие независимых методов определения концентраций ассоциатов делает невозможным проведение точной оценки этой ошибки. Такая оценка будет, по-видимому, возможной после нахождения вида функций, связывающих макросвойства жидкостей (вязкость, диэлектрическую проницаемость и т.п.) с их молекулярными наноструктурами. В настоящем исследовании мы выбрали потенциал OPLS-AA. Выбор этого потенциала обусловлен тем, что коэффициенты самодиффузии и плотности жидких флюидов, полученные нами при молекулярно-динамических расчетах равновесий жидкость—пар, как видно из данных табл. 1, близки к экспериментальным [16, 17]. Использование других потенциалов (MM3, Амбер) приводит к заметно худшим результатам.

Кроме того, в работе [18] было показано, что энергетические профили взаимодействия молекул пропана, бензола и метанола с углеродной поверхностью (короненом), рассчитанные методом квантовой химии (DFT-PBE0/6-311G) и молекулярной динамики с потенциалом OPLSAA, практически совпадают. Хорошее совпадение экспериментальных дифференциальных теплот адсорбции бензола, этанола, пропана и бутана с рассчитанными методом молекулярной дина-

Т а б л и ц а 2

Пороговые значения межмолекулярных расстояний $R(\text{O}\dots\text{H})$ и $R(\text{O}\dots\text{O})$ (нм) в критерии водородных связей и среднее число H-связей на молекулу (N) для исследованных жидких спиртов при различных T (К) и количествах молекул в кубе

Спирт, T (К), кол-во молекул	O—H	O—O	N	Спирт, T (К), кол-во молекул	O—H	O—O	N
Метанол, 180, 504	0,235	0,315	1,97	Этанол, 345, 378	0,265	0,360	1,68
Метанол, 260, 504	0,240	0,330	1,91	1-Бутанол, 185, 224	0,235	0,320	1,93
Метанол, 335, 504	0,250	0,340	1,78	1-Бутанол, 298, 224	0,240	0,325	1,69
Этанол, 165, 378	0,245	0,335	1,88	1-Бутанол, 385, 224	0,255	0,340	1,22
Этанол, 298, 378	0,260	0,350	1,80				

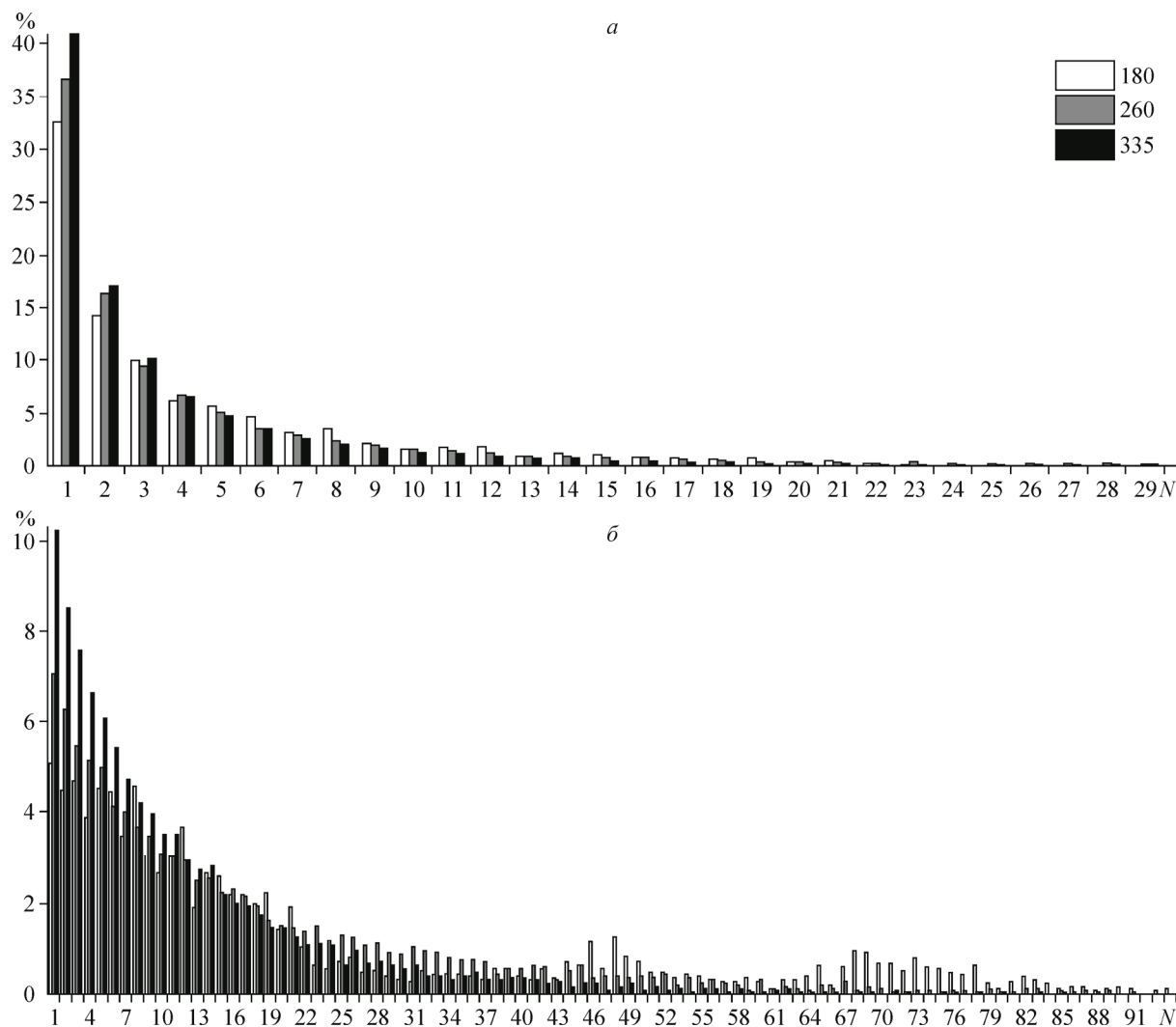


Рис. 2. Зависимость мольных (*a*) и массовых (*б*) долей ассоциатов (%) метанола, содержащих N молекул, от числа молекул N при трех температурах. Потенциал OPLSAA, 504 молекулы в системе

мики с использованием этого потенциала отмечено в работе [19]. Приведенные данные показывают, что атом-атомный потенциал OPLSAA удовлетворительно описывает взаимодействия в жидких и адсорбированных флюидах. Поскольку данная работа посвящена определению структурных характеристик жидких спиртов, особенно важна близость экспериментальных и рассчитанных значений коэффициентов самодиффузии, которые, очевидно, зависят от концентраций и характеристик молекулярных наноструктур.

Информация о моделируемых системах для количественного определения молекулярных наноструктур жидких спиртов (системы "в кубе") представлена в табл. 2.

Применяя характеристики водородной связи, указанные в табл. 2, к моделируемым системам, были получены распределения ассоциатов, представленные на рис. 2 и 3 в виде зависимостей мольных (2, *a*) и массовых долей (2, *б*) ассоциатов (C_n , %), содержащих N молекул, от числа молекул в ассоциатах (N) при трех температурах: близкой к температуре замерзания, близкой к температуре кипения, и промежуточной между ними. Из сравнения рис. 2, *a* и *б* следует, что представление данных в массовых долях более информативно. Небольшие различия в плотности метанола при расчетах "в кубе" и при равновесии жидкость—пар (см. табл. 1) не приводят к сколько-нибудь заметным отличиям в распределении ассоциатов по числу молекул в них.

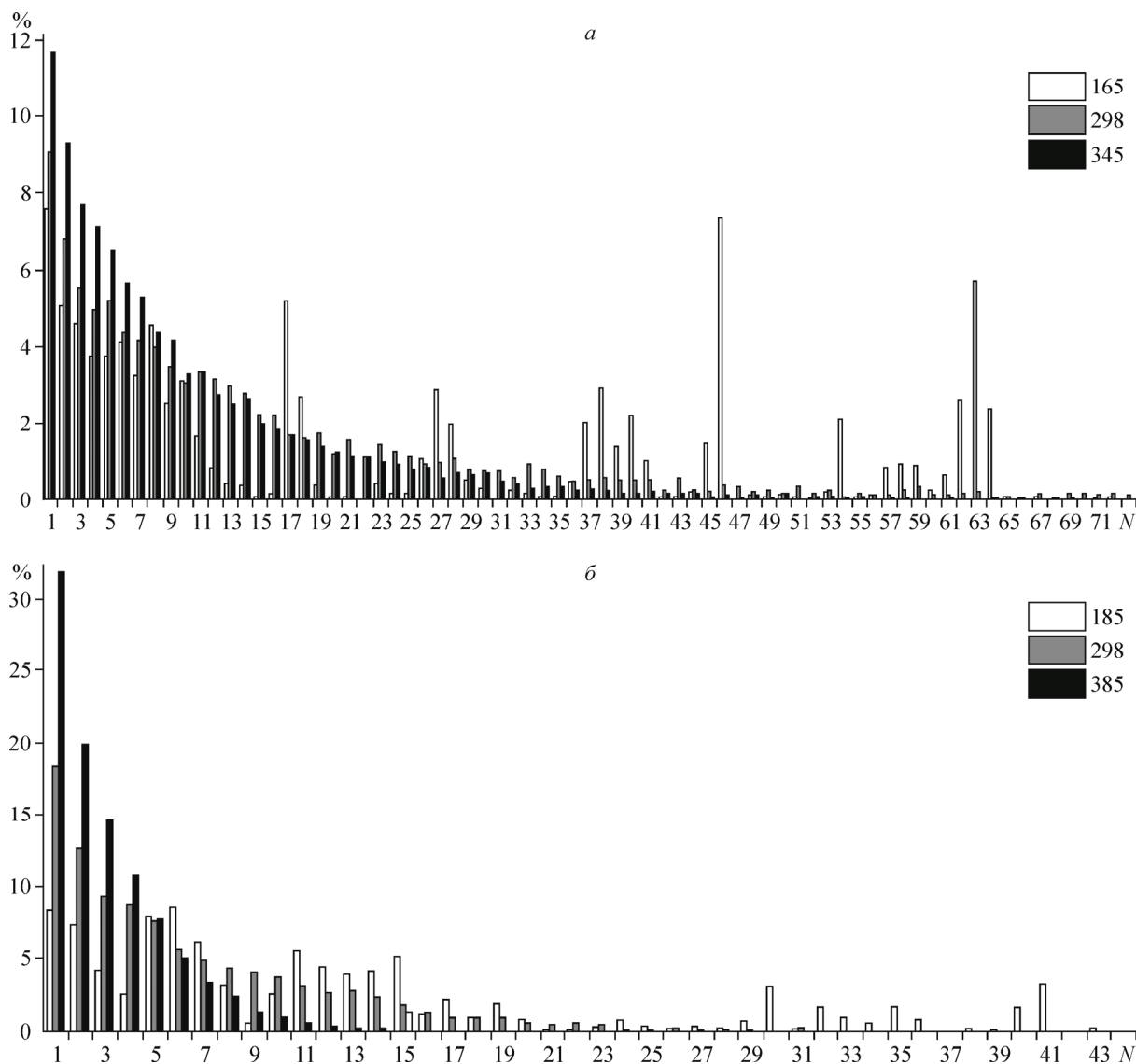


Рис. 3. Зависимость массовых долей ассоциатов (%) этанола (а) 378 молекул и бутанола (б), содержащих N молекул, от числа молекул N при трех температурах. Потенциал OPLSAA

Анализ данных, представленных на рис. 2 и 3 и в табл. 2, позволяет сделать следующие выводы о структурообразовании в жидких спиртах. Длины связей $O\dots H$ и $O\dots O$ для каждого из спиртов ожидаемо увеличиваются с ростом температуры. Среднее число связей на молекулу с ростом температуры падает, причем чем длиннее углеродный скелет спирта, тем сильнее уменьшается среднее число связей и тем быстрее возрастает доля мономеров. По-видимому, это объясняется меньшей концентрацией OH -групп в объеме жидкостей и, как следствие, большей сложностью "найти" атом, необходимый для образования водородной связи в условиях высокой подвижности молекул, т.е. при средних и высоких температурах.

Одноатомные низшие спирты склонны к образованию ассоциатов в основном относительно небольших размеров (до 15—20 молекул), однако практически всегда наблюдаются следовые количества ассоциатов большего размера — до 50 молекул и больше. При охлаждении жидкости практически до температуры плавления эти "большие" ассоциаты, вероятно, напоминают фрагменты кристаллической структуры спирта, которые образуются при флуктуационном локальном переохлаждении жидкости. Данные фазы, возможно, являются метастабильными, их

Т а б л и ц а 3

Концентрации изомеров 1—4 для тетрамеров этанола (*)
и 1—7 для гексамеров спиртов (см. рис. 4) в разных системах

Система	Концентрации изомеров в системе, %							Система	Концентрации изомеров в системе, %						
	1	2	3	4	5	6	7		1	2	3	4	5	6	7
Метанол 504 мол, куб.								1-Бутанол 224 мол, куб.							
180 К	40,0	1,1	56,8	1,1	—	1,1	—	180 К	39,0	—	1,4	59,5	—	0,1	—
298 К	74,9	10,7	7,0	6,0	0,9	—	0,5	298 К	68,7	6,6	6,6	17,1	0,7	0,3	—
335 К	50,9	22,7	0,3	11,2	12,3	1,2	0,3	385 К	74,3	14,5	1,1	9,0	1,1	—	—
Этанол 378 мол, куб.															
298 К*	90,4*	4,7*	4,3*	0,4*	—	—	—	298 К	55,5	19,4	—	10,3	10,3	3,3	1,2
165 К	80,4	17,6	—	2,0	—	—	—	345 К	50,9	22,7	0,3	11,2	12,3	1,2	0,3

относительно длительное существование обусловлено недостаточной кинетической энергией столкновений с другими ассоциатами, которые бы привели к разрушению "большого". При более высоких температурах появление "больших" ассоциатов может быть отнесено к непродолжительному существованию крупных образований из нескольких меньших структур с последующим их разрушением (фактически, речь идет о переходном состоянии в момент столкновения).

В области, соответствующей ассоциатам малого размера, наблюдается рост числа моно-, ди- и тримеров с повышением температуры. Это, очевидно, объясняется кинетической неустойчивостью крупных ассоциатов, которые разрушаются при соударении с достаточно быстрыми молекулами, образуя более мелкие "осколки". При температурах, близких к температуре кипения спирта, распределение ассоциатов ожидаемо сводится к виду убывающей функции, в отличие от более низких температур.

В соответствии с алгоритмом программы топологического анализа каждый ассоциат, содержащий то или иное количество молекул, может быть представлен в виде смеси структурных изомеров, различающихся топологией водородных связей.

Данные топологического анализа тетрамеров и гексамеров этанола и гексамеров метанола и 1-бутанола приведены в табл. 3. Для тетрамеров были выявлены следующие изомеры: 1 — цепочки, 2 — разветвленные цепочки, 3 — четырехчленные циклы, 4 — трехчленные циклы с ответвлением. Для гексамеров спиртов были выявлены изомеры, схематически представленные на рис. 4.

Из табл. 3 видно, что в случае тетрамеров этанола простые неразветвленные цепочки присутствуют в существенно большем количестве по сравнению с остальными изомерами, затем следуют разветвленные цепочки и четырехчленные циклы, а содержание трехчленных циклов очень мало.

Как видно из данных табл. 3, гексамеры этанола, так же как и тетрамеры, более всего склонны образовывать неразветвленные цепочки, хотя и в меньшей концентрации. В отличие от четырехчленных разветвленных цепочек, шестичленные встречаются в большем количестве, по распространенности вслед за неразветвленными, причем при низких температурах гексамеры состоят исключительно из цепочек обоих видов, что можно объяснить частичным сохранением кристаллоподобной структуры, в которой молекулы спирта находятся в бесконечных цепочках. При повышении температуры увеличивается доля разветвленных цепочек и циклов, т.е. наблюдаются все более четко выраженные отличия от структуры кристаллов.

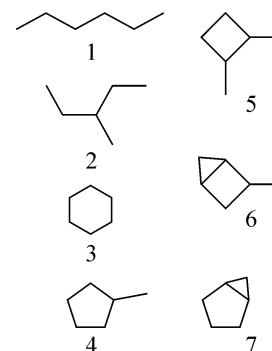


Рис. 4. Схематические изображения изомерных структур, образованных шестью молекулами спиртов

Практически во всех случаях можно говорить о наличии подавляющего большинства цепочек и разветвленных цепочек. Однако все же это правило выполняется не всегда — для крупных молекул (1-бутанол) при низких температурах наблюдается значительное количество пятичленных циклов с ответвлением. В случае метанола доля этих циклов, наоборот, увеличивается с ростом температуры жидкости. Жидкий метанол при температуре, близкой к температуре замерзания, демонстрирует практически полное отсутствие разветвленных ассоциатов: присутствуют либо открытые цепочки, либо замкнутые (шестичленные циклы). Все это, так же как в этаноле, позволяет предполагать сохранение фрагментов кристаллической цепочечной структуры метилового спирта. В случае молекул 1-бутанола цепочечные структуры более характерны для высокотемпературного состояния, что позволяет говорить об их термодинамической (а не кинетической, как в случае метанола) стабильности. Ассоциаты, содержащие трехчленные циклы, во всех случаях встречаются в следовых количествах.

В целом, распределение ассоциатов не носит монотонный характер, в некоторых случаях наблюдаются зависимости долей изомеров от температуры с экстремумами, для детального рассмотрения которых необходимо в дальнейшем изучать изомеры всех видов (т.е. и тетрамеры, и пентамеры, и т.д.) в комплексе, и с меньшим шагом изменения температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный нами метод позволяет получать не только значения концентраций и изомерного состава молекулярных наноструктур жидких спиртов, но и другие количественные характеристики ассоциатов: дипольные моменты, геометрическую форму и т.п. и, таким образом, является основой для решения фундаментальной проблемы жидкостей: установления вида функций, связывающих макросвойства (вязкость, диэлектрическую проницаемость и т.д.) с молекулярными наноструктурами жидкостей и растворов.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку данного исследования, проект № 11-03-00446-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Хондарь Г.О., Анучин К.М., Кучеров А.В., Богдан Т.В. // Коллоидн. журн. – 2009. – 71, № 6. – С. 844.
2. Benmore C.J., Loh Y.L. // J. Chem. Phys. – 2000. – 112. – P. 5877.
3. Jorgensen W.L. // J. Phys. Chem. – 1986. – 90. – P. 1276.
4. Sarkar S., Joarden R.N. // J. Phys. Chem. – 1993. – 100. – P. 5118.
5. Narten A.H., Habenschuss A. // J. Chem. Phys. – 1984. – 80. – P. 3387.
6. Saiz L., Padro J.A., Guardia E. // J. Chem. Phys. – 2000. – 113. – P. 2814.
7. Tanaka Y., Ohtomo N., Arakawa K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1984. – 57. – P. 2569.
8. Jorgensen W.L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1981. – 103. – P. 345.
9. Saiz L., Padro J.A., Guardia E. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – 101. – P. 78.
10. Gao J., Habibollahzadeh D., Shao L. // J. Phys. Chem. – 1995. – 99. – P. 16460.
11. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Анучин К.М., Фомкин А.А. // Коллоидн. журн. – 2008. – 70, № 4. – С. 528.
12. Химические приложения топологии и теории графов / Ред. Р. Кинг. – М.: Мир, 1987.
13. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1996. – 118. – P. 11225.
14. URL <http://dasher.wustl.edu/tinker/>
15. Кучеров А.В. // Дис. ... канд. хим. наук. – М.: МГУ, 2012.
16. Двоясикин И.К. // Дис. ... докт. хим. наук. – Казань: КазГУ, 1995.
17. Равдель А.А., Понамарева Ф.М. Краткий справочник физико-химических величин. – Изд. 10. – СПб, 2003. – С. 117.
18. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Кузнецова Т.А., Анучин К.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – 45, № 2. – С. 177.
19. Толмачев А.М., Анучин К.М., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – 47, № 2. – С. 150.