

P17-2012-23

Р. А. Еремин<sup>1,2,\*</sup>, Х. Т. Холмуродов<sup>1,3</sup>, В. И. Петренко<sup>1,4</sup>,  
М. В. Авдеев<sup>1</sup>

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
РАСТВОРОВ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ  
В ДЕКАЛИНЕ

Направлено в «Журнал физической химии»

---

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>2</sup>Учебно-научный центр Объединенного института ядерных исследований, Дубна

<sup>3</sup>Международный университет «Дубна», Дубна

<sup>4</sup>Национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев

\*E-mail: era@jinr.ru

Еремин Р. А. и др.

P17-2012-23

Молекулярно-динамическое моделирование растворов  
монокарбоновых кислот в декалине

Методом молекулярно-динамического моделирования исследованы чистые растворы декалина при различном содержании его изомерных форм. Рассмотрены предельные растворы жирных кислот с различной длиной углеводородной цепи в декалине. Проведено сравнение особенностей структурной организации изомеров декалина в окрестности молекул насыщенных (миристиновой, стеариновой) и ненасыщенной (олеиновой) кислот. С помощью найденных функций радиального распределения атомов в растворе определены предельные парциальные мольные объемы кислот. В отличие от ранних данных по бензолу, в данном случае получено существенное различие в значениях объемов для стеариновой и олеиновой кислот, которое объяснено более сложной структурой декалина, чувствительной к изгибу ненасыщенной кислоты.

Работа выполнена в Лаборатории радиационной биологии ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2012

Eremin R. A. et al.

P17-2012-23

Molecular Dynamics Simulations of Monocarboxylic Acid  
Solutions in Decalin

Pure decalin solutions are investigated using the molecular dynamics simulation method at different contents of stereoisomers. Limiting solutions of monocarboxylic acids with different length of the hydrocarbon chains are studied. A comparison of the features of the structural organization of decalin stereoisomers in the vicinity of saturated (myristic and stearic) and non-saturated (oleic) acid molecules is carried out. The limiting partial molar volumes of the acids are calculated using radial distribution functions. In contrast to earlier data on benzene, a significant difference in the volumes of stearic and oleic acids is observed and explained by the more complex molecular structure of decalin, which is sensitive to the bending of the non-saturated acid molecule.

The investigation has been performed at the Laboratory of Radiation Biology, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2012

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие в последние годы методов молекулярно-динамического (МД) моделирования, связанное с ростом вычислительных мощностей, позволяет ставить задачи количественного изучения растворов на основе их моделирования [1, 2]. Пример такого изучения — недавняя работа по определению предельного парциального молярного объема растворов жирных монокарбоновых кислот в бензоле [3]. При этом для числа молекул растворителя уже на уровне 2000 достигается приемлемая (погрешность около 3 %) точность определения такого объема в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Как результат, показано, что конфигурация кислот не влияет на взаимодействие кислота–растворитель. Цель настоящей работы — расширить предложенную методику оценки объема данных кислот и рассмотреть взаимодействие кислота–растворитель для более сложного растворителя.

В качестве объектов исследования выбраны растворы тех же кислот в декалине. В сравнении с молекулой бензола молекула декалина состоит из двух шестичленных углеродных циклов. Более того, в структуре декалина имеет место стереоизомерия (рис. 1), отвечающая различным взаимным расположениям углеродных циклов (цис- и трансизомеры). По данным [4], технический декалин представляет собой смесь изомеров в пропорции, близкой к 1 : 1. Поэтому возникает дополнительный вопрос о том, насколько наличие такого эффекта влияет на структурную организацию растворителя на границе раздела с растворенными молекулами. Влияние стереоизомерного эффекта на плотностные свойства смесей *цис*- и *транс*-декалина в зависимости от давления и температуры были исследованы методами вибрационной денситометрии и

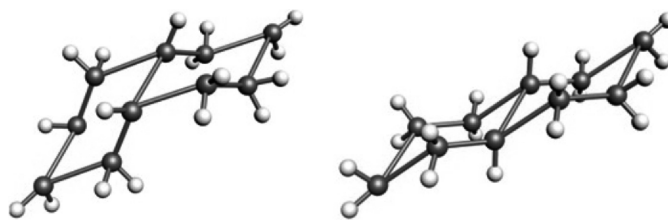


Рис. 1. Слева направо: цис- и трансизомерные формы декалина

МД-моделирования в [5]. Последнее позволило авторам предсказать значения плотностей смесей в модели твердых сфер, взаимодействующих посредством сил Ван-дер-Ваальса. В настоящей работе учитывается как взаимодействие Ван-дер-Ваальса, так и электростатическое взаимодействие, а молекула каждого из изомеров моделируется как система жестко связанных друг с другом атомов, что дает возможность более детального изучения особенностей структурной организации растворителя с учетом стереоизомерного эффекта.

Декалин (декагидронафталин), так же как бензол, используется в качестве основы при синтезе жидких дисперсий магнитных материалов (магнитных жидкостей) [6–8], где наночастицы магнетита стабилизируются посредством адсорбционных слоев монокарбоновых кислот. Изучение поведения данных кислот в чистых растворителях является важным шагом в понимании особенностей механизмов стабилизации сложных растворов с наночастицами.

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

**Параметры потенциала.** Межмолекулярное взаимодействие в системе моделировалось суммой короткодействующего взаимодействия Ван-дер-Ваальса, описываемого потенциалом Ленарда-Джонса, и электростатического взаимодействия [9]:

$$U = \sum_{ij} \left[ 4\varepsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right], \quad (1)$$

где  $\sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}$  — параметры ван-дер-ваальсовского взаимодействия  $i$ -го и  $j$ -го атомов;  $r_{ij}$  — расстояние между ними;  $q_i, q_j$  — их заряды. Для определения параметров взаимодействия между атомами различного типа использовали комбинационное правило Лоренца–Бершелота:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}}. \quad (2)$$

Для атомов углерода в молекуле декалина (независимо от типа стереоизомерии) были выбраны следующие значения параметров:  $\sigma_C = 3,35 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon_C = 0,06 \text{ ккал/моль}$ . Параметры для атомов водорода были определены методом сравнения расчетных значений плотностей систем с экспериментальными данными, описанным в [10], и составили для *цис*-декалина  $\sigma_{Hc} = 2,23 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon_{Hc} = 0,02 \text{ ккал/моль}$ , для *транс*-декалина  $\sigma_{Ht} = 2,25 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon_{Ht} = 0,02 \text{ ккал/моль}$ . Частичные заряды атомов в составе молекул стереоизомеров декалина и кислот определяли с использованием полуэмпирического метода квантовой химии AustinModel 1 [11]. Получили и использовали следующие средние значения зарядов углерода и водорода в молекулах декалина и

жирных кислот:  $q_C = -0,14e$ ,  $q_H = 0,08e$ , где  $e$  — величина заряда электрона. Для атомов углерода и водорода молекул жирных кислот использовали  $\sigma_{Ca} = 3,92 \text{ \AA}$  и  $\sigma_{Ha} = 2,42 \text{ \AA}$ , полученные в [12]. Для атомов кислорода, входящих в состав кислоты,  $\sigma_O = 2,81 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon_O = 0,20$  ккал/моль [13], средний заряд  $q_O = -0,34e$ . Радиусы отсечения ван-дер-ваальсовского и электростатического (в реальном пространстве) взаимодействий были выбраны равными соответственно 10 и 20  $\text{ \AA}$ . Расчет электростатического взаимодействия проводился методом Эвальда [9] в решетке обратного пространства  $6 \times 6 \times 6$  с параметром сходимости  $\alpha = 1,15 \text{ \AA}^{-1}$ .

**Начальная конфигурация.** Молекулы каждого из изомеров декалина и кислот были описаны как жесткие единицы с постоянными в ходе моделирования длинами связей и величинами валентных углов. Координаты атомов при задании начальной конфигурации соответствовали кристаллическому состоянию *транс*-декалина при 100 К (моноклинная решетка, параметры элементарной ячейки  $a = 7,810 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,469 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,264 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,990^\circ$ ,  $Z = 2$ ) [14], для моделирования смесей *транс*- и *цис*-декалина проводилась частичная замена в кристаллической ячейке молекул *транс*-декалина псевдослучайным образом. МД-ячейка включала в себя 700 молекул декалина (19 600 атомов), ее размер в начале моделирования составлял  $55 \times 53 \times 53 \text{ \AA}^3$ . При моделировании предельных растворов монокарбоновых кислот в центр указанной ячейки помещалась молекула кислоты и исключались все молекулы декалина, пересекающиеся с ней.

**Техника моделирования.** Для моделирования был использован код общего назначения DL-POLY 2.18 [15, 16]. Первоначально в NPT-ансамбле Хувера (постоянное число частиц, давление и температура; время релаксации баростата и термостата 0,3 пс) в течение 100 пс моделировалась система, содержащая смесь различных стереоизомеров декалина, при нормальном атмосферном давлении и температуре 303,15 К. Расчетные значения плотности растворов сравнивались с экспериментальными данными [5]. Аналогичная процедура была проведена для предельных растворов каждой из кислот, после чего при постоянном объеме с постоянным числом частиц (NVT-ансамбль Нозе–Хувера; время релаксации термостата 0,01 пс) в течение 3 нс проводилось моделирование для определения парциальных функций радиального распределения (шаг усреднения по времени 0,1 пс). Шаг интегрирования уравнений движения в каждом из ансамблей составлял 0,001 пс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Моделирование чистого декалина.** Анализ межатомных корреляций в растворе проводили в терминах функций радиального распределения (ФРР). ФРР  $g(r)$  отражает влияние положения одного атома в многочастичной системе на положение остальных атомов: она пропорциональна усредненной

по времени вероятности обнаружить атом определенного типа в сферическом слое радиуса  $r$  и толщины  $dr$  с центром в выделенном атоме. По определению [13]

$$\rho g(\bar{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\bar{r} - \bar{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (3)$$

где  $N$  — полное число атомов в системе;  $\rho = N/V$  — концентрация атомов;  $r_{ij}$  — расстояние между центрами  $i$ -го и  $j$ -го атомов, а угловые скобки имеют смысл усреднения по времени. Для расстояний в пределах атомного радиуса  $g(r) = 0$ , что отвечает отсутствию других атомов в этой области. Для сильно удаленных атомов  $g(r) = 1$ , что отвечает полному отсутствию корреляций во взаимном расположении атомов на больших расстояниях в изотропной жидкости.

На рис. 2 представлено поведение объема МД-ячейки с течением времени в NPT-ансамбле для смесей с различными соотношениями *цис*- и *транс*-декалина: 1 : 4, 1 : 1 и 4 : 1. Видно, что система переходит в равновесное состояние за время  $\sim 20$  пс после начала моделирования в случае каждой из смесей. Резкое увеличение объема раствора на первых шагах моделирования на рис. 2 обусловлено малым значением параметра времени взаимодействия с термостатом.

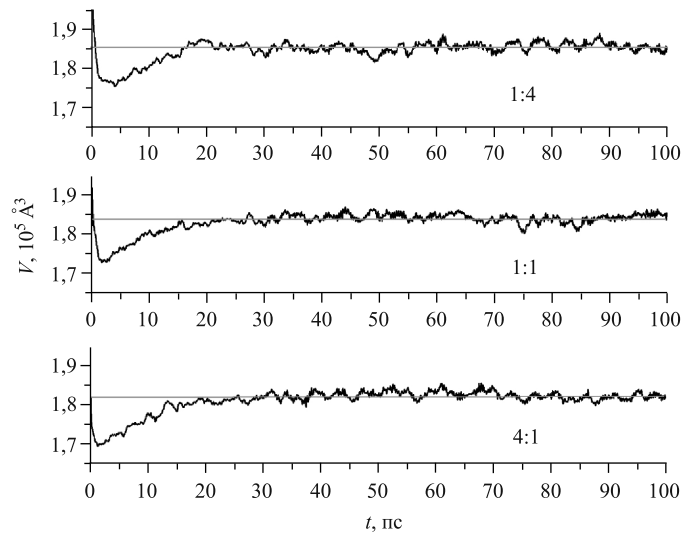


Рис. 2. Динамика изменения объема МД-ячейки чистого декалина и его среднее значение в равновесном состоянии при различных молярных соотношениях *цис*- и *транс*-стереоизомеров в смеси (соответственно 1 : 4, 1 : 1, 4 : 1)

В табл. 1 расчетные значения плотностей бинарных систем в равновесном состоянии сравниваются с экспериментальными данными из работы [5] для аналогичных смесей и условий. Можно сделать вывод, что с учетом ошибок в определении плотности равновесного раствора, вызванных флуктуациями объема, метод МД-моделирования при указанном наборе параметров точно описывает плотностные свойства бинарных систем.

**Таблица 1. Плотности декалина для различных составов стереоизомеров по данным МД-моделирования ( $\rho_{MD}$ ) и экспериментальным данным ( $\rho_{exp}$ ) из работы [5] (при  $T = 303,15$  К и нормальном давлении)**

<i>цис-/транс-</i>	$\rho_{MD}$ , г/мл	$\rho_{exp}$ , г/мл
1 : 4	$0,867 \pm 0,006$	$0,8674 \pm 0,0005$
1 : 1	$0,874 \pm 0,005$	$0,8755 \pm 0,0005$
4 : 1	$0,882 \pm 0,005$	$0,8834 \pm 0,0005$

**Моделирование предельных растворов монокарбоновых кислот.** При моделировании предельных растворов монокарбоновых кислот использовалась смесь стереоизомерных форм декалина 1 : 1. Так же как и в предыдущем случае, при моделировании в NPT-ансамбле системы приходили к равновесному состоянию за время  $\sim 20$  пс. Характер изменения объемов МД-ячейки для каждой из кислот повторял случай чистого декалина (рис. 2). Для предельных растворов кислот были получены следующие средние значения объемов МД-ячеек в равновесном состоянии:  $182\,500 \pm 1000 \text{ \AA}^3$  (миристиновая кислота),  $182\,200 \pm 1100 \text{ \AA}^3$  (стеариновая кислота) и  $182\,100 \pm 1100 \text{ \AA}^3$  (олеиновая кислота).

После достижения равновесного состояния для чистого декалина и каждого из предельных растворов проводилось моделирование при постоянном объеме системы для расчета ФРП в радиусе до  $20 \text{ \AA}$  для пар атом кислоты – атом растворителя. Полученные ФРП для различных пар атомов молекулы кислоты и декалина с учетом стереоизомерии представлены на рис. 3.

Построенные парциальные ФРП для пар атом кислоты – атом растворителя (рис. 3) указывают на небольшую асимметрию в распределениях изомеров вокруг трех исследованных кислот. При этом для разных кислот имеется различие в ФРП, которое, однако, исчезает при обработке без учета вида стереоизомерии (рис. 4). Последнее аналогично распределению бензола вокруг кислот, которое моделировалось ранее [3] и также не зависело от кислоты.

**Предельный парциальный мольный объем.** Для определения предельного парциального мольного объема молекул жирных кислот по данным МД-моделирования была использована методика, предложенная и апробирован-

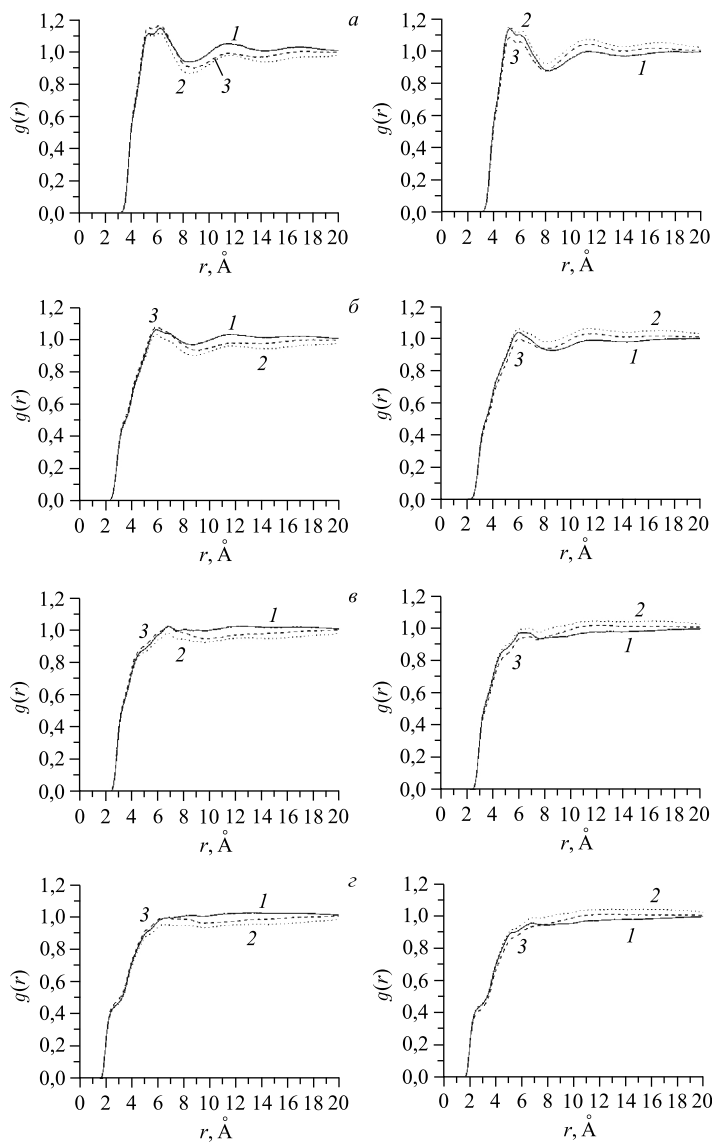


Рис. 3. Определенные из МД-моделирования парциальные ФРП атом декалина – атом кислоты: *a* — углерод–углерод; *б* — углерод–водород; *в* — водород–углерод; *г* — водород–водород. Обозначения кислот: *1* — миристиновая; *2* — стеариновая; *3* — олеиновая. Слева графики для цисизомерной формы, справа — для трансизомерной формы



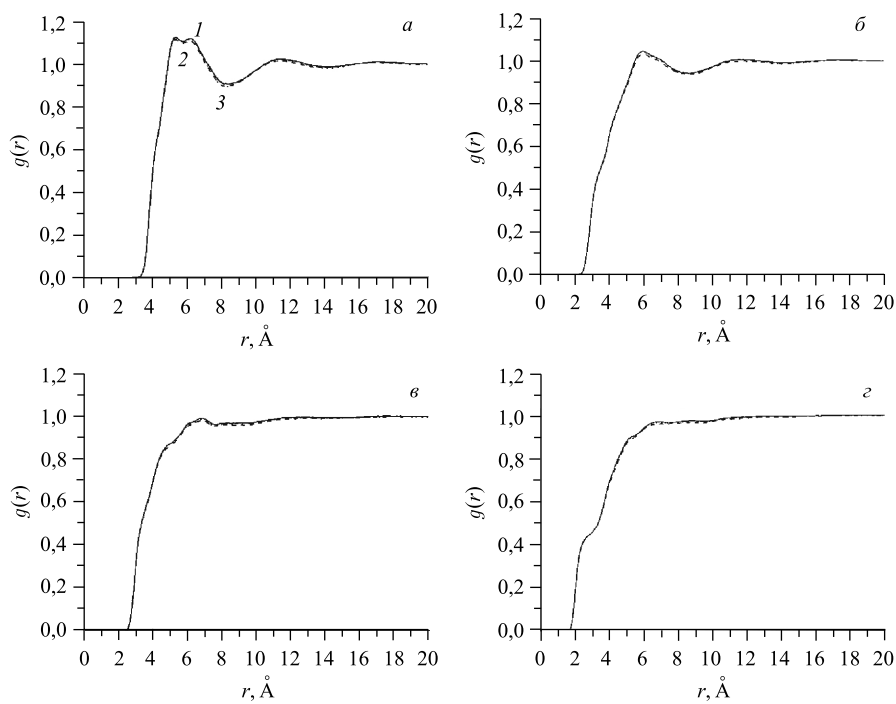


Рис. 4. ФРП для пар атомов декалина и растворенной кислоты без учета изомерии: *a* — углерод декалина–углерод кислоты; *б* — углерод декалина–водород кислоты; *в* — водород декалина–углерод кислоты; *г* — водород декалина–водород кислоты. Обозначения кислот: 1 — миристиновая; 2 — стеариновая; 3 — олеиновая

ная в [3]. Предельный парциальный мольный объем растворенной молекулы представляет собой разницу между объемами предельного раствора  $V$  и чистого растворителя:

$$\bar{V}^\infty = V - NV_S, \quad (4)$$

где  $N$  — количество молекул растворителя, а  $V_S$  — объем одной молекулы растворителя. Если обозначить через  $\lambda$  расстояние, на котором ФРП для чистого раствора не отличается от аналогичных функций в растворе, т. е. расстояние, на котором молекула растворенного вещества перестает искажать структуру растворителя вокруг нее, то

$$\bar{V}^\infty = \int_{|r|=0}^{\lambda} g(\bar{r}) d\bar{r} - N_\lambda V_S, \quad (5)$$

где  $\int_{|r|=0}^{\lambda} g(\bar{r}) d\bar{r}$  — интеграл ФРР по области значений расстояния между атомами растворенной молекулы и атомами молекул растворителя меньше  $\lambda$ ;  $N_{\lambda}$  — число молекул растворителя в указанной области. Остальная часть объема раствора  $V - \int_{|r|=0}^{\lambda} g(\bar{r}) d\bar{r}$  заполнена  $N - N_{\lambda}$ -молекулами растворителя, поэтому

$$V_S = \left( V - \int_{|r|=0}^{\lambda} g(\bar{r}) d\bar{r} \right) / (N - N_{\lambda}). \quad (6)$$

Из определения ФРР имеем

$$N_{\lambda} = \frac{N}{V} \int_{|r|=0}^{\lambda} g(\bar{r}) d\bar{r}. \quad (7)$$

Тогда формула для вычисления предельного парциального мольного объема растворенной молекулы с учетом изотропии раствора принимает вид

$$\bar{V}^{\infty} = \left( \int_{|r|=0}^{\lambda} 4\pi r^2 [1 - g(r)] dr \right) / \left( 1 - \frac{1}{V} \int_{|r|=0}^{\lambda} 4\pi r^2 g(r) dr \right). \quad (8)$$

ФРР атомов углерода в чистом декалине и для пары углерод кислоты–углерод декалина в растворе представлены на рис. 5. Хорошо видно из графика, что начиная с 18 Å ФРР практически совпадают, это указывает

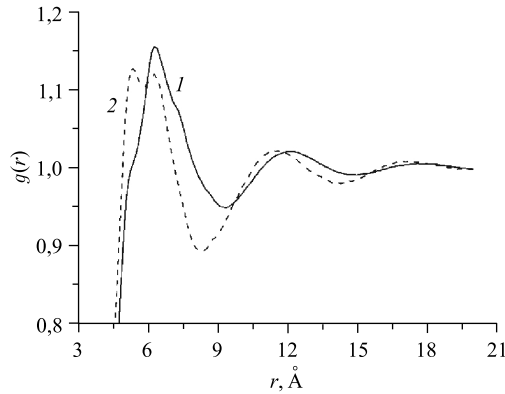


Рис. 5. ФРР между атомами углерода в чистом декалине (1) и атомами углерода стеариновой кислоты и декалина в растворе (2)

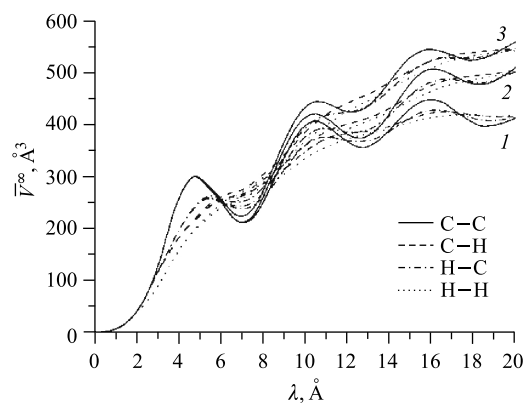


Рис. 6. Зависимость от значения параметра  $\lambda$  предельного парциального объема кислот, вычисленного по  $g(r)$  для различных пар атом кислоты–атом декалина: 1 — миристиновой; 2 — стеариновой; 3 — олеиновой

на отсутствие влияния молекулы кислоты на структуру растворителя в этой области.

Для определения парциальных объемов молекул кислот на рис. 6 построены зависимости  $\bar{V}^\infty(\lambda)$  с использованием ФРП всех пар атом кислоты–атом растворителя (C–C, C–H, H–C, H–H).

**Таблица 2. Результаты расчета предельных парциальных молярных объемов жирных кислот в декалине ( $V_D$ ) и их сравнение с соответствующими значениями для бензола ( $V_B$ ) из работы [3]**

Кислота	Значение по каждой из пар атом кислоты–атом растворителя, $\text{Å}^3$		$V_D, \text{Å}^3$	$V_B, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$
	С–С	С–Н			
Миристиновая	С–С	410	$412 \pm 2$	$370 \pm 9$	42
	С–Н	413			
	Н–С	411			
	Н–Н	415			
Олеиновая	С–С	556	$547 \pm 7$	$460 \pm 12$	87
	С–Н	545			
	Н–С	546			
	Н–Н	540			
Стеариновая	С–С	508	$502 \pm 5$	$454 \pm 7$	48
	С–Н	504			
	Н–С	500			
	Н–Н	497			

Видно, что при увеличении параметра  $\lambda$  предельный парциальный мольный объем каждой из кислот, независимо от выбора пары атом кислоты — атом растворителя, стремится к своему асимптотическому значению. Результаты усреднения значений объемов и их сравнение с соответствующими значениями для бензола представлены в табл. 2.

Для насыщенных миристиновой и стеариновой кислот полученные в настоящей работе значения предельных мольных объемов больше соответствующих значений для бензола (в табл. 2:  $\Delta V = V_D - V_B$  — абсолютное изменение объема). Однако, как и в случае бензола, отношение объемов двух линейных кислот  $\overline{V}_M^\infty / \overline{V}_S^\infty \approx 0,8$  совпадает с отношением длин молекул, рассчитанных по формуле Танфорда [17], т. е. для насыщенных кислот в декалине имеем однородное увеличение объема по сравнению с бензолом из-за увеличения длины молекулы растворителя. Разница в размерах молекул растворителя проявляется и в их организации вокруг ненасыщенной олеиновой кислоты с изломом в центре. Здесь, в отличие от бензола, имеем заметное ( $\overline{V}_O^\infty / \overline{V}_S^\infty \approx 1,1$ ) превышение объема над объемом ее насыщенного аналога — стеариновой кислоты. По-видимому, большие молекулы декалина не могут с той же плотностью заполнять пустоту во внутренней области излома, что приводит к эффективному увеличению удельного объема.

Таким образом, при размере молекул растворителя, сравнимом с линейным размером кислоты, и нарушении ее линейного строения (наличие ненасыщенной связи) проявляется чувствительность ее предельного парциального объема к организации растворителя на границе с растворенной кислотой.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность Лаборатории информационных технологий (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна) за возможность использования при проведении расчетов компьютерного кластера центрального информационно-вычислительного комплекса (ЦИВК).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Le L., Molinero V.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 5900.
2. *Santosh M. S., Lyubartsev A. P.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 16632.
3. *Авдеев М. В. и др.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 7. С. 1275.
4. Химическая энциклопедия в 5 т.; т. 2 / Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 17.
5. *Miyake Y. et al.* // Fluid Phase Equilib. 2007. V. 252. P. 79.
6. *Erné B. H. et al.* // Langmuir. 2003. V. 19. P. 8218.
7. *Авдеев М. В., Аксенов В. Л.* // УФН. 2010. Т. 180, № 10. С. 1009.
8. *Аксенов В. Л. и др.* // Кристаллография. 2011. Т. 56, № 5. С. 848.
9. *Haile J. M.* Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods. N. Y.: Wiley, 1992.

10. *Eremin R. et al.* // *Int. J. Chem.* 2012. V. 4, No. 1. P. 14.
11. *Dewar M. J. S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 3902.
12. *Ryckaert J. P., Bellemans A.* // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1978. V. 66. P. 95.
13. *Allen M. P., Tildesly D. J.* *Computer Simulation of Liquids.* UK: Clarendon; Oxford, 1989.
14. *Eibl S. et al.* // *Acta Cryst.* 2009. V. 65. P. 278.
15. *Smith W., Forester T. R.* // *J. Molecular Graphics.* 1996. V. 14. P. 136.
16. *Smith W., Forester T. R., Todorov I. T.* *The DL\_POLY 2 User Manual. Version 2.18.* STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD Cheshire, UK, 2008.
17. *Tanford C. J.* // *Phys. Chem.* 1972. V. 76. P. 3020.

Получено 2 марта 2012 г.

Редактор *А. И. Петровская*

Подписано в печать 20.06.2012.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,87. Уч.-изд. л. 1,03. Тираж 265 экз. Заказ № 57685.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)