

## СТРУКТУРА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО МЕТАНОЛА ПО ДАННЫМ КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И МЕТОДА КАРА–ПАРИНЕЛЛО

Н.А. Абакумова<sup>1</sup>, Е.Г. Одинцова<sup>2</sup>, В.Е. Петренко<sup>2</sup>

*Кафедра «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (1);  
ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», г. Иваново (2);  
ver@isc-ras.ru*

**Ключевые слова и фразы:** водородная связь; сверхкритическое состояние; методы молекулярной динамики, Монте-Карло, Кара–Паринелло; функция радиального распределения.

**Аннотация:** Проведен расчет функций радиального распределения и среднего числа водородных связей на молекулу метанола при нормальных, суб- и сверхкритических условиях в рамках классической молекулярной динамики и молекулярной динамики Кара–Паринелло. Показано, что независимые методы моделирования дают близкие результаты. При этом рассчитанные функции радиального распределения хорошо согласуются с экспериментом только при  $T = 298$  К,  $P = 0,1$  МПа, а при высоких температурах и давлениях наблюдаются значительные расхождения с экспериментальными функциями, известными из литературы. С другой стороны, оба метода моделирования очень близко к эксперименту воспроизводят степень водородного связывания в метаноле и ее изменение в зависимости от параметров состояния.

---

### Введение

Интерес к простым спиртам в сверхкритическом (СК) состоянии, резко возросший в последние два десятилетия, во многом обусловлен их огромной практической значимостью. Наиболее популярным является метанол: в сверхкритическом состоянии он широко используется в роли растворителей, реагентов и катализаторов. Подобный интерес связан, прежде всего, с перспективами его практического применения в качестве альтернативного СК-воде растворителя, который проявляет высокую растворяющую способность по отношению к широкому классу соединений и при этом менее агрессивен к аппаратуре и обладает более низкими критическими параметрами.

Структура метанола в СК-состоянии неоднократно была объектом исследований различных экспериментальных методов: ядерного магнитного резонанса, инфракрасной (ИК) и Раман-спектроскопии. Математическая обработка спектральных данных позволила с высокой степенью достоверности определить ряд структурных характеристик СК-метанола: степень водородного связывания, доли связанных молекул и т. д. Однако единственным прямым источником детальной

информации о молекулярной структуре и микродинамике флюида служат методы численного моделирования. С их помощью можно получить пространственно-временные параметры, недоступные из физического эксперимента.

Функции радиального распределения (ФРР) – характеристика, в полной мере отражающая зависимость обобщенной структуры флюида от межмолекулярного расстояния. В усредненном виде в них заложена вся информация о траекториях движения каждой отдельной частицы, а также обо всех возможных молекулярных конфигурациях. Поэтому корректное воспроизведение ФРР очень важно при оценке предсказательной способности любого метода моделирования.

Экспериментально найденные ФРР СК-метанола впервые были получены в 2000 г. посредством обработки методом Монте-Карло (МК) парциальных структурных факторов, полученных методом дифракции нейтронов [1]. Эксперимент проводился в трех точках фазовой диаграммы: при  $T = 475$  К,  $P = 73,7$  МПа,  $\rho = 0,700$  г/см<sup>3</sup> (субкритическое состояние), при  $T = 526$  К,  $P = 117,7$  МПа,  $\rho = 0,700$  г/см<sup>3</sup> (высокоплотный сверхкритический флюид) и при  $T = 526$  К,  $P = 14,3$  МПа,  $\rho = 0,453$  г/см<sup>3</sup> (низкоплотный сверхкритический флюид).

Как выяснилось, экспериментальные атом-атомные ФРР [1] существенно отличаются от рассчитанных ранее методом молекулярной динамики (МД) [2, 3]. Позднее исследователи неоднократно обращались к моделированию структуры СК-метанола, но ФРР были рассчитаны только в работе [4], и их отличие от экспериментальных оказалось столь же существенно.

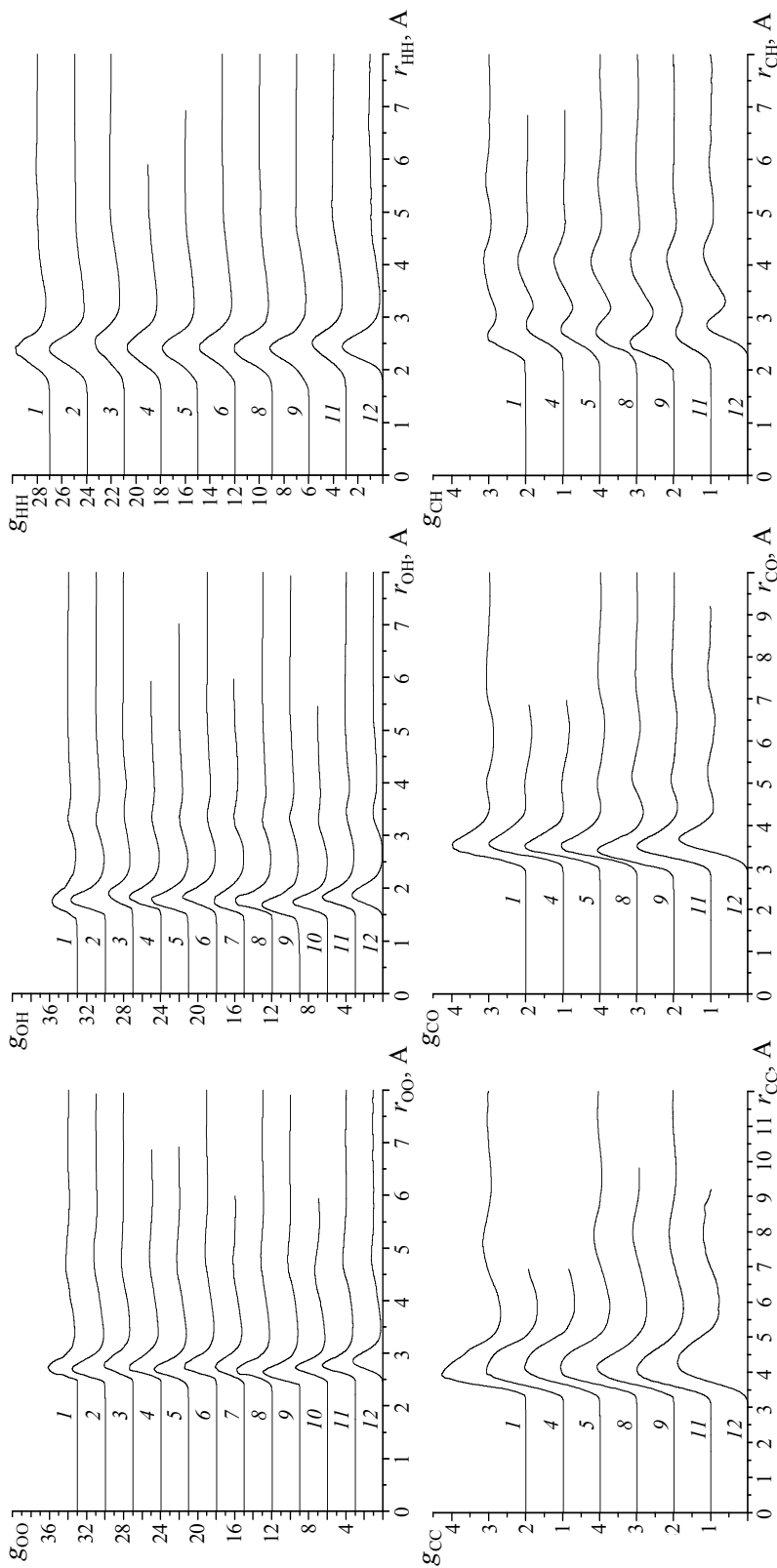
Таким образом, несмотря на значительное количество публикаций, в которых рассматриваются структурные характеристики СК-метанола, и на разносторонность методов исследования, информации о его ФРР очень немного. При этом между экспериментальными и полученными в численном моделировании ФРР существуют расхождения. Данные по ФРР метанола при стандартных условиях (с. у.)  $T = 298$  К,  $P = 0,1$  МПа, напротив, обширны, в них постоянно вносятся уточнения [2, 3, 5], и расчетные ФРР очень близко воспроизводят экспериментальные [6] (рис. 1).

Чтобы проверить, в какой мере численное моделирование способно воспроизвести экспериментальные ФРР метанола при нормальных [6] и сверхкритических [1] условиях, мы провели собственный независимый расчет с использованием двух методов: классической молекулярной динамики и неэмпирической молекулярной динамики Кара–Паринелло (КПМД) для тех же параметров состояния.

### Детали моделирования

Моделирование классической МД выполнено в NVT-ансамбле с использованием программного пакета GROMACS 4.5.4 в полноатомном силовом поле OPLS-AA, в кубической ячейке с периодическими граничными условиями, содержащей 216 молекул метанола. После выхода системы на равновесие продолжительность моделирования составляла 200 пс с шагом интегрирования 0,5 фс.

Метод неэмпирической КПМД был реализован в рамках пакета программ CPMD [11]. Расчет проводился в течение 15 пс в каноническом NVT-ансамбле. В кубическую ячейку с периодическими граничными условиями были заключены 32 молекулы метанола. Орбитали Кона–Шема раскладывались в базе плоских волн с энергией обрыва 25 Ry. Для описания электрон-ионных взаимодействий использовался ультрамягкий псевдопотенциал Вандербиля с обменно-корреляционным функционалом BLYP. Фиктивная масса электронов составляла 400 а.е. Шаг интегрирования был принят равным 7 а.е., что соответствует  $\approx 0,69$  фс.



**Рис. 1. Атом-атомные функции радиального распределения метанола  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$ ,  $g_{NH}(r)$ ,  $g_{CO}(r)$ ,  $g_{CH}(r)$ ,  $g_{SH}(r)$  (H – гидроксильный водород) при с. у.:**  
 1 – эксперимент + метод МК (обработка данных дифракции нейтронов методом МК) [6]; 2 – эксперимент + метод МК (обработка данных дифракции рентгеновских лучей методом МК) [7]; 3 – эксперимент + метод МД (обработка данных дифракции нейтронов и дифракции рентгеновских лучей методом МД) [7]; 4 – метод МД (потенциал Н1); 5 – метод МД [2]; 6 – метод МД [3]; 7 – метод МД [31]; 8 – метод КПМД [8]; 9 – метод МД [5]; 10 – метод КПМД [5]; 11 – метод КПМД, данные авторов химии + МД [5]; 12 – метод КПМД, данные авторов

## Обсуждение результатов

На рисунках 1–4 сопоставлены ФРР метанола, рассчитанные для н. у. и тех же точек суб- и сверхкритической области фазовой диаграммы, в которых проводился эксперимент [1]. Рисунок 1 наглядно иллюстрирует высокую степень точности, с которой методы численного моделирования (кривые 4–12) воспроизводят экспериментальные (кривые 1–3) ФРР метанола при с. у. Положения основных пиков совпадают, как и их взаимные соотношения по высоте. В абсолютных значениях высот пиков и глубины минимумов наблюдаются расхождения, но они незначительны. Расчетные ФРР отличаются от экспериментальных не более чем сами экспериментальные ФРР (полученные посредством обработки экспериментальных данных разными методами численного моделирования, см. подпись к рис. 1) отличаются друг от друга.

Экспериментальные ФРР [1] (см. рис. 2–4) при переходе в суб- и сверхкритическое состояние изменяются, по сравнению с н. у., причем наиболее выраженные изменения наблюдаются при низкой плотности (см. рис. 3). На всех атом-атомных функциях, за исключением  $g_{\text{HH}}(r)$ , намного уменьшаются высота первого максимума и глубина первого минимума, а на  $g_{\text{CH}}(r)$  первый пик вообще редуцируется в плечо. На  $g_{\text{HH}}(r)$  первый пик, напротив, увеличивается, а при низкой плотности (см. рис. 3) – более чем в 2 раза, по сравнению с н. у. Также при  $\rho = 0,453 \text{ г/см}^3$  второй пик на  $g_{\text{OH}}(r)$  увеличивается настолько, что становится выше первого. Отличие между ФРР при высокой плотности и при н. у. не так значительно, и переход из суб- в сверхкритическое состояние при постоянной  $\rho = 0,700 \text{ г/см}^3$  очень мало влияет на ФРР (см. рис. 2, 4).

Численное моделирование показывает иную картину. Расчетные ФРР (см. подписи к рис. 1–4) с ростом температуры и давления меняются иначе, чем экспериментальные ФРР Сопера–Ямагучи (см. рис. 1–4, кривые 1). Если на  $g_{\text{OO}}(r)$  [1] первый пик не только уменьшается по высоте, по сравнению с н. у., но и расширяется в сторону больших расстояний (второй пик, соответственно, сдвигается вправо), то на  $g_{\text{OO}}(r)$ , полученных в численном моделировании, смещения нет, – меняется только высота пиков. На расчетных ФРР ОН в суб- и сверхкритических состояниях первый пик становится ниже, но второй при этом остается таким же, как и при н. у., а на ФРР ОН [1] одновременно с понижением первого пика происходит увеличение второго. Аналогично ведут себя  $g_{\text{CO}}(r)$ , с той разницей, что второй пик на экспериментальных функциях не только увеличивается, но и сливается при этом с первым, редуцируясь в плечо, – на расчетных этого не наблюдается. Характер изменения расчетных ФРР НН противоположен экспериментальным: первый пик не увеличивается, а, напротив, уменьшается. Общие тенденции в поведении  $g_{\text{CC}}(r)$  и  $g_{\text{CH}}(r)$  схожи, различия состоят лишь в том, что пики на расчетных функциях ниже, чем на экспериментальных, а положения их незначительно отличаются.

Итак, между ФРР суб- и сверхкритического метанола, рассчитанными в компьютерном эксперименте и полученными из экспериментальных данных, существует ряд принципиальных различий. Ни метод МД, ни метод КПМД не воспроизводят результатов экспериментов (см. рис. 2–4). С другой стороны, между ФРР, рассчитанными с использованием разных методов моделирования, наблюдаются лишь незначительные количественные расхождения. На рисунке 3, помимо данных собственных расчетов, приведены также ФРР, полученные другими авторами при параметрах состояния, близких к рассматриваемой точке ( $T = 526 \text{ К}$ ;  $P = 14,3 \text{ МПа}$ ;  $\rho = 0,453 \text{ г/см}^3$ ). Как можно видеть, все ФРР, полученные в численном моделировании, однотипны.

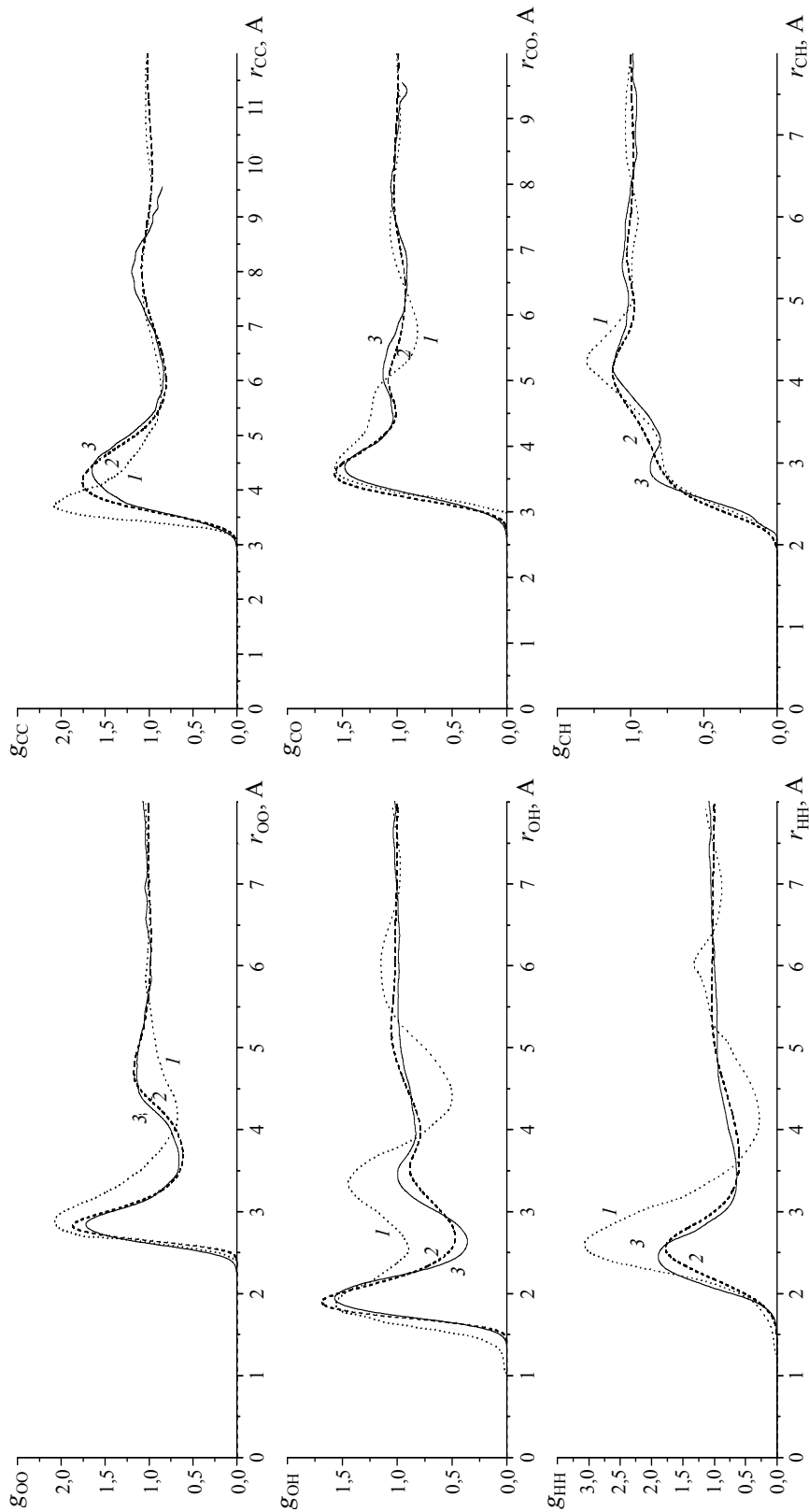


Рис. 2. Атом-атомные функции радиального распределения метанола при  $T = 475$  К,  $P = 73,7$  МПа,  $\rho = 0,700$  г/см<sup>3</sup>: 1 – эксперимент + метод МК (обработка данных дифракции нейтронов методом МК) [1]; 2 – метод КПМ/Д, данные авторов; 3 – метод КПМ/Д, данные авторов



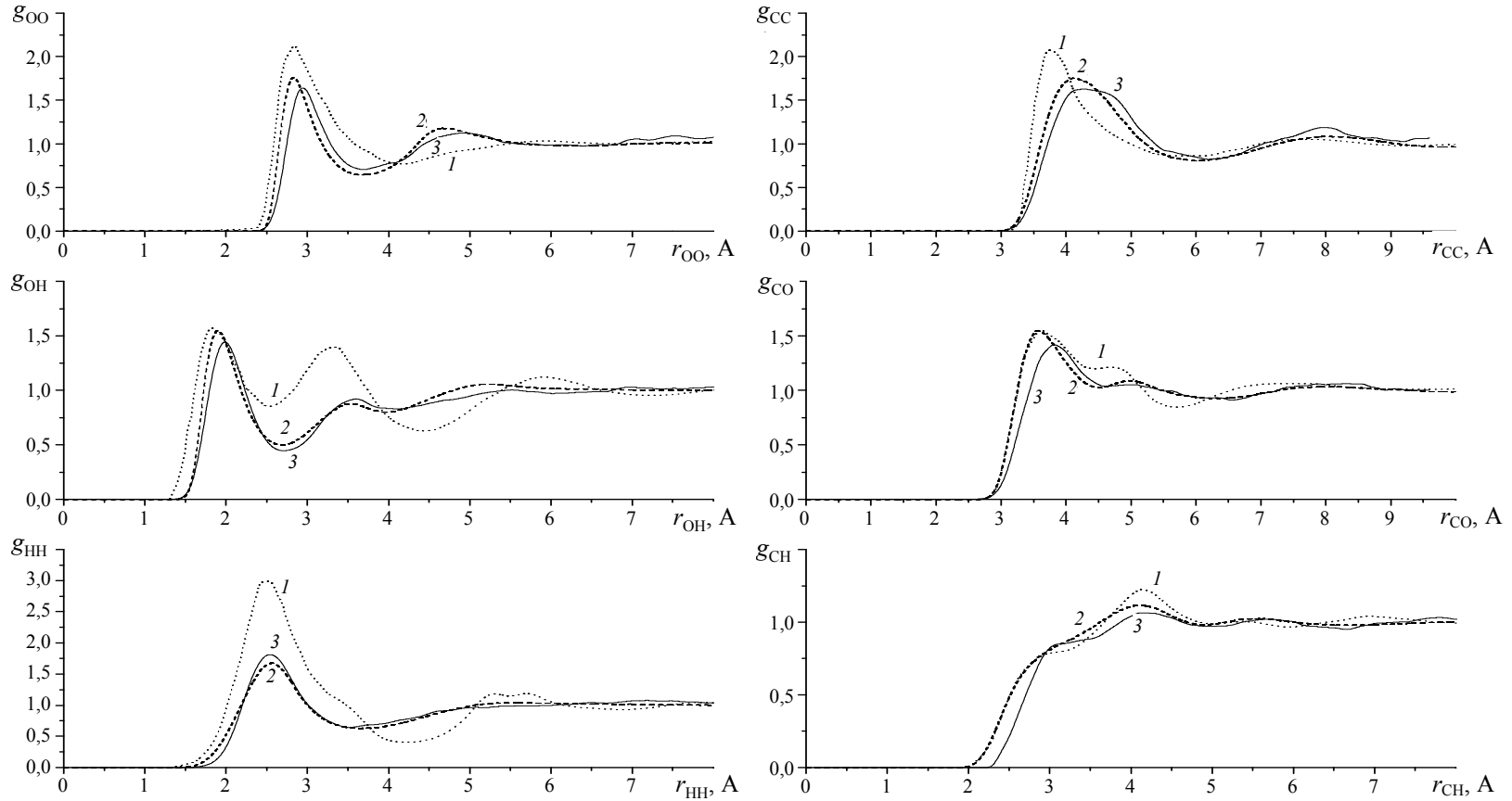


Рис. 4. Атом-атомные функции радиального распределения метанола при  $T = 526 \text{ K}$ ,  $P = 117,7 \text{ МПа}$ ,  $\rho = 0,700 \text{ г/см}^3$ : 1 – эксперимент + метод МК (обработка данных дифракции нейтронов методом МК) [1]; 2 – метод МД, данные авторов; 3 – метод КПМД, данные авторов

Итак, мы получили подтверждение того, что численное моделирование неспособно воспроизвести ФРП сверхкритического метанола [1] – единственные известные экспериментальные ФРП – даже на качественном уровне. В таблице представлены среднее число  $n_{\text{НВ}}$  водородных связей (ВС) на молекулу и степень водородного связывания

$$\eta_{\text{НВ}}(T, P) = \frac{n_{\text{НВ}}(T, P)}{n_{\text{НВ}}(298 \text{ К}; 0,1 \text{ МПа})},$$

рассчитанные с помощью интегрирования  $g_{\text{ОН}}(r)$  МД и КПМД на интервале  $[0; 2,4] \text{ \AA}$  (согласно критерию водородной связи  $r_{\text{ОО}} \leq 3,4 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{ОН}} \leq 2,4 \text{ \AA}$ ). Они сопоставлены с  $n_{\text{НВ}}$ , полученными Сопером–Ямагучи при интегрировании их ФРП с тем же критерием ВС [1]. Как и следовало ожидать, расхождения оказались значительными.

Но существуют экспериментальные данные о среднем числе ВС на молекулу и степени водородного связывания, полученные не только из ФРП, но и непосредственно из спектральных данных [9]. Поэтому мы дополнительно рассчитали ФРП метанола в трех состояниях (см. таблицу), для которых известна экспериментальная степень водородного связывания [9], вычислили из них  $n_{\text{НВ}}$  и  $\eta_{\text{НВ}}$  и сравнили полученные значения. Как можно видеть, рассчитанные нами  $n_{\text{НВ}}$  и  $\eta_{\text{НВ}}$  очень хорошо согласуются с данными Хоффмана–Конради [9]. Это свидетельствует о корректности получаемых в численном моделировании усредненных характеристик водородного связывания и функций радиального распределения. Значения  $n_{\text{НВ}}$  (метод МД) несколько больше, чем  $n_{\text{НВ}}$  (метод КПМД) в силу того, что первый пик на  $g_{\text{ОН}}(r)$ , получаемых методом МД, систематически выше пика на  $g_{\text{ОН}}(r)$ , получаемых методом КПМД (см. рис. 1–4). Подобное же явление мы наблюдали при моделировании ФРП воды в широком интервале температур и давлений [10]. Оно обусловлено множеством факторов, и одним из определяющих является размер ансамбля (32 молекулы при использовании метода КПМД и 216 – при МД), с которым непосредственно связана степень учета влияния дальнедействующих корреляций. Величины  $n_{\text{НВ}}$  и  $\eta_{\text{НВ}}$  были рассчитаны методом МД не только путем интегрирования  $g_{\text{ОН}}(r)$ , но также и напрямую – по соответствию критерию ВС, в рамках стандартного программного пакета GROMACS. Полученные значения близки между собой (см. таблицу).

**Среднее число ВС на молекулу метанола  $n_{\text{НВ}}$  и степень водородного связывания  $\eta_{\text{НВ}}$  при суб- и сверхкритических параметрах состояния**

$T$ , К	$P$ , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$n_{\text{НВ}}$ (КПМД, инт.)	$\eta_{\text{НВ}}$ (КПМД, инт.)	$n_{\text{НВ}}$ (МД, инт.)	$\eta_{\text{НВ}}$ (МД, инт.)	$n_{\text{НВ}}$ (МД, критер.)	$\eta_{\text{НВ}}$ (МД, критер.)	$n_{\text{НВ}}$ [1]	$\eta_{\text{НВ}}$ [1]	$\eta_{\text{НВ}}$ [9]
298	0,1	0,787	1,86	1,00	1,85	1,00	1,85	1,00	1,77; 1,12 [2]	1,00	–
475	73,7	0,700	1,18	0,63	1,22	0,66	1,19	0,64	1,60	0,90	–
526	14,3	0,453	0,79	0,42	0,82	0,44	0,80	0,43	1,00	0,56	0,42*
526	117,7	0,700	1,12	0,60	1,15	0,62	1,11	0,60	1,60	0,90	–
573	15,0	0,210	0,33	0,18	0,35	0,19	0,33	0,18	–	–	0,21
573	20,0	0,346	0,48	0,26	0,52	0,28	0,50	0,27	–	–	0,29
573	35,0	0,488	0,64	0,34	0,70	0,39	0,67	0,36	–	–	0,37

\*  $T = 523 \text{ К}$ ,  $P = 15 \text{ МПа}$ ,  $\rho = 0,477 \text{ г/см}^3$ .



Расхождения между расчетными и экспериментальными ФРП авторы [1] прокомментировали следующим образом: с одной стороны, их причиной является несовершенство методов моделирования, в частности модельного потенциала, с другой, – то, что при обработке экспериментальных парциальных структурных факторов неизбежны систематические ошибки, дающие значительный вклад в ФРП. Возможности методов численного моделирования за 12 лет, прошедших с момента публикации [1], существенно расширились, однако, как мы показали, никакого принципиального усовершенствования в плане моделирования ФРП СК метанола достигнуто не было. Авторы [1] имели возможность сравнить свои ФРП с данными двух работ: [2] (рассмотрена область более низких плотностей) и [3] (при сопоставимых с [3] параметрах состояния). Функции радиального распределения [3], а также более поздние данные [4], приведены на рис. 3 в дополнение к полученным нами функциям. Как можно видеть, все расчетные ФРП однотипны. Относительно же систематических ошибок в процедуре обработки, обуславливающих особое поведение ФРП метанола, нужно отметить, что их вклад становится столь весомым только в суб- и сверхкритических условиях. При нормальных условиях, как показано на рис. 1, различий в поведении экспериментальных и расчетных ФРП не наблюдается.

Данные независимых методов численного моделирования очень близки не только на качественном уровне, но и в количественных оценках структурных характеристик сверхкритического метанола. При этом они хорошо согласуются с экспериментальными данными об изменении степени водородного связывания в СК-метаноле с температурой и давлением [10].

#### *Список литературы*

1. Yamaguchi, T. The Structure of Subcritical and Supercritical Methanol by Neutron Diffraction, Empirical Potential Structure Refinement, and Spherical Harmonic Analysis / T. Yamaguchi, C. J. Benmore, A.K. Soper // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 112, Part 20. – P. 8976–8987.
2. Asahi, N. Nuclear Magnetic Resonance and Molecular Dynamics Study of Methanol Up to the Supercritical Region / N. Asahi, Y. Nakamura // J. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 109, Part 22. – P. 9879–9887.
3. Chalaris, M. Hydrogen Bonding in Supercritical Methanol. A Molecular Dynamics Investigation / M. Chalaris, J. Samios // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103, Part 8. – P. 1161–1166.
4. Andanson, J.M. Relation between Hydrogen Bonding and Intramolecular Motions in Liquid and Supercritical Methano / J.M. Andanson, P.A. Bopp, J.C. Soetens // J. Mol. Liq. – 2006. – Vol. 129. – P. 101–107.
5. McGrath, M.J. Liquid Structures of Water, Methanol, and Hydrogen Fluoride at Ambient Conditions from First Principles Molecular Dynamics Simulations with a Dispersion Corrected Density Functional / M.J. McGrath, I.-F.W. Kuo, J.I. Siepmann // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 13, Part 13. – P. 19943–19950.
6. Yamaguchi, T. The Structure of Liquid Methanol Revisited: a Neutron Diffraction Experiment at  $-80^{\circ}\text{C}$  and  $+25^{\circ}\text{C}$  / T. Yamaguchi, K. Hidaka, A.K. Soper // Mol. Phys. – 1999. – Vol. 96, Part 8. – P. 1159–1168.
7. Hydrogen Bonding and Molecular Aggregates in Liquid Methanol, Ethanol, and 1-Propanol / A. Vrhovsek [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2011. – Vol. 115, Part 46. – P. 13473–13488.
8. Hydrogen Bond Dynamics in Liquid Methanol / M. Pagliai [et al.] // J. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 119, Part 13. – P. 6655–6662.

9. Hoffman, M.M. Are There Hydrogen Bonds in Supercritical Water / M.M. Hoffman, M.S. Conradi // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 119. – P. 3811–3817.

10. Гурина, Д.Л. Функции радиального распределения суб- и сверхкритической воды по результатам неэмпирической молекулярной динамики / Д.Л. Гурина, М.Л. Антипова, В.Е. Петренко // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, вып. 5. – С. 885–901.

11. Петренко, В.Е. Распределения времен жизни водородных связей жидкой воды. Результаты классической молекулярной динамики и динамики Кара–Парринелло / В.Е. Петренко, Н.А. Абакумова, Д.Л. Гурина // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 2. – С. 411–419.

---

### The Structure of Supercritical Methanol According to Classical Molecular Dynamics and Method of Car–Parrinello

N.A. Abakumova<sup>1</sup>, E.G. Odintsova<sup>2</sup>, V.E. Petrenko<sup>2</sup>

*Department “Chemistry”, TSTU (1);  
Institute of Solution Chemistry named after G.A. Krestov  
Russian Academy of Sciences, Ivanovo (2);  
vep@isc-ras.ru*

**Key words and phrases:** hydrogen bond; Car–Parrinello; methods of molecular dynamics; Monte Carlo; radial distribution function; supercritical state.

**Abstract:** The calculation of radial distribution functions and the average number of hydrogen bonds per molecule of methanol under normal, sub-and supercritical conditions in terms of classical molecular dynamics and molecular dynamics of the Car–Parrinello have been made. It is shown that independent modeling techniques give similar results. In this case, the calculated function of the radial distribution is in good agreement with experiment only at  $T = 298$  K,  $P = 0,1$  MPa; while at high temperatures and pressures there observed significant discrepancies with the experimental features known from the literature. On the other hand, both modeling methods reproduce the degree of hydrogen bonding in methanol and the change of the parameters depending on the state very close to the experiment.

---

### Struktur des überkritischen Methanols nach der klassischen Molekulardynamik und der Methode von Car–Parrinello

**Zusammenfassung:** Es ist die Berechnung der Funktionen der radialen Verteilung und der mittleren Zahl auf das Molekül des Methanols bei den normalen, sub- und überkritischen Bedingungen in den Rahmen der klassischen molekularen Dynamik und der molekularen Dynamik von Car–Parrinello durchgeführt. Es ist gezeigt, dass die unabhängigen Methoden der Modellierung die näheren Resultate geben. Dabei stehen die berechneten Funktionen der radialen Verteilung mit dem Experiment nur bei  $T = 298$  K,  $P = 0,1$  MPa in Einklang, und bei den hohen Temperaturen und den Drücken werden die wesentlichen Unterschiede mit den aus der

Literatur bekannten experimentellen Funktionen betrachtet. Andererseits reproduzieren die beiden Methoden der Modellierung sehr nah zu dem Experiment den Grad der Wasserstoffbindung im Methanol und seine Veränderung je nach den Parametern des Zustandes.

---

### **Structure du méthanol ultra-critique d'après les données de la dynamique moléculaire classique et la méthode de Car–Parrinello**

**Résumé:** Est effectué le calcul des fonctions de la répartition radiale et du nombre moyen des liens de l'hydrogène sur la molécule du méthanol lors des conditions normales sous- et ultra-critiques dans le cadre de la dynamique moléculaire classique et celle de Car–Parrinello. Est montré que les méthodes indépendantes du modélage donnent de proches résultats. Avec cela les fonctions calculées de la répartition radiale s'accordent bien avec un expérience seulement lors de  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 0,1 \text{ MPa}$  et lors de hautes températures et pressions sont observées les divergences considérables avec les fonctions expérimentales connues à partir de la littérature. De l'autre côté, les deux méthodes du modélage sont très proches à l'expérience et reproduisent le degré du liage hydrogénique dans le méthanol et son changement en fonction des paramètres de l'état.

---

**Авторы:** *Абакумова Нина Алексеевна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; *Одинцова Екатерина Геннадьевна* – аспирант лаборатории «ЯМР-спектрография и численные методы исследования жидких систем»; *Петренко Валентина Евгеньевна* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории «ЯМР-спектрография и численные методы исследования жидких систем», ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», г. Иваново.

**Рецензент:** *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

---