

Є.А. ЧЕРНОЛЕВСЬКА,¹ І.Ю. ДОРОШЕНКО,¹ В.Є. ПОГОРЕЛОВ,¹
Є.В. ВАСКІВСЬКИЙ,¹ В. ШАБЛІНСКАС,² В. БАЛЯВІЧУС,² О. ІСАЄВ³

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

² Вільнюський університет
(Вільнюс, Литва)

³ Університет Північної Кароліни
(США)

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КЛАСТЕРІВ МЕТАНОЛУ В НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ МАТРИЦЯХ

УДК 532.74

На даний момент об'єктом наших досліджень є метанол в аргонових та азотних матрицях. Цей спирт належить до класу речовин з водневими зв'язками, тому існує можливість формування молекулярних асоціатів – кластерів з різною кількістю молекул в них. У цій роботі представлено порівняння експериментально отриманих ІЧ спектрів метанолу в Ar та N₂ матрицях у температурному діапазоні від 10 до 50 K з результатами, отриманими за допомогою комп'ютерного моделювання з використанням методів ab initio Car–Parrinello молекулярної динаміки (CPMD). Наші результати показують, що розрахунки моделей невеликих кластерів добре корелюють з експериментальними даними у різних матрицях при відповідних температурах.

Ключові слова: спектроскопія, кластерна структура, метанол, матрична ізоляція.

1. Вступ

Використання методів коливальної молекулярної спектроскопії в сучасній експериментальній фізиці дозволяє, з одного боку, розв'язувати різноманітні задачі прикладного характеру, а з іншого – досліджувати структуру багатоатомних молекул, природу і характер міжмолекулярних взаємодій, будову і динаміку внутрішньої структури різноманітних сполук [1]. Таким чином, з'являється можливість досліджувати зміни внутрішньої будови речовини поблизу точок фазових переходів. Однак експериментальне дослідження складних динамічних процесів багатомолекулярних систем у таких галузях як біофізика, імунологія і медицина по-

в'язане з певними труднощами, зумовленими об'єктивними факторами, до яких належать різноманіття можливих конфігурацій системи, метастабільність в точках фазових переходів та інші. У зв'язку з цим, поруч з експериментальними дослідженнями, величезну роль відіграють методи молекулярного моделювання, зокрема, комп'ютерна молекулярна динаміка (МД), як один із найбільш потужних розрахункових методів, що використовуються для дослідження й розв'язання комплексних задач у згаданих областях. Сучасні тенденції розвитку обчислювальної техніки дають змогу вирішити проблеми алгоритмічної реалізації існуючих методів МД моделювання. Вже нині методи МД є основою сучасної обчислювальної біології, завдяки розвитку та застосуванню яких з'явилась можливість секвенування геному людини. Застосування методів комп'ютерного моделювання дає

© Є.А. ЧЕРНОЛЕВСЬКА, І.Ю. ДОРОШЕНКО,
В.Є. ПОГОРЕЛОВ, Є.В. ВАСКІВСЬКИЙ,
В. ШАБЛІНСКАС, В. БАЛЯВІЧУС, О. ІСАЄВ, 2015

можливість проведення кількісного аналізу динаміки нуклеїнових кислот та імунологічних взаємодій [2]. Зокрема, методи МД можуть бути застосовані для опису формування (укладки) просторової структури білків, що в деяких випадках визначає функцію самого білка. В деяких працях [3, 4] наведені результати розрахунків, що проводились для дослідження динаміки конденсованих систем (кластерної структури рідин, явищ нуклеації в них), що особливо актуально для наших досліджень.

Вода є однією із найважливіших компонент фізіологічних рідин, проте її аномальні властивості, такі як температурна залежність ізобаричної теплоємності, ізобаричної стискуваності та інші термодинамічні властивості, що суттєво відрізняються від властивостей інших неасоційованих рідин, значно ускладнюють її дослідження. Особливості властивостей води пов'язують з наявністю в ній міжмолекулярних водневих зв'язків, які визначають агрегування (кластеризацію) води в конденсованій фазі. Дослідження процесів кластеризації води засобами коливальної спектроскопії ускладнюються наявністю двох атомів водню, зв'язаних з атомом кисню молекули. Саме тому під час дослідження міжмолекулярного водневого зв'язку доцільно використовувати простіші модельні об'єкти. Такими зручними модельними об'єктами можуть бути молекули одноатомних спиртів, зокрема, метанолу як найближчого аналога води.

З точки зору комп'ютерного моделювання метанол зручний тим, що належить до найпростіших спиртів (перший в гомологічному ряду одноатомних спиртів) і складається із досить невеликої кількості атомів, що дозволяє скоротити час та комп'ютерні потужності, яких потребують теоретичні розрахунки [5, 6].

Комп'ютерна молекулярна динаміка є одним із найбільш потужних методів, що застосовуються для моделювання фізичних та біологічних систем [7, 8], і використовується в широкому діапазоні: від обчислення класичних траєкторій окремих атомів до досліджень динаміки взаємодії частинок у конденсованих системах. Крім того, завдяки високій просторово-часовій роздільній здатності методи МД дають змогу отримати інформацію щодо процесів атомно-молекулярного масштабу за час порядку кількох наносекунд [9]. Завдяки сучасному розвитку обчислювальної техніки виникає можливість моделювати динаміку систем, що скла-

даються з великої кількості молекул (від десятків тисяч до мільйонів) з різноманітними наборами умов та параметрів, які імітують фізичний експеримент. У дослідженнях процесів з розривами ковалентних зв'язків методи класичної молекулярної динаміки використовують одночасно з методами квантової хімії [10]. У даній роботі представлені результати молекулярно-динамічних DFT досліджень молекули метанолу.

Метою даного дослідження було вивчення структури метанолу, ізольованого в низькотемпературних матрицях, а також порівняння отриманих експериментально ІЧ-спектрів з результатами комп'ютерного МД моделювання досліджуваних структур. Через наявність водневого зв'язку в подібних сполуках виникає можливість такої специфічної міжмолекулярної взаємодії, енергія якої значно перевищує енергії звичайних вандер-ваальсівських взаємодій та лише на порядок менша, ніж енергія сильних хімічних зв'язків. Саме це забезпечує асоціацію окремих молекул в групи та формування молекулярних кластерів.

2. Експеримент та МД розрахунки

Модельні розрахунки, результати яких наведені в даній роботі, виконувались методом молекулярної динаміки Кара-Парріселло з використанням функціонала DFT/B3LYP, псевдопотенціалу і базисного набору плоских хвиль. Розрахунки виконувались для кубічного боксу з розміром 15 Å, крок динаміки становив 0,2 фс, довжина траєкторії 100–200 пс. Модельні спектри порівнювались з експериментально зареєстрованими фур'є-спектрами ІЧ поглинання метанолу в матричній ізоляції [11–14]. Рідкий метанол від Fluka із ступенем чистоти >99,9% було додатково очищено від молекул води шляхом витримки зразків на молекулярному ситі протягом 48 годин. Після цього суміш газоподібного метанолу з Ar або N₂ у співвідношенні 1 : 1000 насаджувалась у вигляді матриці на CsI віконце із швидкістю 4 ммоль/год при температурі 10 К. Спектри ІЧ поглинання реєструвались з роздільною здатністю 1 см⁻¹ в діапазоні частот 500–500 см⁻¹ за допомогою фур'є-спектрометра IFS 113 від Bruker при різних температурах матриці.

На рис. 1 наведені спектри метанолу в області валентних коливань гідроксильної групи (3100–3800 см⁻¹) при температурі аргонної матриці

30 К, 40 К і 50 К, а також модельний спектр, розрахований описаним вище способом.

Рис. 1 свідчить про трансформації смуги зі зміною температури, в спектрі при 30 К явно присутня смуга, що відповідає коливанням мономера, а в спектрі для 40 К цієї смуги немає. Асиметричність смуги з високочастотної сторони спектра при 50 К свідчить про наявність тримерів та тетрамерів метанолу в аргонній матриці при цій температурі [11–14]. В той самий час коливальні смуги, що відповідають вільним коливанням ОН групи, при даній температурі відсутні.

Максимум модельного спектра відповідає утворенню в модельному боксі кластерів з 3–4 молекул. При цьому значна ширина модельної смуги (приблизно 30 см^{-1}) корелює з часами дисоціації кластерів в спиртах, що були знайдені прямими методами фемтосекундної спектроскопії ($\approx 350 \text{ фс}$).

Аналіз взаємного розташування та форми смуг у наведених спектральних інтервалах демонструє, що форма та положення розрахованої смуги в МД спектрі корелює з формою смуги метанолу в матриці при температурі 50 К як в області О–Н коливань (рис. 1), так і в області С–О коливань (рис. 2). Відповідно до результатів, представлених в роботах [11–14], враховуючи розміри боксу в МД моделюванні (15 \AA), можна припустити наявність в боксі даного розміру кластерів метанолу з числом молекул не більше 3–4.

З рис. 2 видно, що модельний спектр якісно подібний до спектра метанолу в аргонній матриці при температурі 40 К і значно відрізняється від експериментального спектра при температурі матриці 50 К. Відомо [11–14], що при температурі 50 К у спектрі метанолу в матриці зникають смуги невеликих (1–3 молекули) кластерів. При цьому збільшується інтенсивність смуг, які відповідають кластерам, сформованим з 5–6 молекул.

Отримана ширина модельного спектра свідчить про те, що в методі МД враховується скінченний час існування кластерів у модельному боксі. Цікаво, що ширини модельних смуг корелюють з ширинами коливальних смуг в матричному експерименті.

Варто зазначити, що при низькій температурі С–О смуга має яскраво виражену структуру, зумовлену наявністю кластерів з невеликою кількістю молекул. Незважно помітити, що при збільшенні температури значним чином змінюється фор-

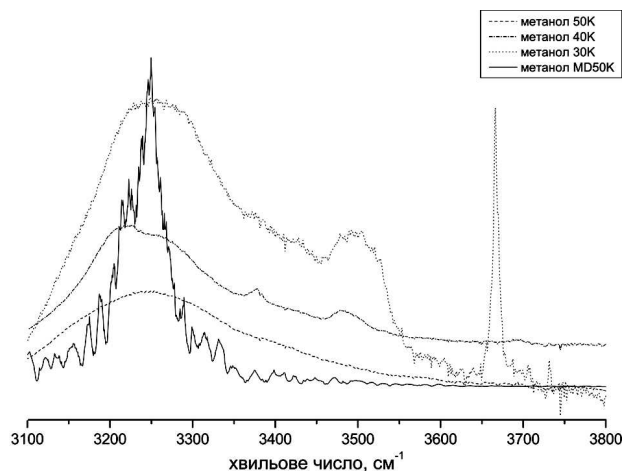


Рис. 1. Порівняння спектрів МД моделювання з експериментальними ІЧ-спектрами метанолу, ізольованого в аргонній матриці при різних температурах в області валентних О–Н коливань

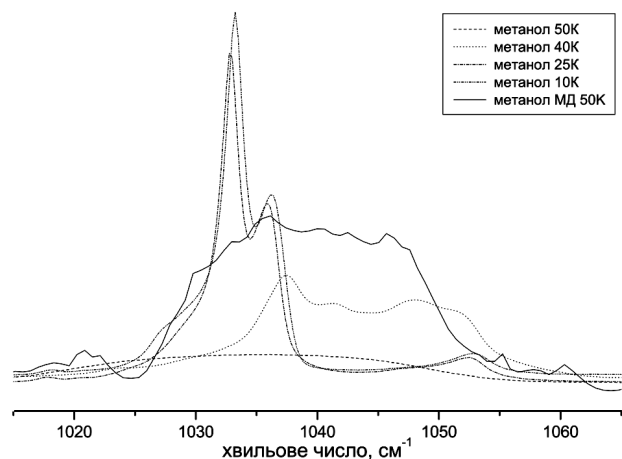


Рис. 2. Порівняння спектрів МД моделювання з експериментальними ІЧ-спектрами метанолу в аргонній матриці, отримані при різних температурах в області валентних С–О коливань

ма С–О смуги – зникає виражена структурність, що зумовлено збільшенням розміру пор матриці та, відповідно, наявністю в матриці не лише низькомолекулярних кластерів (мономерів, димерів), а й появою кластерів з великою кількістю молекул. Отже, як показує порівняльний аналіз модельних і експериментальних спектрів, метод молекулярної досить якісно враховує особливості наявності кластерів різних розмірів.

Зазвичай, особливості кластеризації в метанолі аналізують, використовуючи трансформації коли-

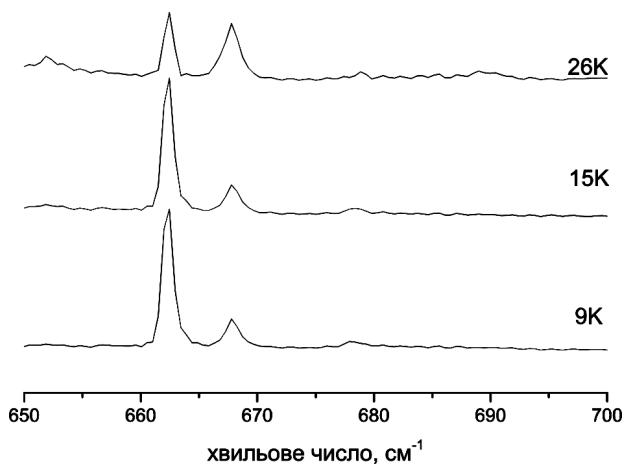


Рис. 3. Спектри метанолу в азотній матриці при різних температурах

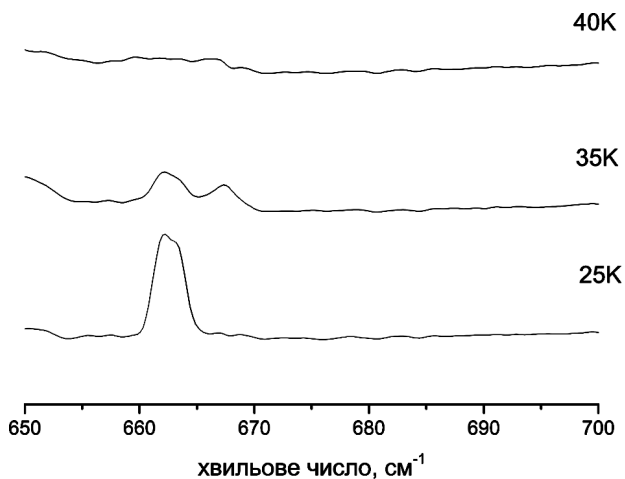


Рис. 4. Спектри метанолу в аргонній матриці при різних температурах

вальних смуг, які відповідають ізольованим молекулам. В метанолі це смуги O–H та C–O коливань. В той самий час, кластеризація приводить до утворення агрегатів і, відповідно, появи нових коливальних смуг, не властивих ізольованим молекулам. Такі смуги з'являються в спектрах метанолу в аргонній і азотній матрицях.

На рис. 3 і 4 показані низькочастотні спектральні області метанолу в азотній та аргонній матрицях при температурах 9, 15, 26 К і 25, 35, 40 К відповідно. Якісний аналіз демонструє наявність димерів, а зміна відношення інтенсивностей смуг зі збільшенням температури матриць (і, відповідно, розміру порожнин у матрицях) свідчить про

появу значного числа кластерів більшого розміру. Аналогічну ситуацію ми можемо спостерігати для метанолу в аргонній матриці, з тією різницею, що розмір пор від початку більший, ніж в азоті при аналогічній температурній динаміці.

3. Висновки

1. Порівняння коливальних спектрів метанолу в матрицях з модельними спектрами, обчисленими з використанням молекулярної динаміки, дозволяє адекватно змоделювати процеси кластеризації молекули метанолу в аргонній та азотній матрицях.

2. Експериментально доведено, що за однакових температур в азотній та аргонній матриці формуються різні за кількістю молекул кластери. На цій підставі можна стверджувати, що порожнини у азотних матрицях більш жорстко обмежують процеси кластеризації молекул метанолу, ніж у аргонних.

3. Поява смуг у низькочастотній області в коливальних спектрах метанолу в матрицях засвідчує, що міжмолекулярний водневий зв'язок в метанолі спричинює утворення квазімолекулярних агрегатів та відповідного спектра власних коливальних частот. Ці коливальні смуги не притаманні вільним молекулам метанолу і з'являються лише в процесі утворення агрегатів. Їх частоти значно перевищують частоти звичайних міжмолекулярних коливань в неасоційованих рідинах.

Робота була виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (грант F54.1/008) та Шведської дослідницької ради (грант 348-2013-6720), з використанням обчислювальних потужностей об'єднаного розрахункового кластеру НТК "Інститут монокристалів" та Інституту сициліяційних матеріалів НАН України у складі Українського національного гріда.

1. V. Pogorelov, L. Bulavin, I. Doroshenko, O. Fesjun, and O. Veretennikov, *J. Mol. Struct.* **708**, 61 (2004).
2. M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1989).
3. F.H. Stillinger and Th.A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
4. S. Ihara, S. Itoh, and J. Kitakami, *Phys. Rev. B* **58**, 10736 (1998).
5. S.L. Boyd and R.J. Boyd, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 54 (2007).

6. I.Yu. Doroshenko, O.I. Lizengevych, V.E. Pogorelov, and L.I. Savransky, *Ukr. J. Phys.* **49**, 540 (2004).
7. R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
8. L. Qi and S.B. Sinnott, *Nucl. Instrum. Methods B* **140**, 39 (1998).
9. Н.К. Балабаев, А.Г. Гривцов, Э.Э. Шноль, *Докл. АН СССР* **220**, 1096 (1975).
10. S. Dapprich *et al.*, *J. Mol. Struct.* **461–462**, 1 (1999).
11. И. Дорошенко, В. Погорелов, Г. Пицевич, В. Шаблинскас, *Кластерная структура жидких спиртов: исследование методами колебательной спектроскопии* (LAMBERT Academic Publishing, 2012).
12. V. Pogorelov, I. Doroshenko, P. Uvdal, V. Balevicius, and V. Sablinskas, *Molec. Phys.* **108**, 2165 (2010).
13. I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, and V. Balevicius, *J. Mol. Liq.* **157**, 142 (2010).
14. И.Ю. Дорошенко, *Физика низких температур* **37**, 764 (2011).

Одержано 19.01.15

*Е.А. Чернолевская, И.Ю. Дорошенко,
В.Е. Погорелов, Е.В. Васкивский, В. Шаблинскас,
В. Балявичус, О. Исаев*

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ МЕТАНОЛА
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТРИЦАХ

Резюме

Объектом наших исследований является метанол в аргонных и азотных матрицах. Этот спирт принадлежит к классу веществ с водородной связью, соответственно существу-

ет возможность формирования молекулярных ассоциатов, называемых кластерами с разным количеством молекул в них. В данной работе мы представляем сравнение экспериментально полученных ИК спектров метанола в Ar и N₂ матрицах в температурном интервале 10–50 К с результатами, полученными с помощью методов компьютерного моделирования с использованием *ab initio* Car–Parrinello молекулярной динамики (CPMD). Наши результаты показывают, что расчеты моделей небольших кластеров хорошо коррелируют с экспериментальными данными в разных матрицах при соответствующих температурах.

*Ye.A. Chernolevska, I.Yu. Doroshenko,
V.E. Pogorelov, Ye.V. Vaskivskiy, V. Sablinskas,
V. Balevicius, A. Isaev*

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL
RESEARCHES OF METHANOL CLUSTERS
IN LOW-TEMPERATURE MATRICES

Summary

Molecular vibrational spectra of methanol in argon and nitrogen matrices have been studied. Since methanol belongs to a class of substances with hydrogen bonds, there is a possibility of forming molecular associations and clusters with various numbers of molecules. IR spectra of methanol in Ar and N₂ matrices experimentally obtained in the temperature range from 10 to 50 K are compared with the results of computer simulation using the *ab initio* Car–Parrinello molecular dynamics (CPMD) method. The results obtained for small clusters in model calculations demonstrate a good correlation with experimental data for various matrices at the corresponding temperatures.