

УДК 548.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГЛОМЕРАТОВ  
В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ**

© 2007 А.В. Малеев\*, Б.Б. Седов, И.К. Житков, В.Г. Рау

*Владимирский государственный педагогический университет**Статья поступила 10 марта 2006 г.*

Приводится алгоритм исследования устойчивости молекулярных агломератов, основанный на оценке жесткости контактов молекула—молекула в кристаллической структуре. Алгоритм включает расчет в приближении атом-атомных потенциалов энергии межмолекулярного взаимодействия выделенной из кристаллической структуры пары молекул с последующей минимизацией этой энергии методом наименьших квадратов путем изменения положения и ориентации в пространстве одной из молекул. В качестве количественной характеристики жесткости контакта предлагается использовать минимизированное среднеквадратичное отклонение атомов уточненной и исходной пар молекул (критерий Зоркого). Каждый выявленный в кристаллической структуре жесткий контакт определяет конечный или бесконечный устойчивый агломерат. В работе представлены результаты апробации разработанной на основе этого алгоритма компьютерной программы на ряде реальных кристаллических структур, исследованных ранее рентгенодифракционным методом, а также примеры выявленных с помощью программы наиболее распространенных устойчивых молекулярных агломератов.

**Ключевые слова:** межмолекулярные контакты, метод атом-атомных потенциалов, молекулярные агломераты.

**ВВЕДЕНИЕ**

Интерес к изучению *молекулярных агломератов* — конечных или бесконечных совокупностей наиболее прочно связанных молекул — объясняется тем, что они или их части могут сохраняться в растворах или расплавах, а также при фазовых переходах или твердофазных реакциях [ 1 ]. Традиционно исследование молекулярных агломератов начинается с моделирования различных вариантов взаимного расположения ансамблей молекул, например, с использованием молекулярной динамики, метода Монте-Карло или генетического алгоритма [ 2—5 ]. С помощью этих методов удается рассчитать возможные варианты агломераций небольших по объему жестких молекул, как правило, с целью исследования на этой основе особенностей строения и свойств жидкостей.

Для больших и конформационно подвижных молекул моделирование агломератов в рамках этих традиционных подходов сталкивается с рядом принципиальных трудностей. Так, например, возможность конформационных подвижек требует учета не только межмолекулярного, но и внутримолекулярного взаимодействия, что предъявляет высокие требования к точности используемого силового поля и корректности в учете взаимодействий. Это приводит к существенному увеличению трудоемкости процесса моделирования с точки зрения компьютерного времени. В то же время при исследовании процессов растворения, плавления или кристаллизации нет необходимости изучения устойчивости всех возможных для заданных молекул агломератов. Интересным представляется рассмотрение молекулярных агломератов (конечных или

---

\* E-mail: andr\_mal@mail.ru

бесконечных), которые реализуются в кристаллической структуре и могут при определенных условиях сохраняться в растворах или расплавах. Кроме того, моделирование агломератов, обладающих определенной симметрией, может быть использовано как один из этапов генерации кристаллических структур, например, в рамках метода дискретного моделирования молекулярных упаковок [6—9]. Исследование распространенности и устойчивости тех или иных типов агломератов в различных структурных классах было начато в работах П.М. Зоркого с соавторами (см., например, [1, 10, 11]).

Существование в кристалле молекулярного агломерата предполагает наличие в нем сильного взаимодействия соседствующих молекул, которое вносит значительный вклад в общую энергию кристаллической структуры, называемое *эффективным* контактом молекула—молекула (М—М) [12]. Однако сильное межмолекулярное взаимодействие в агломерате не всегда свидетельствует о его устойчивости вне кристаллической структуры. В большей степени эту устойчивость характеризует *жесткость* контакта [10], определяемая не столько величиной энергии взаимодействия М—М, сколько наличием достаточно высоких потенциальных барьеров, препятствующих существенному изменению взаимного расположения и ориентации молекул, образующих контакт, в отсутствие взаимодействия молекул этой пары с другими молекулами кристаллической структуры. Очевидное существование глобального или локального минимума энергии межмолекулярного взаимодействия кристаллической структуры в целом не всегда свидетельствует о существовании аналогичных минимумов энергии парного взаимодействия М—М даже для эффективных контактов.

В настоящей работе предлагается алгоритм оценки жесткости контактов М—М в уже исследованных кристаллических структурах, основанный на оценке степени геометрических изменений взаимного расположения контактирующих молекул, возникающих при минимизации энергии их взаимодействия. Существование в кристаллической структуре жесткого контакта или системы жестких контактов означает существование соответствующего устойчивого агломерата. В работе приведены примеры выявленных таким образом агломератов, наиболее распространенных в молекулярных кристаллах.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Взаимное расположение контактирующих молекул в кристалле определяется зачастую не столько взаимодействием этих молекул, сколько их общим окружением другими молекулами. В изолированном состоянии, без учета влияния кристаллического поля, при минимизации энергии такая пара молекул может претерпевать значительные изменения взаимного расположения по сравнению с кристаллом. Будем считать контакт М—М в кристалле жестким, если минимизация энергии взаимодействия этих молекул путем изменения положения и ориентации одной из молекул не приводит к существенному изменению взаимного расположения этих молекул.

Набор межмолекулярных контактов исходной молекулы, которые целесообразно проверять на жесткость, очевидно, ограничен первой координационной сферой этой молекулы. Координационное окружение молекулы можно определить, либо анализируя кратчайшие межмолекулярные расстояния всех атомов этой молекулы [10], либо построением молекулярного полиэдра Вороного—Дирихле этой молекулы [13]. Однако, если учесть, что жесткий контакт должен быть достаточно сильным, можно ограничиться расчетом и сравнительным анализом энергий парного взаимодействия исходной молекулы со всеми молекулами в кристалле, попадающими в некоторую окрестность исходной молекулы. Например, можно рассчитать энергию взаимодействия со всеми молекулами, геометрические центры которых находятся в той же элементарной ячейке, что и исходная молекула, а также во всех ячейках, имеющих с этой ячейкой хотя бы одну общую точку. Если абсолютная величина энергии межмолекулярного взаимодействия меньше некоторого заданного значения, то контакт не исследуется на жесткость.

Для вычисления энергии взаимодействия М—М в рассматриваемом алгоритме используется атом-атомное приближение, согласно которому  $U_{M-M} = \sum_{i,j} \varphi_{ij}$ , где атом-атомный потенциал

$\varphi_{ij} = -A_{ij}r_{ij}^{-6} + B_{ij} \exp(-C_{ij}r_{ij})$ ,  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  — параметры взаимодействия  $i$ -го атома первой моле-

кулы с  $j$ -м атомом второй молекулы, определяемые типами этих атомов. Следует отметить, что приведенный потенциал не учитывает специфические взаимодействия (водородные связи, взаимодействия галоген—галоген и т.п.), однако при необходимости он может быть дополнен другими потенциалами, например, потенциалом, отвечающим за электростатическое взаимодействие остаточных зарядов на атомах.

При минимизации энергии взаимодействия молекул мы считаем, что исходная молекула остается неподвижной, а вторая имеет шесть степеней свободы, т.е. взаимное расположение молекул описывается шестью параметрами:  $x_C, y_C, z_C$  — координаты вектора, соединяющего геометрические центры молекул, и  $\theta, \varphi, \psi$  — эйлеровы углы, определяющие ориентацию второй молекулы. Таким образом, энергия взаимодействия для двух молекул является функцией шести переменных  $U = U(x_C, y_C, z_C, \theta, \varphi, \psi)$ . Минимизация энергии межмолекулярного взаимодействия производится методом наискорейшего спуска.

Количественное сравнение геометрии уточненной и исходной пар молекул фактически является количественной оценкой жесткости контакта. В качестве такой количественной оценки выступает критерий Зоркого [14]. Он представляет собой, в нашем случае, минимизированное среднеквадратичное отклонение соответствующих атомов уточненной и исходной пар молекул

$$\sigma = \left( (1/N) \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)^2 \right)^{1/2},$$

где  $N$  — общее число атомов в паре молекул;  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{r}'_i$  — радиус-

векторы  $i$ -х атомов. Минимизация  $\sigma$  проводится методом наискорейшего спуска, при этом геометрические центры исходной и уточненной пар молекул совмещаются.

#### АПРОБАЦИЯ АЛГОРИТМА

На основе рассмотренного алгоритма разработана компьютерная программа для ПЭВМ типа IBM PC. Апробация программы проведена на кристаллических структурах, исследованных ранее методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллографические данные о структурах взяты в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [15, 16].

В таблице приводятся результаты исследования жесткости межмолекулярных контактов трех кристаллических структур, в которых анализ жесткости всех эффективных контактов исходной молекулы в кристалле позволил выявить возможные устойчивые агломераты. Первые два столбца таблицы содержат краткие сведения о кристаллических структурах: рефкод структуры в КБСД и ссылка на рентгеноструктурное исследование, структурный класс кристаллической структуры. Далее указаны преобразования симметрии, связывающие исходную молекулу со вторыми молекулами в контактах. Для каждого исследованного контакта М—М начальная и минимизированная энергия межмолекулярного взаимодействия приведены в 4-м и 5-м столбцах. Далее приведен критерий различия  $\sigma$  исходной и уточненной пар молекул. Заметно меньше этот критерий для тех контактов, которые участвуют в агломерации молекул (в таблице такие значения критериев выделены жирно). В последнем столбце таблицы указаны выявленные в данных кристаллических структурах молекулярные агломераты, номенклатура которых дается по [1].

В кристаллической структуре CMDCN малое значение  $\sigma = 0,13 \text{ \AA}$  для контакта двух молекул, связанных центром инверсии с координатами  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , указывает на жесткость этого контакта, что равносильно наличию устойчивого димера  $\bar{1}, Z = 2$ . На рис. 1 представлен перспективный вид устойчивого димера, определяемого этим контактом.

В кристаллах, обладающих винтовой осью симметрии 2-го порядка, довольно частым явлением можно считать наличие цепей  $P_c 2_1, Z = 2$ . Так, например, в структуре BERLIT два симметрически эквивалентных контакта молекул, связанных осью  $2_1$ , характеризуются значением  $\sigma = 0,08 \text{ \AA}$ . Определяемый этой парой контактов агломерат представляет собой бесконечную цепь  $P_c(\gamma) 2_1, Z = 2$ . На рис. 2 представлена проекция этой цепи вдоль кристаллографической оси  $c$ , изображены только неводородные атомы.

В кристаллической структуре BUHDUD удастся выделить две пары жестких контактов молекул, связанных соответственно двумя осями  $2_1$ , параллельными оси  $c$  кристалла ( $\sigma = 0,14$

Некоторые кристаллографические сведения о кристаллических структурах, исследованных методом рентгеноструктурного анализа, и результаты исследования устойчивости контактов М—М в этих структурах

Рефкод структуры	Структурный класс	Операция симметрии, связывающая молекулы	Начальная энергия контакта, $E_0$ , ккал/моль	Уточненная энергия контакта, $E$ , ккал/моль	Критерий* несовпадения $\sigma$ , Å	Выявленный агломерат
CMCDCN, [17]	$P\bar{1}$ , $Z = 2(1)$	$1+x, y, z$	-4,38	-4,82	0,50	Димер $\bar{1}$ , $Z = 2(1)$
		$x-1, y, z$	-4,38	-4,82	0,50	
		$1-x, 1-y, 1-z$	-9,66	-10,68	<b>0,13</b>	
		$1-x, 2-y, -z$	-3,22	-5,98	1,65	
		$1-x, 2-y, 1-z$	-8,43	-10,52	0,67	
		$2-x, 1-y, 1-z$	-3,18	-10,64	2,45	
		$2-x, 2-y, -z$	-3,24	-5,98	1,71	
BERLIT, [18]	$P2_1/c$ , $Z = 4(1)$	$-1+x, y, z$	-3,95	-5,53	1,37	Цепь $P_{c(y)}2_1$ , $Z = 2(1)$
		$1+x, y, z$	-3,95	-6,81	2,16	
		$1-x, -0,5+y, 0,5-z$	-8,43	-8,64	<b>0,08</b>	
		$1-x, 0,5+y, 0,5-z$	-8,43	-8,64	<b>0,08</b>	
		$1-x, -y, 1-z$	-8,61	-9,09	0,41	
BUHDUD, [19]	$P2_12_12_1$ , $Z = 4(1)$	$x, y, -1+z$	-5,05	-12,81	2,21	Слой $P_{l(xz)}2_1$ , $Z = 2(1)$
		$x, y, 1+z$	-5,05	-13,03	2,17	
		$-0,5+x, 0,5-y, -z$	-5,28	-14,12	2,10	
		$0,5+x, 0,5-y, -z$	-5,28	-14,08	1,89	
		$0,5-x, 1-y, -0,5+z$	-8,17	-8,30	<b>0,14</b>	
		$0,5-x, 1-y, 0,5+z$	-8,17	-8,30	<b>0,14</b>	
		$1,5-x, 1-y, -0,5+z$	-12,45	-13,39	<b>0,22</b>	
		$1,5-x, -y, 1,5+z$	-12,45	-13,39	<b>0,22</b>	

\* Критерий несовпадения рассчитан только для неводородных атомов.

и 0,22 Å соответственно). Каждая из этих пар контактов определяет цепь  $P_{c(z)}2_1$ ,  $Z = 2$ , аналогичную цепи, рассмотренной выше. Так как оси  $2_1$ , соответствующие этим цепям, отстоят друг от друга на половину трансляции вдоль  $a$ , возникает устойчивый слой  $P_{l(xz)}2_1$ ,  $Z = 2$ . Перспективный вид этого слоя представлен на рис. 3, в молекулах, образующих слой, изображены только неводородные атомы. Сплошной и штриховой замкнутыми линиями выделены две устойчивые цепи  $P_{c(x)}2_1$ ,  $Z = 2$ , образующие указанный молекулярный слой. Антипараллельное наложение слоев  $P_{l(xz)}2_1$ ,  $Z = 2$  дает кристаллическую структуру BUHDUD в целом, реализованную в структурном классе  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4(1)$ .

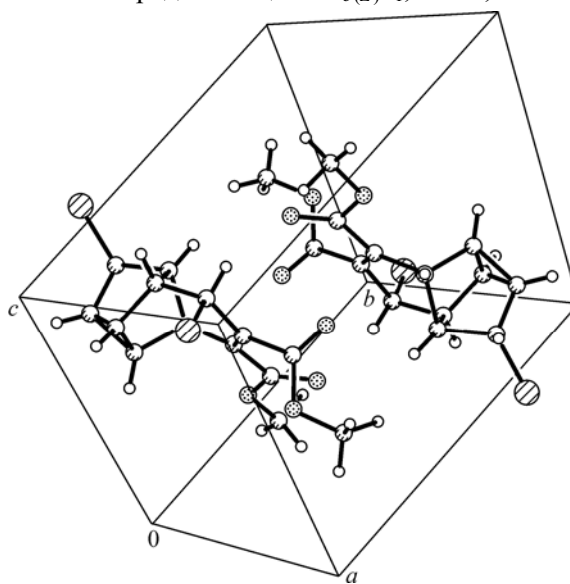


Рис. 1. Перспективный вид устойчивого димера  $\bar{1}$ ,  $Z = 2$ , выявленного в кристаллической структуре CMCDCN

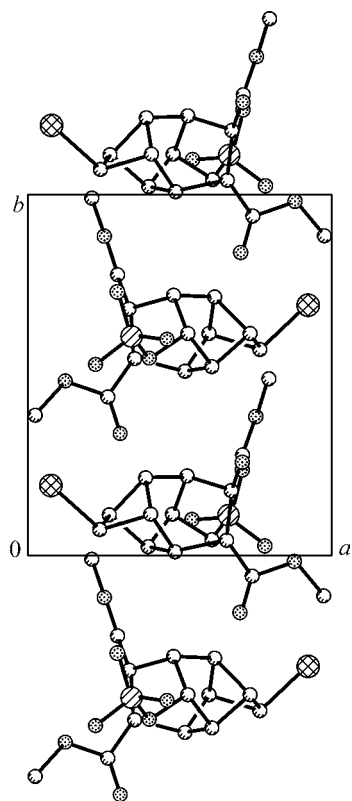


Рис. 2 (слева). Проекция цепи  $P_{c(\gamma)}2_1$ ,  $Z=2$  вдоль кристаллографической оси  $c$  в кристаллической структуре BERLIT; изображены только неводородные атомы

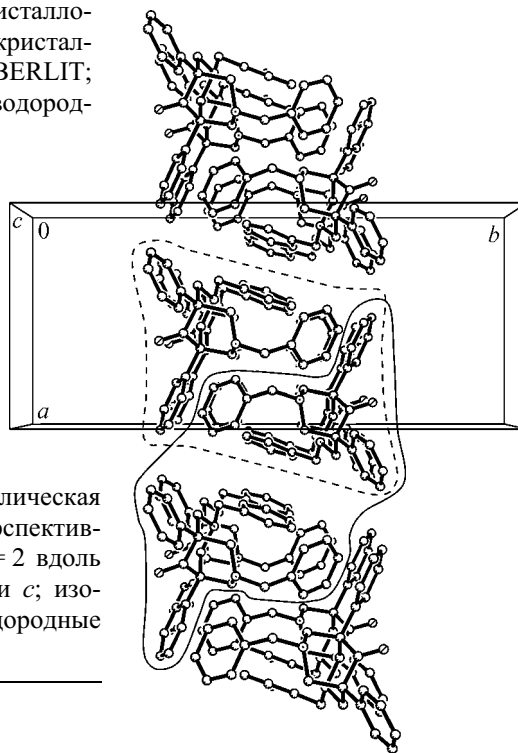


Рис. 3 (справа). Кристаллическая структура BUNDUD. Перспективный вид слоя  $P_{l(xz)}2_1$ ,  $Z=2$  вдоль кристаллографической оси  $c$ ; изображены только неводородные атомы

Таким образом, главным результатом проведенного исследования следует считать тот факт, что предложенный алгоритм позволяет количественно оценивать жесткость межмолекулярных контактов молекула—молекула в кристалле. Выявление наиболее жестких контактов дает возможность находить в кристаллической структуре устойчивые молекулярные агломераты.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-16835.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, №1. – С. 126 – 153.
2. Wales D.J., Hodges M.P. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **286**. – P. 65 – 72.
3. Зоркий П.М., Соколов Е.В., Маленков Г.Г., Ланишина Л.В. // Журн. физ. химии. – 2000. – **74**, № 11. – С. 1951 – 1956.
4. Ekdawi-Sever N.C., Conrad P.B., de Pablo J.J. // J. Phys. Chem. A. – 2001. – **105**, N 4. – P. 734 – 742.
5. Гришина М.А., Барташевич Е.В., Потемкин В.А., Белик А.В. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 6. – С. 1120 – 1125.
6. Малеев А.В. // Кристаллография. – 2001. – **46**, № 1. – С. 19 – 24.
7. Малеев А.В. // Там же. – 2002. – **47**, № 5. – С. 797 – 801.
8. Малеев А.В., Житков И.К., Рау В.Г. // Там же. – 2005. – **50**, № 5. – С. 788 – 796.
9. Малеев А.В. // Там же. – 2006. – **51**, № 4. – С. 600 – 604.
10. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 5. – С. 1054 – 1066.
11. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. // Там же. – 2001. – **42**, № 1. – С. 3 – 9.
12. Ibragimov B.N., Talibov S.A. Zorkiy P.M. // Supramol. Chem. – 1994. – **3**. – P. 147 – 165.
13. Панов В.Н., Потехин К.А., Гончаров А.В. // Кристаллография. – 1998. – **43**, № 3. – С. 389 – 397.
14. Разумаева А.Е., Зоркий П.М. // Вестник МГУ. – 1980. – **21**, № 1. – С. 27.
15. Allen F.H., Davies J.E., Johnson O.J. et al. // J. Chem. Inf. Comput. Scz. – 1991. – **31**. – P. 187 – 204.
16. Cambridge Soft Corporation CSD version 5.26. // Cambridge Soft Corporation. Cambridge. MA. USA. 2004.
17. Sedov B.B., Rau V.G., Potekhin K.A. et al. // Cryst. Struct. Commun. – 1980. – **9**. – P. 1033 – 1037.
18. Rau T.F., Rau V.G., Potekhin K.A. et al. // Ibid. – 1982. – **11**. – P. 207 – 210.
19. Levina O.I., Potekhin K.A., Kurkutova E.N. et al. // Ibid. – 1982. – **11**. – P. 1909 – 1913.