

ВОПРОСЫ ПРЕПОДАВАНИЯ И ПРИЛОЖЕНИЯ

УДК 519.61

Реализация программных комплексов для анализа реакционной способности молекул фуллеренов

© А. Д. Сайтгалина¹, Д. Ш. Сабилов², И. М. Губайдуллин³

Аннотация. В работе описаны методы расчета параметров молекул фуллерена, которые необходимы для оценки реакционной способности. Используя эти методы разработаны программные комплексы «Polariz» и «Curvature».

Ключевые слова: индексы поляризуемости, углы пирамидальности, локальная кривизна, реакционная способность.

1. Введение

В настоящее время экспериментально изучена реакционная способность только классических фуллеренов (C_{60} и C_{70}), тогда как химические свойства фуллеренов, открытых позже (и потому менее доступных), изучены в основном теоретическими методами исследования [1].

Ранее нами были разработаны теоретические подходы к оценке реакционной способности семейства фуллеренов по отношению к молекулам-диполям (например, озону) с использованием индексов кривизны [2] и индексов поляризуемости [3]. Поскольку эти подходы показали хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными, предполагается их распространение на родственные фуллеренам углеродные наноструктуры (нанотрубки, наноконусы, производные фуллеренов), состоящие из сотен атомов. В связи с этим разработка программных комплексов для анализа реакционной способности с использованием упомянутых теоретических подходов является актуальной задачей.

Программные комплексы «Polariz» и «Curvature» являются составной частью информационно-аналитического подхода для изучения реакционных способностей сложных молекул, комплексов и многостадийных механизмов. Информационно-аналитические системы (ИАС) моделирования и оптимизации каталитических процессов, кроме программных комплексов, включают в себя базы данных (в основном реляционные) и технические средства обработки данных на основе однопроцессорных и многопроцессорных вычислительных систем [4]. В данной работе представлены в основном последовательные алгоритмы ИАС.

2. Программный комплекс «Polariz». Методы расчета и выводы.

Polariz позволяет рассчитать:

¹Магистрант факультета математики и информационных технологий, Башкирский государственный университет, г. Уфа; Albina182007@gmail.com.

²Научный сотрудник лаборатории физико-химических проблем, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; diozno@mail.ru.

³Старший научный сотрудник лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; irekmars@mail.ru.

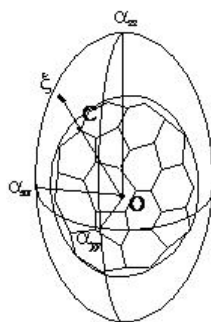
- собственные значения тензора поляризуемости;
- среднюю поляризуемость молекул;
- индексы поляризуемости.

Основное уравнение для расчета индексов поляризуемости реакционных центров имеет вид:

$$\xi = \left(\frac{\sin^2 \psi \cos^2 \varphi}{\alpha_{xx}^2} + \frac{\sin^2 \psi \cos^2 \psi}{\alpha_{yy}^2} + \frac{\cos^2 \psi}{\alpha_{zz}^2} \right)^{-0.5}, \quad (2.1)$$

где ξ - индекс поляризуемости, α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} - диагональные компоненты тензора поляризуемости. Для вывода этого уравнения молекулу фуллерена рассматривали в полярной системе координат (вывод уравнения см. [5]).

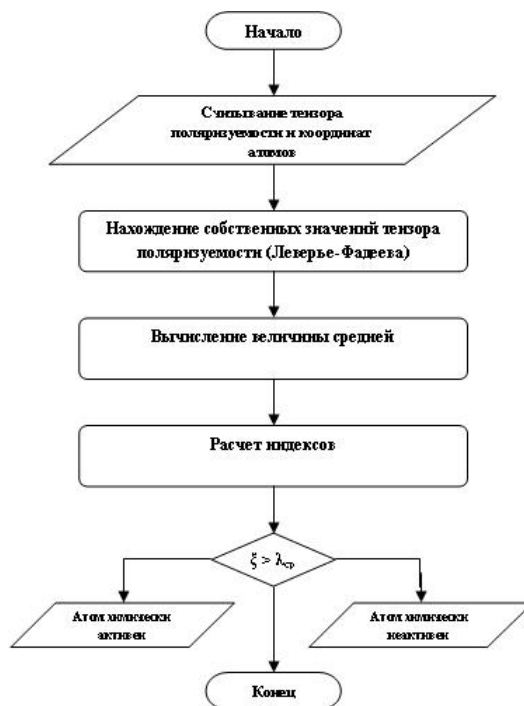
Соответствие эллипсоида поляризуемости \mathcal{E}_Π и модельного эллипсоида \mathcal{E}_Φ , имитирующего молекулу фуллерена, позволяет совместно рассмотреть \mathcal{E}_Π и \mathcal{E}_Φ в полярной системе координат с центром O , являющимся центром масс молекулы фуллерена. Каждому реакционному центру, принадлежащему \mathcal{E}_Φ , можно поставить в соответствие точку, принадлежащую эллипсоиду поляризуемости \mathcal{E}_Π , которая имеет те же, что реакционный центр, угловые координаты ψ и φ (рис. 2.1).



Р и с у н о к 2.1

Совместное рассмотрение молекулы фуллерена и эллипсоида его поляризуемости в полярной системе координат

В программном комплексе входными данными служат координаты атомов и тензор поляризуемости из выходного файла квантово-химического расчета. На первом этапе производится диагонализация тензоров поляризуемости методом Леверье-Фадеева и вычисляется величина средней поляризуемости молекул α_{cp} . Затем происходит расчет индексов поляризуемости ξ и их сравнение с α_{cp} . Если $\xi > \alpha_{cp}$, то атом обладает высокой реакционной способностью, в противном случае атом химически неактивен. Блок-схема, описывающая алгоритм решения задачи представлена на рис. 2.2



Р и с у н о к 2.2

Алгоритм нахождения индексов поляризуемости

Разработанная программа позволила впервые рассчитать поляризуемость и ее анизотропию для наиболее стабильных изомеров производных фуллеренов $C_{60}O$, $C_{60}O_2$, $C_{60}O_3$, $C_{70}O$ [6].

3. Программный комплекс «Curvature». Методы расчета и выводы.

Curvature позволяет рассчитать:

- межъядерные расстояния;
- углы пирамидальности;
- кривизну углеродной поверхности.

Основное уравнение для расчета локальной кривизны k углеродной поверхности (вывод уравнения см. [2]):

$$k = 2 \sin \theta_P / a, \quad (3.1)$$

где θ_P - угол пирамидальности, a - среднее расстояние от реакционного центра до ближайшего атома. Угол пирамидальности θ_P находится по формуле:

$$\theta_P = \theta_{\sigma\pi} - 90^\circ, \quad (3.2)$$

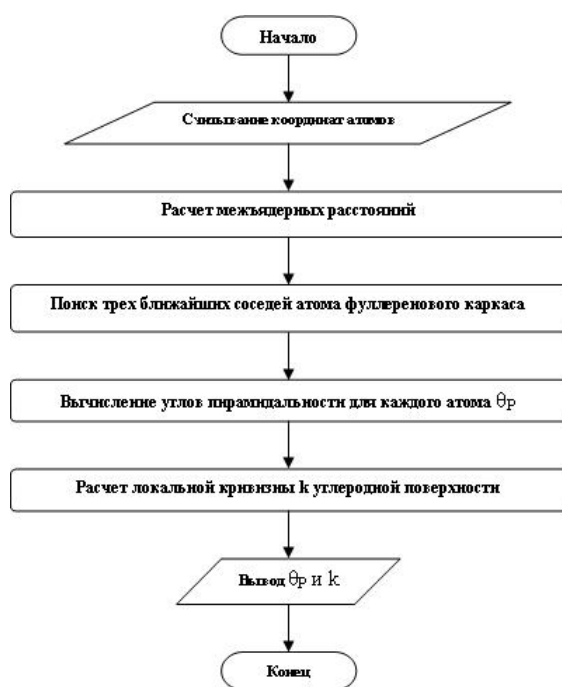
где θ_P - угол между направлениями σ - и π -связей реакционного центра.

В рамках предложенного подхода молекула фуллерена представляется в виде модельной поверхности (сферы, эллипсоида или овалоида, в зависимости от типа симметрии

фуллерена), описанной вокруг углеродного каркаса рассматриваемой молекулы. Для каждой молекулы фуллерена с использованием равновесной геометрии, найденной квантово-химически, строится матрица межъядерных расстояний:

$$\begin{pmatrix} 0 & l_{12} & l_{13} & \dots & l_{1n} \\ l_{21} & 0 & l_{23} & \dots & l_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \\ l_{n1} & l_{n2} & l_{n3} & \dots & 0 \end{pmatrix},$$

где $l_{ii} = 0$, $l_{ij} = l_{ji}$. Далее для каждого атома (для каждой строки матрицы) находится три наименьших ненулевых значения, соответствующих трем ближайшим соседям рассматриваемого атома фуллеренового каркаса. Координаты этих атомов используются для вычисления углов пирамидальности θ_P по формуле (3.2) и далее индекса кривизны по формуле (3.1). Блок-схема алгоритма решения задачи показана на *рис. 3.1*.



Р и с у н о к 3.1

Алгоритм нахождения локальной кривизны углеродной поверхности

Ранее была обнаружена линейная корреляция между тепловыми эффектами реакций присоединения к фуллеренам атомов, радикалов [7] и молекул [2] общего вида:

$$\Delta H_r^\circ = Ak + B, \quad (3.3)$$

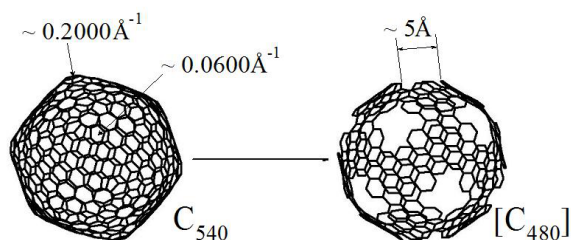
где B - тепловой эффект реакции присоединения к гипотетическому реакционному центру с нулевой кривизной, A - характеристический параметр, определяющий наклон зависимости для реакций присоединения каждого типа.

Для термодинамически наиболее вероятных каналов реакций присоединения $\Delta H_r^\circ < 0$, то есть наиболее реакционноспособными атомами в молекулах фуллеренов являются атомы, удовлетворяющие условию:

$$k < -\frac{B}{A}, \quad (3.4)$$

Используя условие (3.4), проводили «просеивание» атомов составляющих каркасы фуллеренов, что позволило осуществить оценку строения наиболее вероятных продуктов реакций фуллеренов.

Например, в фуллерене C_{540} имеется 12 кораннуленовых фрагментов, характеризующихся кривизной $\approx 0.2000 \text{ \AA}^{-1}$; другие области поверхности кластера C_{540} имеют $k \leq 0.06000 \text{ \AA}^{-1}$ (структура C_{540} оптимизирована с использованием потенциала AMBER в программе GAUSSIAN-98). Рассчитанный тепловой эффект реакции присоединения озона составляет для связей 6.6 кораннуленовых фрагментов $-47 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; присоединение озона к связям 6.6 других областей эндотермично ($+213 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Разные знаки тепловых эффектов двух каналов реакции указывают на преимущественное протекание реакции в областях кластера C_{540} с повышенной кривизной, что делает возможным селективный «отжиг» фрагментов, содержащих пятичленные циклы (по аналогии с «отжигом» шапок нанотрубок), с образованием каркасных структур, состоящих только из гексагонов и имеющих достаточные для инкапсулирования отверстия в каркасе (рис. 3.2).



Р и с у н о к 3.2

Углеродные каркасы фуллерена C_{540} и возможного продукта озонового «отжига» участков поверхности C_{540} с максимальной кривизной

4. Заключение

Разработанный программный комплекс позволяет осуществлять надежный прогноз реакционной способности фуллеренов и родственных им каркасных наноструктур (в том числе, состоящих из нескольких сотен атомов) с использованием индексов кривизны и индексов поляризуемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G., Khursan S. L. Indices of the fullerenes reactivity. // ARKIVOC (Archive of Organic Chemistry). 2011 (VIII). – P. 200-224.
2. Сабилов Д.Ш., Хурсан С.Л., Булгаков Р.Г. Роль локальной кривизны углеродной поверхности в реакциях 1,3-диполярного присоединения к фуллеренам. // Изв. АН. Серия химическая. – 2008. – №12. – С. 2469-2474.
3. Сабилов Д. Ш., Булгаков Р. Г., Хурсан С. Л., Джемилев У. М. Новый подход к оценке реакционной способности фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения с использованием индексов поляризуемости. // ДАН. – 2009. – Т. 425 – №2. – С. 196-198
4. Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики. // Системы управления и информационные технологии. – 2008. – №1.1 (31). – С. 150-153.

5. Сабиров Д. Ш. Интермедиаты озонолиза фуллеренов и реакционная способность фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения // Дисс., канд. хим. наук. Уфа, – 2009, – 128 с.
6. Сабиров Д. Ш., Булгаков Р. Г., Саятгалина А.Д., Поляризуемость кислородсодержащих производных фуллеренов $C_{60}O_n$ ($n = 1 - 3$) и $C_{70}O$: оценка методом теории функционала плотности. // Вест. Башкирск. ун-та. – 2010. – Т. 15. – №3. – С. 615-618.
7. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G., Reactivity of fullerenes family towards radicals in terms of local curvature // Computational and Theoretical Chemistry. – 2011. – V. 963. – №1. – P. 185-190.

Development of a software product for the analysis of reactivity of fullerenes.

© A. D. Saitgalina⁴, D. Sh. Sabirov⁵, I. M. Gubaydullin⁶

Abstract. In this work the methods for calculating the parameters of the fullerene molecules are described. These parameters are necessary for analysis of reactivity of molecules. The program products «Polariz» and «Curvature» are developed using these methods.

Key Words: polarizability indices, angles of pyramidality, indices of curvature, reactivity.

⁴Graduate Faculty of Mathematics and Information Technology, Bashkir State University, Ufa; Albina182007@gmail.com.

⁵Researcher of Physical chemistry researches laboratory, Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, Ufa; diozno@mail.ru.

⁶Senior Researcher of Mathematical chemistry laboratory, Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, Ufa; irekmars@mail.ru