

Черная линия – полная энергия системы, синяя – потенциальная энергия, красная – кинетическая энергия.

**Рисунок 2 – Метод молекулярной динамики**

#### Список литературы

1. Никитин, А. В. Компьютерное моделирование физических процессов / А. В. Никитин, А. И. Слободянюк, М. Л. Шишаков. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 679 с.

An algorithm and a program for calculating the statistical sum of non-ideal systems using semi-empirical potentials of intermolecular interaction have been developed. To compare the results of the calculation, the methods of molecular dynamics and Monte Carlo are used. Algorithms for the implementation of these methods have been developed, a program has been drawn up and computational experiments have been carried out to determine the parameters of the system (coordinates, velocities, energy). The example of energy shows that both methods give similar results.

*Ошурко Дарина Антоновна*, студентка 3 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, dariutja@gmail.com.

*Павлова Надежда Андреевна*, студентка 3 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, nadyusha.pavlova.02.02.02@mail.ru.

Научный руководитель – *Никитин Александр Викторович*, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, nik@grsu.by.

УДК 537.8+541.67

Н. А. ПРУДНИКОВ, Н. Н. КРУК

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ДЛЯ АНАЛИЗА КОЛЬЦЕВЫХ ТОКОВ В МОЛЕКУЛЕ ПОРФИНА

При преобразовании макрогетероциклической молекулы порфина в соответствующую эквивалентную электрическую схему оценено перераспределение электронной плотности посредством анализа распределения кольцевых токов в пиррольных и пирролиновых кольцах. Проведены расчеты глобальных и локальных диатропных и паратропных кольцевых токов посредством составления и решения системы линейных уравнений из интегрированных значений плотностей токов.

Анализ локальных и глобальных кольцевых токов представляет собой специфическую задачу, поскольку их нельзя измерить непосредственно. Однако известно, что локальные токи в разветвленных цепях можно рассчитать с помощью правил Кирхгофа [1]. Поэтому, если представить молекулу порфина в виде эквивалентной электрической схемы, то, составив в соответствии с правилами Кирхгофа систему линейных алгебраических уравнений и решив ее, возможно получить оценку ряда параметров и характеристик макрогетероциклических сопряженных молекул. Используя эквивалентную электрическую схему, возможно судить о локальных и глобальных кольцевых токах, ароматичности системы и степени делокализации электронов. В настоящей работе проводились испытания нового подхода к изучению ароматических кольцевых токов в макрогетероциклических молекулах, использующего разработку и анализ эквивалентной электрической схемы молекулы с привлечением результатов квантово-химических расчетов перераспределения электронной плотности.

Все взаимодействия в сопряженных молекулярных системах связаны с перераспределением электронной плотности, которое влияет на диатропные и паратропные кольцевые токи в макрогетероциклических системах при воздействии внешнего магнитного поля. Поэтому можем представить макрогетероциклическую молекулу порфина в виде эквивалентной электрической схемы (рисунок 1).

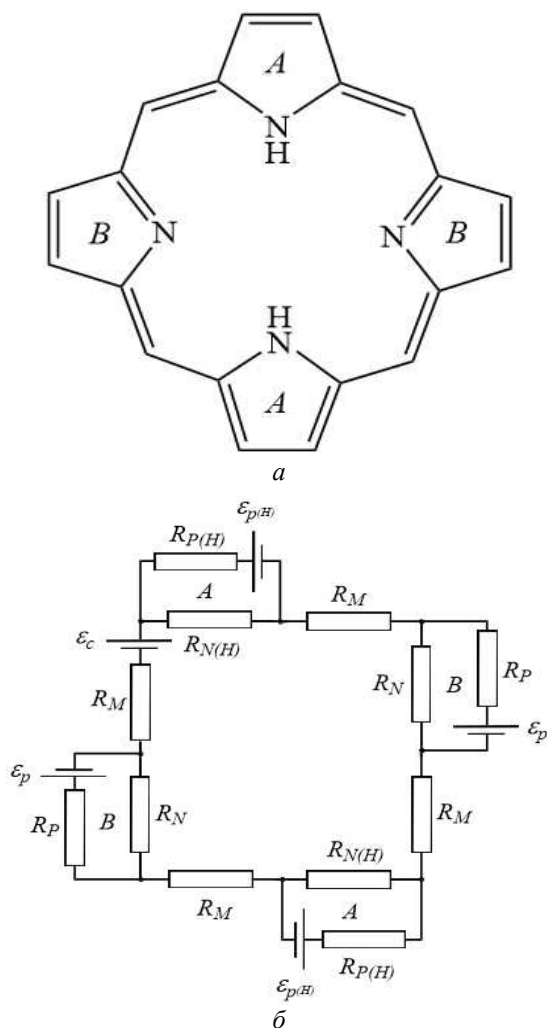


Рисунок 1 – Структурная формула свободного основания порфина (а) и эквивалентная электрическая схема (б)

Атомы и связи в молекуле представлены в качестве составных элементов. Совокупность элементов, вдоль которых течет единый ток, образует ветви, каждая из которых характеризуется своим значением сопротивления, зависящим от входящих в нее элементов. Как и «классическое» сопротивление, оно препятствует прохождению кольцевого тока через заданную ветвь молекулы. Под узлом будем понимать некий ограниченный в пространстве участок в молекуле, в котором соединяются три или более ветви.

Порфин является ароматической макрогетероциклической молекулой с 26  $\pi$ -электронами, состоящей из четырех пиррольных колец, что соединены метиновыми мостиками. Для свободного основания порфина выполняется правило ароматичности Хюккеля, согласно которому молекула должна содержать в контуре ароматического сопряжения  $(4n + 2)$   $\pi$ -электронов [1]. Относительно недавно было показано, что атомы макроцикла вовлечены в формирование контура сопряжения в неравной степени и контуры могут включать 18 или 22  $\pi$ -электронов [2, 3].

Анализируя расчеты порфина по методу GIMIC и ARCS [2–5], можно говорить о полном вкладе каждого из составляющих молекулу колец в макрогетероциклической системе, что позволяет разбить молекулу на отдельные замкнутые контуры сопряжения  $\pi$ -электронов.

Молекула свободного основания порфина имеет два пиррольных кольца А (рисунок 1). Идентичность в плане химического строения, результатов  $^1\text{H}$  ЯМР спектров, длин связей, а также соответствие по величине и направлению как локальных, так и глобальных кольцевых токов прямо свидетельствует об их тождественности. Аналогичные доводы верны и для пирролениновых колец В (рисунок 1). Теоретические расчеты площади колец А и В показали расхождение менее чем на 0,3 % [3]. Вместе с малыми расхождениями в значениях локальных кольцевых токов это определяет равенство значений ЭДС индукции во всех локальных контурах А и В. Сравнивая внешние ветви (экзоциклические связи) пиррольных и пирролениновых колец на основании данных

$^1\text{H}$  ЯМР, можно отметить отклонения химических сдвигов  $\text{C}_\beta$ -протонов не более чем на 0,6 %, а длин  $\text{C}_\beta\text{C}_\beta$  связей – не более чем на 1,5 %.

Предполагая, что ток в пиррольных кольцах можно схематично изобразить, как показано на рисунке 2, имеем возможность после анализа получить дополнительную информацию о глобальных и локальных токах в пиррольных и пирролениновых кольцах.

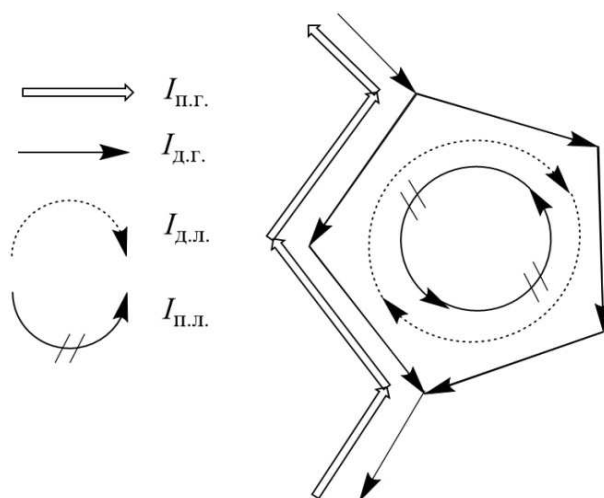


Рисунок 2 – Схема пиррольного кольца с предполагаемым распределением токов

Следует подчеркнуть изменение степени экранирования ядер, ЭДС индукции колец, сопротивлений ветвей и ряда других параметров эквивалентной электрической схемы за счет действия локальных и глобального паратропных токов, что позволяет дополнить вышеприведенную систему линейных уравнений с учетом действия локальных кольцевых токов каждого типа кольца.

Величина ЭДС индукции  $\varepsilon_c$  является расчетной величиной и связана с ЭДС индукции  $\varepsilon_p$  косвенно посредством интегрирования электронной плотности внутреннего замкнутого контура порфина и сравнения с таковым у его пиррольных колец. В результате интегрирования было замечено, что величина  $\varepsilon_c$  почти в 40 раз превышает модуль значения  $\varepsilon_p$ .

В результате система линейных уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} -I_{P(H)} \cdot R_{P(H)} + I_{N(H)} \cdot R_{N(H)} = \varepsilon_p, \\ -I_P \cdot R_P + I_N \cdot R_N = \varepsilon_p, \\ 4 \cdot I_M \cdot R_M + 2 \cdot I_N \cdot R_N + 2 \cdot I_{N(H)} \cdot R_{N(H)} = \varepsilon_c, \\ R_{P(H)} = R_P, \\ I_P + I_N = I_M, \\ I_{P(H)} + I_{N(H)} = I_M, \\ \varepsilon_p = 1,7 \cdot (R_b + R_N), \\ \varepsilon_p = 0,6 \cdot (R_b + R_{N(H)}), \\ \varepsilon_c = 40,4 \cdot \varepsilon_p. \end{cases} \quad (1)$$

Решение данной системы уравнений приведено в таблице 1.

Анализ представленных в таблице 1 данных показывает, что локализация большего кольцевого тока должна наблюдаться в случае меньшего сопротивления той или иной ветви. Так, сопротивление внутренней ветви пиррольного кольца почти в 2,9 раза выше сопротивления экзоциклических связей, что и обуславливает преимущественное протекание тока по внешней ветви. Сопротивления эндо- и экзоциклических связей в кольце В практически равны друг другу, в результате чего значительный вес приобретают локальные паратропные и диатропные кольцевые токи. Именно их действие оказывает большее протекание кольцевого тока через внутреннюю ветвь кольца, несмотря на большее значение сопротивления.

Таблица 1 – Величины кольцевых токов, сопротивлений и ЭДС индукции

Элемент в молекуле порфина	Величина	Значение, нА/Тл	Величина	Значение, нА/Тл	Величина	Значение, $\cdot 10^8$ Ом	Величина	Значение, $\cdot 10^{16}$ В
–	$I_M$	26,8	$I_{д.г.}$	30,2	$R_M$	2,305	$\varepsilon_c$	52,1
			$I_{п.г.}$	3,4				
Пиррол А	$I_{N(H)}$	7,9	$I_{(H)д.л.}$	2,9	$R_{N(H)}$	10,011	$\varepsilon_p$	1,29
	$I_{P(H)}$	18,9	$I_{(H)п.л.}$	3,5	$R_P$	3,503		
В	$I_N$	14,1	$I_{д.л.}$	2,5	$(R_{P(H)})$	4,068		
	$I_P$	12,7	$I_{п.л.}$	4,2				

В результате можно сделать вывод, что паратропные токи, противоположные по направлению токам по Кирхгофу, увеличивают сопротивления той или иной ветви, а одинаково направленные – уменьшают. Важной особенностью является преобладание паратропного тока над диатропным в кольцах А и В, характеризующее сами пиррольные и пирролениновые кольца в молекуле порфина как антиароматические составляющие.

Таким образом, в работе показано, что эквивалентная электрическая схема макрогетероциклических соединений позволяет адекватно описать перераспределение электронной плотности, найти действующие кольцевые токи и тем самым оценить степень ароматичности соединений, объяснить величину экранирующего и дезэкранирующего действия атомов. Показано, что немаловажную роль в формировании кольцевых токов играют паратропные локальные и глобальные токи. Обнаружены закономерности между протеканием циклических токов и структурными элементами ветвей, что позволит рассчитать более вероятные пути протекания циклических токов производных порфина. Найденные основные параметры эквивалентной электрической схемы свободного основания порфина позволят в дальнейшем использовать данную модель для приближенных расчетов ряда параметров его производных.

#### Список литературы

1. Крук, Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений / Н. Н. Крук. – Минск : БГТУ, 2019. – 216 с.
2. Fliegl, H. Aromatic Pathways of Porphins, Chlorins, and Bacteriochlorins / H. Fliegl, D. Sundholm // J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 77, № 7. – P. 3408–3414.
3. The gauge including magnetically induced current method / H. Fliegl [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 13, № 46. – P. 20500–20518.
4. Fliegl, H. Gauge-Origin Independent Calculations of the Anisotropy of the Magnetically Induced Current Densities / H. Fliegl, J. Juselius, D. Sundholm // J. Phys. Chem. A. – 2016. – Vol. 120, № 28. – P. 5658–5664.
5. Sundholm, D. Calculations of magnetically induced current densities: theory and applications: Calculations of magnetically induced current densities / D. Sundholm, H. Fliegl, R. Berger // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. – 2016. – Vol. 6, № 6. – P. 639–678.

By transforming the macroheterocyclic porphin molecule into the corresponding equivalent electrical circuit, the electron density redistribution was estimated by analyzing the distribution of ring currents in pyrrole and pyrroline rings. Calculations of global and local diatropic and paratropic ring currents were carried out by compiling and solving a system of linear algebraic equations from the integrated values of current densities.

*Прудников Никита Андреевич*, студент 5 курса факультета технологии органических веществ Белорусского государственного технологического университета, Минск, Республика Беларусь, mikita.prudnikov18@gmail.com.

*Крук Николай Николаевич*, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики Белорусского государственного технологического университета, Минск, Республика Беларусь, m.kruk@belstu.by.

Научный руководитель – *Крук Николай Николаевич*, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики Белорусского государственного технологического университета, Минск, Республика Беларусь, m.kruk@belstu.by.

УДК 539.2

А. В. САЗАНОВ

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И РОСТА В СИЛЬНО ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ГАЗОВЫХ ГИДРАТАХ

Газовые гидраты представляют собой пример молекулярного комплекса «хозяин–гость». Трехмерная решетка, построенная из молекул «хозяина», содержит в себе молекулы – «гости». Понимание механизмов образования подобных структур представляет важную задачу в физике конденсированного состояния.