

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Компьютерное моделирование и обработка результатов
эксперимента**

Методические указания по выполнению практических работ

Направление подготовки 28.03.02 Наноинженерия
Направленность (профиль)
«Нанотехнологии и наноматериалы»

**Ставрополь
2026**

Содержание

- Практическое занятие 1. Создание, редактирование и определение геометрических параметров молекулярной модели органического соединения
- Практическое занятие 2. Оптимизация геометрической структуры молекулы органического соединения методом молекулярной механики
- Практическое занятие 3. Моделирование динамики молекулярных систем
- Практическое занятие 4. Построение модели нанотрубки высокосимметричной структуры
- Практическое занятие 5. Расчёт электронной структуры производных фуллерена полуэмпирическими квантовохимическими методами
- Практическое занятие 6. Моделирование супрамолекулярных взаимодействий
- Практическое занятие 7. Моделирование металлических кластеров и оценка их оптических и магнитных свойств
- Практическое занятие 8. Расчёт электронных спектров алмазоподобных кластеров
- Практическое занятие 9. Расчёт колебательных спектров алмазоподобных кластеров
- Практическое занятие 10. Описание модели квантово-химическими расчетами
- Практическое занятие 11. Интерфейс программы NanoEngineer
- Практическое занятие 12. Меню построения структур
- Практическое занятие 13. Создание моделей органических соединений с различным типом углерод-углеродных связей
- Практическое занятие 14. Построение молекул лигандов
- Практическое занятие 15. Моделирование закрытых нанотрубок в программе NanoEngineer
- Практическое занятие 16. Создание простых моделей и измерение углов
- Практическое занятие 17. Построение модели молекулярного подшипника в программной среде Nanoengineer
- Практическое занятие 18. Построение моделей молекулярного подшипника

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность учебной дисциплины «Компьютерное моделирование и обработка результатов эксперимента» обусловлена необходимостью формирования у будущих специалистов теоретико-методологических компетенций, практических умений на которых базируется профессиональная деятельность в области нанотехнологий. В современных условиях важнейшим элементом подготовки бакалавров в области нанотехнологий является формирование у них самостоятельности и культуры научного мышления, способности вести научную и профессиональную деятельность, навыков постановки целей, задач при решении проблемных ситуаций.

Целью лабораторных занятий является формирование профессиональных компетенций бакалавра по направлению 28.03.02 Нанотехнологии, связанных со способностью проводить научные исследования в избранной области экспериментальных и (или) теоретических исследований с помощью современной приборной базы и информационных технологий с учетом отечественного и зарубежного опыта.

Основные задачи дисциплины:

- ознакомление студентов с основами компьютерного моделирования молекулярных систем;
- овладение навыками работы с специализированным программным обеспечением,
- овладение методами статистической обработки результатов эксперимента и их наглядного представления.

Практическое занятие №1
СОЗДАНИЕ, РЕДАКТИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ
ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

Цель и содержание работы. Ознакомиться с интерфейсом программного пакета HyperChem. Изучить средства для создания и редактирования двумерных и трёхмерных моделей молекул, научиться определять их геометрические параметры.

Методика и порядок выполнения работы

Основным способом создания молекулярных структур в HyperChem является отрисовка их из простейших элементов или редактирование заготовок из базы данных непосредственно в окне визуализации. Порядок создания новой трехмерной модели следующий. Сначала в поле визуализации из атомов, составляющих скелет молекулы (углерод, кислород, азот и т. д.), создается двумерная модель. При этом можно не слишком заботиться о геометрической форме молекулы, длинах связей и валентных углах. Главное, чтобы была воспроизведена правильная топологическая структура. Затем при помощи пункта Add H & Model Build (Добавить H и построить модель) пункта главного меню Build (Построение) осуществляется преобразование данной структуры в трехмерную. В процессе преобразования программа автоматически добавляет к скелету нужное количество атомов водорода и устанавливает общепринятые в химии значения длин связей и валентных углов между атомами.

Панель управления HyperChem содержит несколько клавиш, используемых для создания и редактирования модели:



их назначение мы разберем попутно. При нажатии каждой клавиши курсор приобретает вид обозначенного на ней символа, напоминая пользователю, таким образом, о том, в режиме какой

функции он в данный момент находится.

Для создания атомов и связей молекулы служит клавиша  (Draw). Чтобы создать новый атом, нажмите эту клавишу и щелкните мышью в любом месте поля визуализации. Возникший в данной точке кружочек будет символизировать положение нового атома. По умолчанию рабочим атомом в программе установлен углерод. Для того чтобы изменить тип атома, необходимо дважды щелкнуть на кнопке Draw, после чего откроется периодическая таблица элементов с кнопками для выбора атомов (рис. 1).



Рисунок 1

При помощи кнопки Properties (Свойства) для выбранного атома можно открыть справочное окно, в котором собрана полезная информация о соответствующем элементе.



Рисунок 2

Для того чтобы создать связь, необходимо провести линию с нажатой левой клавишей мыши. Щелчок левой клавишей мыши на уже созданной

связи увеличивает ее порядок (делает связь двойной, тройной); щелчок правой клавишей уменьшает порядок связи.

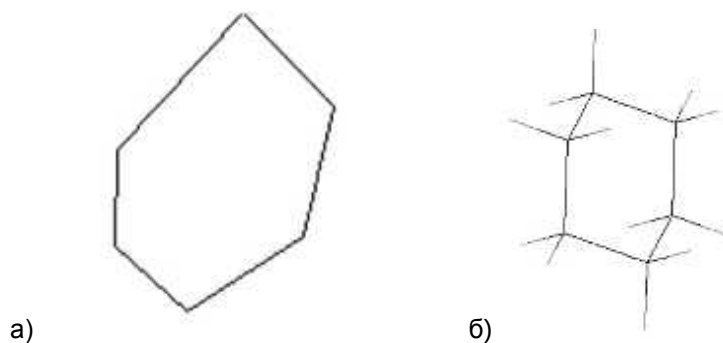


Рисунок 3

Выберем в качестве рабочего атома углерод и создадим для примера модель молекулы циклогексана. Создание цепочки связей производится проведением нескольких последовательных линий в нужном направлении. Неудачно созданные связи или атомы удаляются щелчком правой клавиши мыши. В результате получается структура наподобие той, что изображена на рисунке 3 (а).

Если при этом у вас возникли нежелательные варианты, которые следовало бы удалить, выделите их используя кнопку  (Select). То, какие элементы модели при каждом щелчке мыши будут выделяться (Atom, Molecule, Residue), можно определить в главном меню Select (Выбор). Выбранные элементы помечаются зеленым цветом. Удаление выделенных объектов производится клавишей Delete с клавиатуры компьютера.

Для нормализации созданной структуры и преобразования её в трехмерную модель выберите пункт Add H & Model Build (Добавить H и построить модель) пункта главного меню Build. Модель автоматически преобразуется в окне визуализации в следующий вид (рис. 3б). Вид представления молекулы на экране можно изменить путем установки нужной опции в пункте Display\Rendering (Отображение\Визуализация).

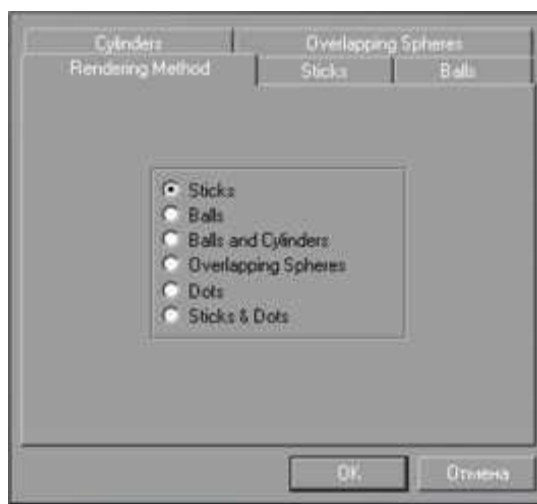


Рисунок 4 – Вид диалогового окна Display\Rendering.

Здесь существует богатый выбор настроек, позволяющий брать форму представления модели, в наибольшей мере отвечающую задачам анализа. Среди возможных методов отображения молекул; sticks (Стержни), Balls (Шары), Balls&Cylinders (Шары и цилиндры), Overlapping Spheres (Перекрывающиеся сферы)» Dots (Точки) и Sticks&Dots (Стержни и точки). Каждый из этих методов отображения по-своему хорош и имеет также ряд дополнительных настроек во вкладках.

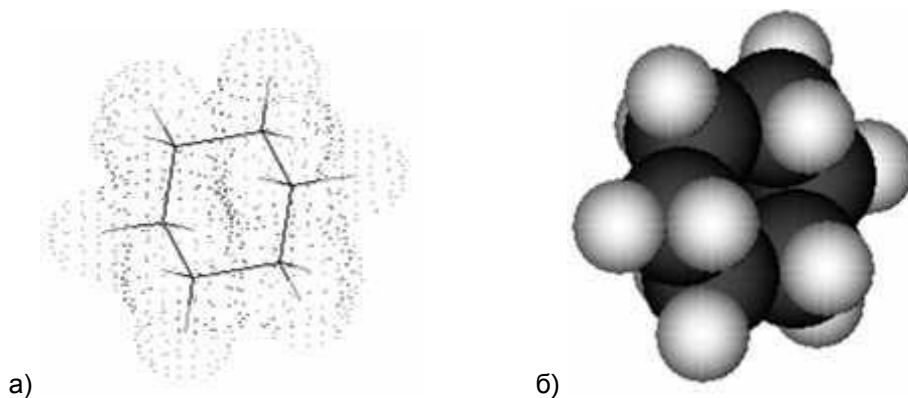


Рисунок 5 - Варианты представления трёхмерной модели циклогексана в HyperChem: а) Balls (Шары); б) Sticks&Dots (Стержни и точки).

Для подробного изучения трехмерной модели используются кнопки вращения и перемещения:

 **Rotate out-of-plane (Внеплоскостное вращение).** Вращать можно как всю молекулу, так и ее отдельные элементы относительно выделенных;

 Rotate in-plane (Вращение в одной плоскости). Если предварительно выделить определенный атом или связь, то вращение будет осуществляться относительно их;

 Translate (Перемещать). Позволяет перемещать молекулу по плоскости экрана;

 Z-Translate (Z-Перемещать). Позволяет перемещать молекулу по оси Z, которая располагается перпендикулярно плоскости экрана;

 Zoom (масштаб). Изменение масштаба изображения в окне визуализации производится с помощью кнопки. Более точно масштаб изображения можно задать в пункте главного меню Edit\Zoom.

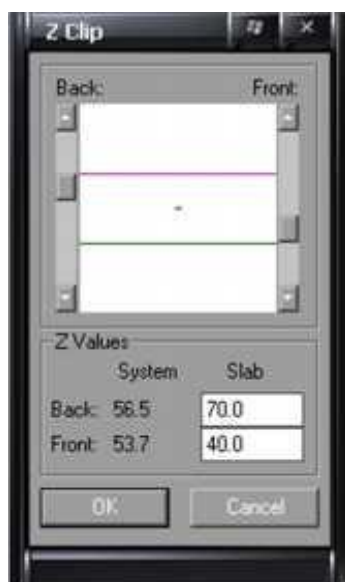


Рисунок 6

Иногда возникает необходимость отобразить на экране не всю молекулу, а только некоторый участок, расположенный между двумя параллельными плоскостями. В HyperChem для этой цели имеется средство, называемое Z Clipping (Нарезка по оси Z). При его использовании видимым остается только «ломтик» молекулярной структуры, расположенный между двумя заданными плоскостями, перпендикулярными осп Z. По умолчанию вырезающие плоскости расположены впереди и сзади молекулярной структуры, так, что на экране она отображается полностью. Кнопка  (Z-clipping planes) позволяет создать сечение молекулы двумя секущимися

плоскостями, перпендикулярными оси Z. Для того чтобы определить расположение секущихся плоскостей, дважды щелкните на данной кнопке. В открывшемся окне Z Clip видно расположение молекулярной структуры между двумя линиями, указывающими расположение секущихся плоскостей. Передвигая ползунки слева и справа от окна, можно настроить их расположение таким образом, чтобы плоскости вырезали нужный участок молекулы (рис. 6).

Измерение физических характеристик молекулярных структур осуществляется с использованием различных техник выделения. Путём выделения различных частей молекулы вы можете измерять длины связей и углы, а также отображать характеристики атома, такие как заряды и X,Y,Z координаты. Проиллюстрируем процесс измерения геометрических параметров модели на примере.

Выберите инструмент рисования (Drawing tool). Необходимо убедиться, что базовым элементом является углерод. Для этого дважды щелкните левой кнопкой мыши по кнопке Drawing tool: откроется диалоговое окно таблицы элементов. Выберите углерод, если он еще до сих пор не выбран, а затем закройте диалоговое окно. Для того чтобы пронумеровать атомы, необходимо выбрать пункт Labels в меню Display. Откроется диалоговое окно Labels (Метки). Выберите Number (Номер) как метку атомов и нажмите ОК. Этот шаг упрощает дальнейший процесс рисования 2D-структуры.

Нарисуйте молекулярную структуру, согласно рисунку 7.

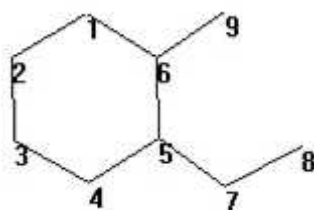


Рисунок 7.

Для того чтобы сделать кольцо ароматическим, дважды кликните по кольцу. Кольцо отображается с пунктирными линиями. Изменим тип атома 8

с углерода на азот, а тип атома 9 с углерода на кислород. Откройте диалоговое окно таблицы элементов и установите базовый элемент на азот. Щелкните по атому номер 8 для того, чтобы изменить его на азот. Теперь установите базовый элемент на кислород. Щелкните по атому номер 9 и измените его на кислород. Чтобы расставить метки-символы для атомов, выберите пункт Labels в меню Display; появится диалоговое окно Labels (Метки). Выберите Symbol (Символ) в качестве атомной метки, а затем нажмите ОК.

Преобразуем рисунок в 3D-структуру. Перед началом этой операции необходимо проверить, чтобы пункт Explicit Hydrogens в меню Build не был выбран. Дважды щелкните по кнопке Selection tool. Вместо того чтобы выбрать пункт Add H & Model Build в меню Build, вы можете вызвать молекулярный построитель двойным щелчком на Selection tool. Структура будет выглядеть следующим образом (рис 8).

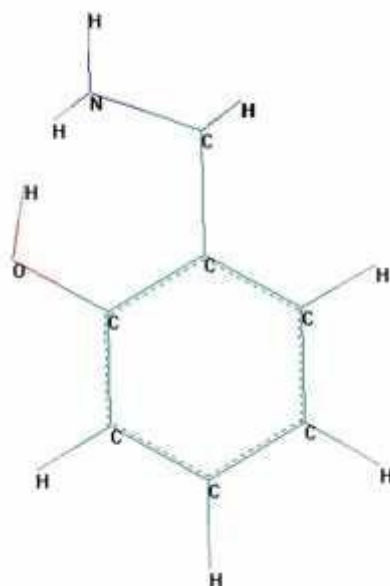


Рисунок 8.

Ваша структура может быть ориентирована как-либо иначе, в зависимости от того, как были позиционированы исходные атомы. Иногда молекулярный построитель переориентирует молекулярную структуру. Молекула строится с некоторым набором параметров по умолчанию. Измерением этих параметров мы и займемся.

Атомные характеристики.

Чтобы получить информацию по характеристикам атомов, прежде всего проверьте в меню Select, чтобы пункт Atoms был выбран, а Multiple Selections – нет. Нажмите кнопку  Selection tool (Инструмент выделения). Выберите атом кислорода. Выбранный атом подсвечивается, и характеристики атома появляются в строке состояния (рис. 9).

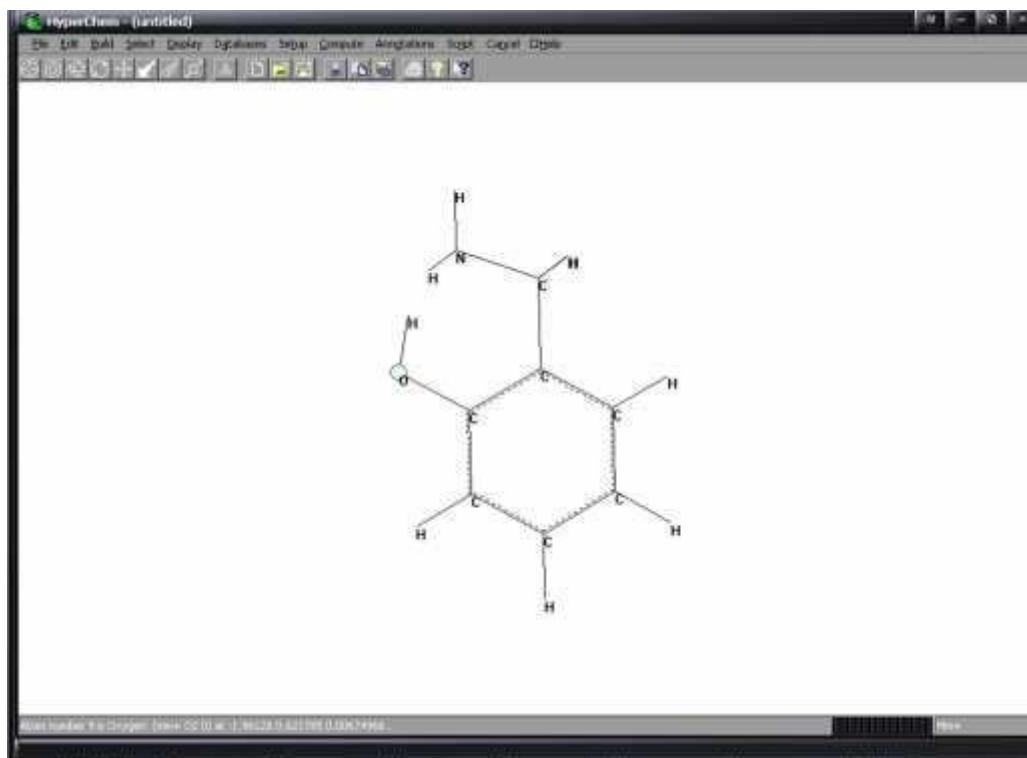


Рисунок 9

Строка состояния отображает атомный номер, тип атома, заряд для силового поля MM+ молекулярной механики. Также отображаются X,Y,Z координаты атома. Пункты меню Build, такие как Set Atom Type, Set Charge, Constrain Geometry, становятся активными. Это даёт вам возможность определить пользовательские параметры атома для молекулярного построителя. Для отмены выделения щёлкните правой кнопкой мыши в свободном поле рабочего стола. Выберите другие атомы и сравните их характеристики с показанными в строке состояния.

Измерение длин связей.

Если вы выберете связь, а не атом, то в строке состояния будет отображена информация по этой связи. HyperChem имеет библиотеку стандартных длин связей между атомами определенного типа и гибридизации. Если соответствующей длины связи нет в библиотеке, программа для молекулярного построения использует среднее от ковалентных радиусов двух атомов. Чтобы измерить длину связи, щелкните по углерод-кислородной связи. Связь будет подсвечиваться, а ее длина будет отображена в строке состояния. Откройте меню Build. Когда вы выбрали связь, пункт Constrain Bond Length становится доступным. Это позволяет вам изменить длину связи, определив, таким образом, пользовательскую длину связи для молекулярного построителя. Для того чтобы изменить расстояние между атомами выделенной связи, откройте пункт меню Edit. При выделенной связи в нем становится доступным пункт Set Bond Length (Установить длину связи). При выборе его открывается поле ввода (рис. 10 а), в котором отображена текущая длина связи. Изменив ее значение и нажав кнопку ОК, вы получите новое значение расстояния между атомами выделенной связи.



Рисунок 10

Измерение валентных и двугранных углов.

Для того чтобы измерить валентный угол между тремя смежными атомами, удерживая левую кнопку мыши, проведите указатель мыши между двумя атомами, которые соединены с общим третьим атомом. Например, удерживая нажатой левую кнопку мыши, соедините связанные с кислородом атомы углерода и водорода. Обратите внимание на встроенный эффект

«притяжения» курсора к ближайшему к нему атому. Выделенный угол будет подсвечен, и его величина появится в строке состояния. Валентные углы, устанавливаемые по умолчанию молекулярным строителем, базируются на гибридизации и могут быть тетрагональными (109°), тригональными (120°) и линейными (180°). Обратите внимание на то, что, когда вы выбрали валентный угол, пункт **Constrain Bond Angle** в меню **Build** стал активным, что позволяет установить новое пользовательское значение валентного угла. Для изменения значения валентного угла между выделенными тремя атомами выберите пункт **Set Bond Angle** в пункте меню **Edit**. В открывшемся поле ввода (рис. 10 б) установите новое значение угла в градусах.

Выделение и редактирование двугранного угла производится аналогичным образом. В этом случае необходимо провести указателем мыши с нажатой левой кнопкой между ближайшими четырьмя атомами. Для выделенного двугранного угла в статусной строке будет отображено его текущее значение. Изменить его можно, выбрав пункт **Set Bond Torsion**, который при выделенном угле становится доступным.

Для измерения расстояний и углов между валентно не связанными атомами включите пункт **Multiple Selection** в пункте меню **Select**. В этом случае при последовательном выделении нескольких атомов предыдущее выделение не будет отменяться. Для отмены выделения атома щёлкните на нём правой кнопкой мыши. Если выделить два валентно не связанных атома, то в статусной строке автоматически будет отображено расстояние между ними. При выделении трёх валентно не связанных атомов в статусной строке будет отображено значение угла, которых они образуют (**Improper angle**). При выделении четырёх валентно не связанных атомов статусная строка будет отображать значение двугранного угла между ними (**Improper torsion angle**).

Многовариантное задание

Постройте модель соединения, согласно вашего варианта (табл. 1).
Определите и укажите в таблице 2:

- 1) номер каждого неводородного атома и его координаты;

- 2) расстояния между атомом с первым номером и неводородными атомами с другими номерами;
- 3) длины связей между атомами в группах;
- 4) величины валентных углов в группах. Таблица 1 – Варианты заданий.

Вариант	Соединение
1	3-метилциклогексанкарбоновая кислота
2	3-фтор-3-бутен-2-ол
3	2-хлорбензойная кислота
4	фенилацетат
5	3-метилбутаннитрил
6	2-нитро-4-хлор-толуол
7	2-бром-4-гидроксипентановая кислота
8	2-амино-4-гидроксипентановая кислота
9	3-хлорциклопентанкарбоновая кислота
10	1,4-динитро-1-фенил-2-бутен
11	3-амино-4-хлор-фенол
12	3-гидрокси-2-метилбензальдегид
13	3-бром-4-хлор-гептан-2-аль
14	бензоат натрия

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).
 Отчёт должен содержать: наименование и цель работы, рисунок модели соединения (фон белый, выставить нумерацию) с подписью, таблицу 2.

Таблица 2 – Геометрические параметры модели

№ атома в соедине нии	Координат ы атома			Расстояние между атомом №1 и атомом с соответствующим номером, А	Длина хим. связи в группе		Величина валентного угла в группе	
	х	у	z		А-В	$\frac{O}{A}$	А-В-С	Град.
1				-				
2								
...								

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Дайте определение компьютерной химии.
2. Что такое молекулярный граф?
3. Какого рода задачи может решать компьютерная химия?
6. Какова последовательность действий при построении модели?

Практическое занятие №2

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ

Цель и содержание работы. Приобрести общие представления о методе молекулярной механики. Выработать практические навыки по оптимизации молекулярных моделей данным методом в среде HyperChem.

Теоретическое обоснование

Оптимизацией геометрической структуры молекулярной системы называется поиск координат атомов, при которых система имеет наименьшее значение энергии.

Метод молекулярной механики рассматривает молекулярные системы в рамках классической физики (механики и электростатики). Уравнение Шрёдингера не применяется, а атомы и молекулы рассматриваются как точечные массы, находящиеся в электростатическом поле, которое возникает в результате взаимодействия положительных ядер с электронами и друг с другом. В результате потенциальная энергия молекулы представляется в виде суммы энергии валентных (растяжение химических связей, изгиба валентных углов, внутреннего вращения) и невалентных взаимодействий (электростатических, дисперсионных и др.).

Вклад в общую энергию системы тех или иных взаимодействий может варьироваться применением различных расчётных функций (потенциалов) и поправок. Кроме того, параметры потенциалов (константы функций) вычисляются либо на основании экспериментальных данных (спектроскопических, термодинамических), либо в результате неэмпирических квантовохимических расчётов. Таким образом, под методом молекулярной механики понимается несколько физико-математических моделей называемых силовыми полями.

В программе HyperChem пользователь может выбрать для расчета один из следующих типов силовых полей: MM+, AMBER, BIO+, OPLS. Выбор типа силового поля производится в форме Molecular Mechanics Force Field (рис.1), открывающейся при выборе опции Molecular Mechanics пункта меню Setup. Кнопка Options позволяет осуществить настройку некоторых общих параметров для каждого типа силового поля: способ вычисления электростатических взаимодействий, радиусы обрезания потенциалов ван-дер-ваальсовских взаимодействий и др.

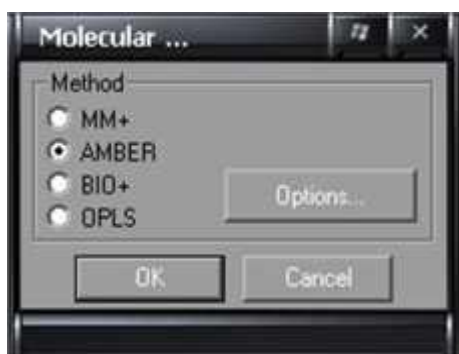


Рисунок 1 – Вид формы для выбора силового поля молекулярной механики в программе HyperChem.

MM+. Данное силовое поле является базовым силовым полем молекулярной механики в программе HyperChem. Для электростатических взаимодействий в силовом поле используется подход, основанный на дипольных моментах связей, а не на взаимодействиях заряд-заряд.

AMBER. Данное силовое поле было создано для расчета белков и нуклеиновых кислот. Первая версия его использовала принцип объединенных атомов (группа CH_2 рассматривалась как один атом), в последующем была создана полноатомная модификация. В программе HyperChem пользователь имеет возможность переключения между различными модификациями данного силового поля, которое осуществляется при помощи формы Select Amber Parameter Set (рис.2), открывающейся при выборе пункта Select Parameter Set пункта меню Setup.



Рисунок 2 – Вид формы для выбора версии силового поля AMBER в программе HyperChem.

Поскольку данное силовое поле было разработано специально для моделирования макромолекул, для многих низкомолекулярных органических соединений оно оказывается неработоспособным из-за отсутствия соответствующих параметров.

BIO+. Данное силовое поле является развитием силового поля CHARMM (Chemistry at HARvard Molecular Mechanics), созданного для моделирования макромолекул. В отличие от силового поля CHARMM, являющегося полем объединенных атомов, BIO+ является полноатомным силовым полем. Параметры силового поля BIO+ пригодны в основном для аминокислот. Вид параметризации можно выбрать из двух возможных с помощью пункта Select Parameter Set. Аналитический вид потенциальных функций силового поля BIO+ аналогичен полю AMBER.

OPLS. Так же как и два предыдущих силовых поля, поле OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) предназначено для моделирования белков и нуклеиновых кислот. Особенность его состоит в том, что параметры невалентных взаимодействий были получены на основании тщательного моделирования методом Монте-Карло соответствующих низкомолекулярных соединений в жидком состоянии. Считается, что данное силовое поле работает лучше, чем AMBER, в тех случаях, когда растворитель задается явно. Для большинства типов углеродных атомов используется модель объединенных атомов. Так же как и в поле BIO+, в силовом поле OPLS не учитываются взаимодействия

неподеленных электронных пар и водородного связывания.

Достоинство метода молекулярной механики по сравнению с квантово-химическими методами заключается в том, что он может быть использован для исследования систем, включающих до нескольких тысяч атомов.

Методика и порядок выполнения работы

Пример.

Создайте молекулярную модель бутана. Выберите в качестве рабочего атома углерод и проведите четыре последовательные связи и рабочем поле программы с использованием клавиши Draw . Добавьте атомы водорода и создайте модель бутана со стандартными значениями длин связей и углов при помощи пункта Add H & Model Build пункта меню Build. Поверните на экране с помощью клавиши (Rotate out-of-plane)  созданную модель так, чтобы убедиться, что пространственное расположение метильных групп отвечает транс-конформации молекулы (рис. 3).

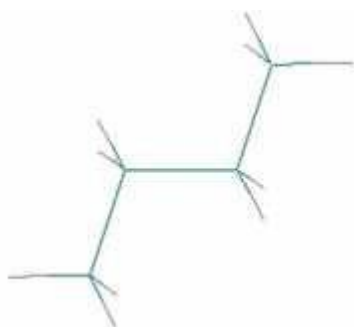


Рисунок 3 – Модель молекулы бутана.

Установите в опции Molecular Mechanics пункта меню Setup силовое поле MM+ и вычислите энергию молекулы в этом положении, выбрав опцию Single Point пункта меню Compute. Её значение, отображаемое в статусной строке внизу рабочего окна, должно составить около 4,95 ккал/моль, а значение нормы градиента (Gradient) – около 12,35, свидетельствующее о том, что геометрическая структура молекулы не соответствует оптимальной. Проведите оптимизацию геометрии, выбрав опцию Geometry Optimization пункта меню Compute. После окончания вычислений значение энергии

молекулы должно составить около 2,17 ккал/моль, величина нормы градиента должна быть близкой к нулю. Заметьте, что после оптимизации геометрии изменились лишь абсолютные значения длин связей и углов, а сама конформация молекулы осталась прежней, поскольку она отвечает абсолютному минимуму потенциальной энергии молекулы, когда заместители – метильные группы максимально удалены друг от друга в пространстве.

Кроме статусной строки, расчетные значения потенциальной энергии модели и RMS-градиента можно посмотреть, открыв опцию Properties пункта меню Compute. Там же указано значение дипольного момента молекулы.

Для проведения конформационного анализа модели (отыскания возможных альтернативных геометрических структур) выделите кнопкой Select  четыре углеродных атома, так, чтобы в статусной строке было отображено значение угла внутреннего вращения, равное 180 (Torsion angle of atoms 1-2-3-4 is 180°), отвечающее транс-конформации молекулы. Для исследования зависимости энергии от угла внутреннего вращения, не отменяя выделения, откройте пункт Potential в пункте меню Compute и в открывшейся форме Potential Plot (рис.4) заполните поля, отвечающие пределам и шагу изменения угла в поле Initial Bond Angle (Начальное значение угла) установите значение 0, в поле Final Bond Angle (конечное значение угла) установите значение 360, в поле Step (Шаг) установите 10.



Рисунок 4 - Вид формы для задания параметров построения графика потенциальной кривой.

После нажатия клавиши ОК программа приступит к вычислению

значений энергии молекулы в заданных точках, при этом изображение молекулярной модели на экране будет обновляться после каждого значения угла. По окончании вычислений будет выведен график потенциальной кривой (рис.5).

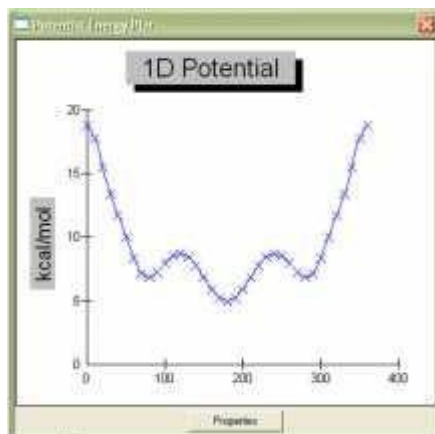


Рисунок 5 – Зависимость потенциальной энергии молекулы бутана от угла вращения связи CH_2-CH_2 .

Просмотреть значения энергии для каждой точки можно с помощью вкладки Properties>>Data>>Graph Values. Во вкладке Data Values находятся значения энергий, а во вкладке X Position значения углов.

Для сохранения полученного графика нажмите на клавишу Properties. В открывшемся окне выберите вкладку System, и в поле Export Image нажмите Сохранить (предварительно указав параметры сохранения).

Как видно, максимальное значение энергии отвечает значениям энергии угла внутреннего вращения 0° и 360° (цис-конформация), при которых метильные группы в наибольшей степени сближены друг с другом. Кроме глобального минимума, отвечающего транс-конформации молекулы имеются два локальных минимума (гош-конформации), расположенные симметрично от глобального.

В рассмотренном случае характер потенциальной кривой является достаточно очевидным, и конформацию, отвечающую минимальной энергии, можно было бы предсказать заранее. Однако для молекул, содержащих заместители различной природы, вопрос о том, какая из конформаций является

предпочтительной, не решается столь просто без соответствующих вычислений.

Многовариантное задание

1. Постройте модель молекулы соединения согласно вашему варианту (табл. 1).
2. Вычислите параметры построенной модели (Single Point) в силовом поле ММ+. Расчётные значения потенциальной энергии E , дипольного момента молекулы и RMS-градиента внесите в таблицу 2.
3. Проведите оптимизацию модели и укажите соответствующие результаты в таблице. Сравните полученные нормы градиента и сделайте вывод.
4. Выполните конформационный анализ модели по вращению одинарной связи между средними атомами, входящими в цепочку C–C–C–C. Занесите в таблицу величину угла (или двух углов), соответствующего оптимальной конформации.

Таблица 1 – Варианты заданий.

Вариант	Соединение
1	2-бутен
2	бутанол
3	бутан-1-амин
4	гексан
5	пропан-1-амин
6	3-метил-2-бутанол
7	бутан-1-амин
8	2-метил-бутен-2
9	2,3-диметил-бутен-2
10	2,3-диметил-2-пентен
11	2,3-диметил-бутен-2
12	1,3-пентадиен
13	бутанол
14	3-метил-2-бутанол

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).
Отчёт должен содержать: наименование и цель работы, рисунок модели

соединения (согласно варианта) с подписью, таблицу 2 и график (формат Jpeg) зависимости потенциальной энергии от угла вращения.

Таблица 2 – Параметры молекулярной модели

Исходная модель			Оптимизированная модель			, град
$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	, D	$\text{grad}, \frac{\text{ккал}}{A \text{ моль}}$	$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	, D	$\text{grad}, \frac{\text{ккал}}{A \text{ моль}}$	

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Дайте определение молекулярной механики. Её границы применимости. Какие характеристики молекулы позволяет рассчитывать молекулярная механика?
2. Какова суть процесса называемого геометрической оптимизацией структуры молекулярной модели? Перечислите методы, используемые для поиска локального минимума потенциальной энергии системы.
3. Приведите выражение потенциала Леннарда-Джонса и его характерный вид на графике. Укажите основные параметры.
4. Что называют силовым полем? Приведите примеры.
5. Возможности, предоставляемые HyperChem в расчётах с помощью молекулярной механики.

Практическое занятие №3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Цель и содержание работы. Ознакомиться со средствами моделирования динамики молекул и их систем в среде HyperChem. Научиться задавать параметры динамического процесса и получать его результаты в удобном виде.

Теоретическое обоснование.

Для того чтобы описать динамику элементарного взаимодействия группы атомов молекулярной системы, необходимо, строго говоря, решать зависящее от времени уравнение Шредингера для различных начальных состояний микросистемы с последующим усреднением эволюции системы по начальному распределению этих микросостояний. Решение уравнения Шредингера, определяющего волновую функцию системы $\psi(x,t)$ в момент времени t по $\psi(x,0)$, представляет еще большие трудности, чем в стационарном случае. Некоторые результаты могут быть получены, когда переходы с одного уровня на другой вызываются слабыми воздействиями, так что эти воздействия можно рассматривать как возмущение.

Метод молекулярной динамики.

Этот метод состоит в численном решении уравнений классического движения – уравнений Ньютона ансамбля атомов, составляющих молекулярную систему

$$\frac{d^2 \underline{r}_i}{dt^2} = \frac{\underline{F}_i}{m_i}$$

где $\underline{r}_i$ - радиус-вектор i -го атома, $\underline{F}_i$ - суммарная сила, действующая на i -ый

атом со стороны остальных атомов, m_i - масса соответствующего атома.

Силы F_i считаются как антиградиент потенциальной энергии по координатам соответствующего атома:

$$F_i = - \frac{\partial E}{\partial r_i}$$

Скорости атомов представляют собой первые производные по времени от координат:

$$v_i = \frac{dr_i}{dt}$$

При численном интегрировании уравнений движения производные по времени заменяются конечными разностями. В тех случаях, когда градиент потенциальной энергии не вычисляется явно, при вычислении сил также используется конечно-разностная аппроксимация. Например, ограничиваясь для производных по времени от скорости и координат аппроксимацией конечными разностями первого порядка, получим следующую итерационную последовательность для вычисления скоростей и координат атомов

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t) \Delta t \quad (1)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t \quad (2)$$

Зная координаты и скорость каждого атома в начальный момент времени (начальные условия) по уравнениям (1), (2) можно вычислить координаты и скорости всех атомов в последующие моменты, т. е. получить траекторию движения молекулярной системы в фазовом пространстве. Данный одношаговый алгоритм является простейшим из возможных численных

решений дифференциальных уравнений. Существует большое количество более точных численных методов, однако далеко не все они пригодны для использования в молекулярной динамике. Поскольку в молекулярно-динамических экспериментах могут исследоваться системы, включающие тысячи и десятки тысяч уравнений, приходится ограничиваться наиболее простыми и более быстрыми алгоритмами численного интегрирования, а методы порядка выше третьего и многошаговые методы, несмотря на их высокую точность, практически не используются.

Метод броуновской динамики.

Как указывалось выше, для моделирования динамического поведения молекулярных систем в растворе методом молекулярной динамики решаются уравнения движения исследуемой системы совместно с молекулами растворителя. Даже при использовании периодических граничных условий необходимость решения уравнений движения в явном виде для большого числа молекул растворителя сильно замедляет вычислительный процесс. В результате для больших молекул растворенного вещества, например полимеров, не удастся за приемлемое время получить достаточно длинную молекулярно-динамическую траекторию, содержащую представительную выборку конформаций изучаемой макромолекулы. В методе броуновской динамики эта проблема разрешается тем способом, что вместо того, чтобы учитывать молекулы растворителя явно, их действие на изучаемую молекулярную систему заменяется действием эффективных сил трения, действующих на каждый ее атом и случайных сил. Случайные силы действуют с определенной частотой. В период времени между двумя последовательными случайными воздействиями выделенный атом движется под действием сил со стороны других атомов молекулы и силы трения. Эта сила напоминает броуновское движение частицы микроскопических размеров в вязкой жидкости. При наблюдении такой частицы в оптический микроскоп характер ее поведения напоминает последовательность случайных толчков, в период между которыми частица движется под

действием силы тяжести и силы трения со стороны жидкости. Отсюда происходит и название метода моделирования — броуновская динамика. Другое название метода — ланжевеновская динамика — происходит из названия математических уравнений, описывающих такое движение, уравнений Ланжевена.

При численном интегрировании уравнений Ланжевена в программе HyperChem используется алгоритм. Производные заменяются конечными разностями, и координаты и скорости атомов вычисляются по следующим итерационным формулам.

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + c_1 \Delta t \cdot v_i(t) + \frac{c_2 \Delta t^2}{2} \cdot \frac{F_i(t)}{m_i} + G_i$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + c_1 \Delta t \cdot \frac{F_i(t)}{m_i} + G_i$$

Метод Монте-Карло

В отличие от методов молекулярной и броуновской динамики метод Монте-Карло не является в строгом понимании динамическим методом. Он применяется для анализа статистических характеристик молекулярной системы. Если в методах молекулярной и броуновской динамики статистические характеристики вычисляются на основании эргодической гипотезы усреднения по времени динамической траектории молекулярной системы в фазовом пространстве, то в методе Монте-Карло статистические характеристики вычисляются путем усреднения по ансамблю. С этой целью вместо решения уравнения движения генерируется большое количество случайных конфигураций молекулярной системы, на основании которых и вычисляются средние характеристики. Любая термодинамическая характеристика молекулярной системы может быть вычислена как соответствующее среднее путем интегрирования по объему фазового пространства. Идея метода Монте-Карло состоит в том, чтобы вычисление

многомерных интегралов заменить вычислением средних значений. Суть метода легко понять на примере вычисления одномерного интеграла. Пусть необходимо вычислить одномерный интеграл:

$$\int_a^b f(x) dx$$

По теореме о среднем значении этот интеграл может быть представлен также через среднее значение функции $f(x)$ на интервале интегрирования:

$$\int_a^b f(x) dx = (b - a) \bar{f} \quad (4)$$

Поэтому если бы мы умели независимым образом вычислить среднее значение функции на интервале интегрирования, то по формуле (4) могли бы получать оценку интеграла. Для вычисления среднего в методе Монте-Карло используется метод генерации случайных чисел. На основании выборки $f(x)$ вычисляется среднее значение функции

$$\bar{f} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i)$$

С использованием этого среднего получается формула для оценки интеграла

$$I \approx \frac{b - a}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i)$$

Выбор метода расчета энергии при молекулярно-динамическом моделировании в среде HyperChem осуществляется так же, как и при решении других задач компьютерной химии, в пункте меню Setup выбором и заданием требуемых опций в одном из пунктов Molecular Mechanics (Молекулярная механика), Semi-empirical (Полуэмпирические), Ab Initio (Не эмпирические).

Запуск программы молекулярно-динамического моделирования и настройка необходимых опций производится с использованием пункта

Molecular Dynamics пункта меню Compute. При этом открывается форма Molecular Dynamics Options (рис. 1), в полях которой устанавливаются соответствующие настройки.

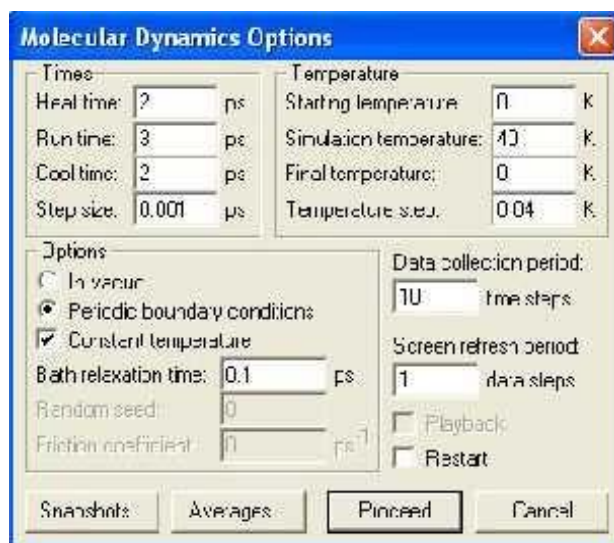


Рисунок 1 – окно Molecular Dynamics Options

Весь процесс моделирования может разбиваться на три стадии:

- 1) нагревание (Heating), в процессе которого путем периодической перенормировки скоростей температура системы поднимается от начальной (Starting temperature) до заданной Simulation temperature);
- 2) выдержка (Running), в процессе которой при постоянном значении заданной температуры производится интегрирование заданного времени;
- 3) охлаждение (Cooling) от заданной до конечной температуры (Final temperature).

В группе Times расположены поля для задания времени нагревания (Heat time), времени выдержки при постоянной температуре (Run time), времени охлаждения (Cool time) и величины шага интегрирования (Step size). По умолчанию в полях Heat time и Cool time установлены значения 0. При этом в группе полей Temperature доступным является только одно поле Simulation temperature, в котором устанавливается значение постоянной температуры интегрирования. В этом случае процесс осуществляется в одну стадию и представляет собой выдержку при заданной температуре

интегрирования. Если установить отличное от нуля значение в поле Heat time, то доступными становятся также поле для установки начальной температуры (Starting temperature) и поле для задания шага изменения температуры (Temperature step). В этом случае интегрирование будет включать две стадии: нагревание и выдержку при постоянной температуре. Если установить отличным от нуля также и значение в поле Cool time, то доступным становится и поле Final temperature, в котором следует установить температуру, до которой следует охлаждать систему после выдержки при постоянной заданной температуре т. е. в этом случае процесс будет включать все три стадии изменения температуры, а общее время счета будет равно сумме времени нагревания, времени выдержки и времени охлаждения.

Группа Options содержит радиокнопки для выбора типа граничных условий, галочку Constant temperature и поле Bath relaxation time для выбора условий изменения температуры. Поля Random seed для установки начальных значений датчика случайных чисел и Friction coefficient в молекулярной динамике не используются и поэтому всегда не доступны.

По умолчанию включенной является только радиокнопка In vacuo, что соответствует моделированию молекулярной системы в вакууме. Кнопка Periodic boundary conditions становится доступной, только если в пункте меню Setup установить параметры ячейки периодичности. В этом случае у пользователя появляется выбор: моделировать поведение системы в вакууме или в водном растворе с периодическими граничными условиями.

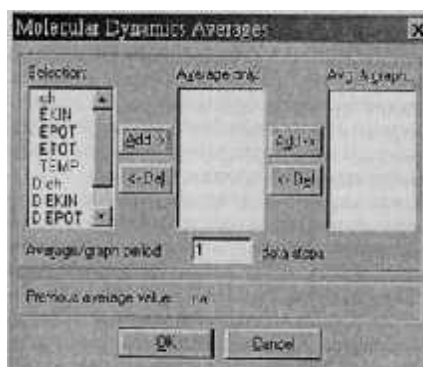


Рисунок 2 – Вид формы Molecular Dynamics Averages

Одной из целей данного моделирования является получение числовых значений Температуры и Энергии. Для этого необходимо открыть окно Molecular Dynamics Averages нажатием кнопки Averages...(рис. 2) Отмечаем подлежащие регистрации параметры: EKIN, EPOT, ETOT, TEMP (кинетическая, потенциальная, полная энергии и температура соответственно) и добавляем их в окно Averages only. Для того чтобы в процессе вычислений анализировать также изменение геометрических характеристик модели (расстояний между wybranными атомами, валентных и двугранных углов), необходимо предварительно создать для них именованные выделения (Name Selection). Для этого необходимо выделить при помощи мыши нужную группу атомов и в пункте меню Select выбрать пункт Name Selection. В открывшейся форме (рис. 3) в поле Other (Иные) следует ввести имя для созданного выделения, например ch (расстояние между атомами углерода и водорода). После этого данное расстояние будет доступно при выводе результатов молекулярно-динамического моделирования.

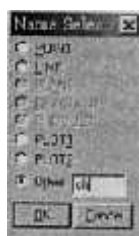


Рисунок 3 – Форма для сохранения именованных выделений

Для получения результатов моделирования нужно задать файл сохранения табличных данных. Для этого в пункте меню File выбираем Start Log и указываем имя и адрес сохраняемого файла данных.

После выбора параметров молекулярного моделирования нажимаем Proceed в окне Molecular Dynamics Options. По завершении процесса закройте файл данных (в меню File выбираем Stop Log) и открываем папку, в которую сохраняли данный файл. В ней должны появиться 2 файла. Открываем тот из них, который определяется как приложение Microsoft Excel. Данные

сохраняются программой HyperChem в неудобном для работы виде: значения time, EKIN, EPOT, ETOT, TEMP содержатся в одной ячейке, тогда как для построения, к примеру, графика, нужно разделить их по разным ячейкам. Для этого в Microsoft Excel выделяем ячейки со значениями и выполняем следующие действия. Открываем Мастер текстов (Данные→Текст по столбцам) и выбираем: формат данных – с разделителями, символ-разделитель – запятая, формат данных столбца – общий. Теперь с данными можно работать дальше. Можно построить графики зависимостей различных параметров от времени, на которых наглядно видны все изменения, происходящие с системой за время динамического моделирования.

Методика и порядок выполнения работы

Многовариантное задание

1. Постройте оптимизированную (ММ+) модель молекулы краун-эфира – «хозяина» в соответствии с данными вашего варианта (табл. 1). Далее поместите ион – «гостя» рядом с плоскостью молекулы (располагать ион в центре молекулы нельзя!), но как можно ближе к её центральной оси симметрии и повторно проведите геометрическую оптимизацию.
2. Создайте именованное выделение – расстояние между ионом и одним из атомов кислорода в молекуле краун-эфира (Me-O).
3. Откройте Log-файл и проведите молекулярно-динамическое моделирование комплекса при температуре 40 К. Задайте параметры температурного режима следующие: Heat time - 0; Run time - 4; Cool time - 0; Step size - 0.01 ps; Simulation temperature – 40 К (другие параметры – по умолчанию). В качестве функций отклика, открыв вкладку Averages..., выберите среднюю кинетическую энергию D EKIN и расстояние Me-O. По окончании закройте Log-файл.
4. В Log-файле формата Microsoft Excel преобразуйте числовой массив по столбцам и затем скопируйте его в отдельный документ с результатами расчётов. После данной процедуры оба Log-файла (формата Microsoft Excel и txt) можно удалить.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1				00 K			00 K			00 K			100 K			100 K
2	Time, s	Mg-O, Å	D CKN, kcal/mol			Mg-O, Å	D CKN, kcal/mol		Mg-O, Å	D CKN, kcal/mol		Mg-O, Å	D CKN, kcal/mol		Mg-O, Å	D CKN, kcal/mol

6. Обобщите полученные результаты, построив два графика временных зависимостей параметров DEKIN и Me-O (на одном покажите зависимости DEKIN для разной температуры, а на другом – зависимости Me-O). Определите интервал температуры, при достижении которого происходит диссоциация супрамолекулярного соединения.

№ ва- рианта	Молекула «хозяина»	Ион – «гость»	№ ва- рианта	Молекула «хозяина»	Ион – «гость»
1	Дибензо-18-краун-6	Ca^{2+}	5	Дибензо-18-краун-6	Zn^{2+}
2	21-краун-7	Cd^{2+}	6	21-краун-7	Ag^+
3	18-краун-6	K^+	7	18-краун-6	Cu^{2+}
4	15-краун-5	Na^+	8	15-краун-5	Mg^{2+}

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).
Отчёт должен содержать: наименование и цель работы, ФИО студента, рисунок модели комплекса, графики временных зависимостей параметров DEKIN и Me-O и вывод. Отдельно приложите файл с расчётными данными Microsoft Excel.

2. Каковы основные отличия метода броуновской динамики и метода Монте-Карло от молекулярной динамики.

Практическое занятие №4

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ НАНОТРУБКИ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Цель и содержание работы. Ознакомиться с описанием структуры нанотрубок. Освоить методику построения моделей высокосимметричных углеродных и бор-азотных нанотрубок заданной структуры в среде HyperChem и расчёта их параметров.

Теоретическое обоснование

Нанотрубки из углерода или атомов других элементов могут иметь различную атомную структуру, причем трубки разной структуры имеют разные свойства. Существуют две возможные высокосимметричные структуры нанотрубок, известные как «зигзагные» и «кресельные» (рис. 1).

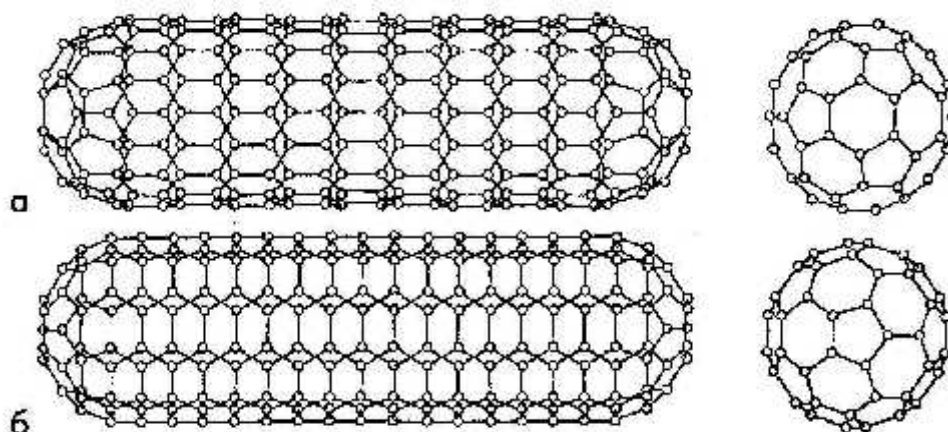


Рисунок 1 – Модели высокосимметричных нанотрубок типа «зигзаг» (а) и «кресло» (б).

Практически большая часть нанотрубок не обладает столь симметричной формой, а имеют структуру в которой гексагоны закручиваются по спирали вокруг оси трубы (рис. 2). Эти структуры

известны под названием хиральные, т.к. они могут существовать в двух

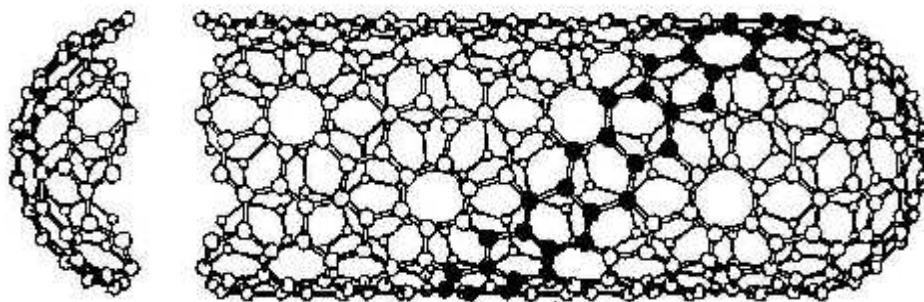


Рисунок 2 – Модель нанотрубки хиральной (несимметричной) структуры.

Разные структуры трубок можно разъяснить, рассматривая мысленные способы сворачивания графитового листа в цилиндр.

Сопоставим исходному графитовому листу плоскую прямоугольную систему координат (рис. 3) в ортонормированном базисе n и m (числа n и m называются индексами хиральности). Структура описывается с помощью вектора C , соединяющего начало координат и точку с индексами $(n;m)$, причём вследствие диагональной симметрии структуры рассматриваются только точки для которых $n \geq m$:

$$C \text{ на } m a_2 \quad (1)$$

Цилиндр получается при сворачивании графитового листа таким образом, чтобы начальная и конечная точки вектора C совмещались.

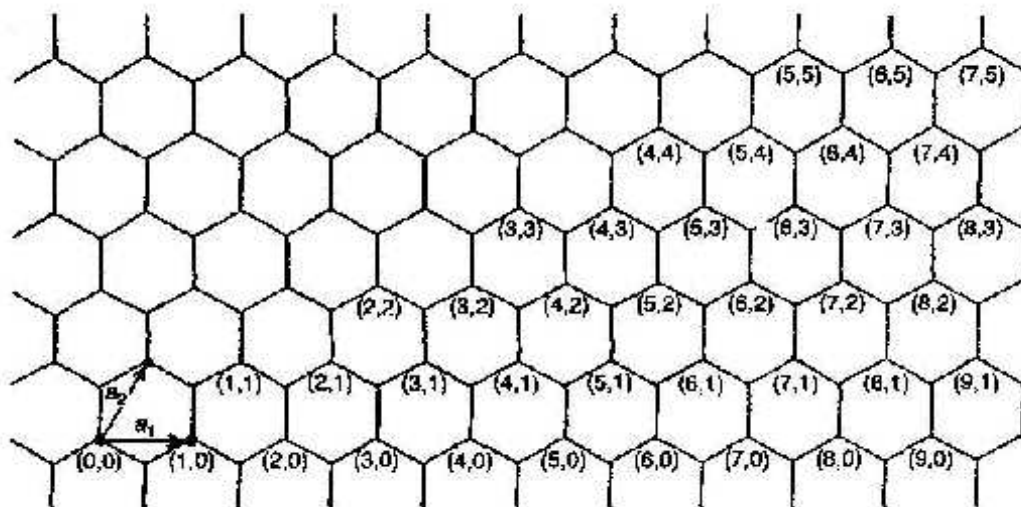


Рисунок 3 – Графитовый слой с атомами углерода, обозначенными в

непрямоугольной системе координат с ортами a_1 и a_2 .

Таким образом, высокосимметричные нанотрубки получаются либо при $m = 0$ – «зигзажные», либо при $n = m$ – «кресельные». Например, на рис. 1а изображена «зигзажная» трубка со структурой (9;0), а на рис. 1б – «кресельная» со структурой (5;5).

Основными параметрами, характеризующими геометрическую структуру нанотрубки являются диаметр d и угол сворачивания θ (хиральный угол) – угол отклонения вектора C от горизонтальной оси (рис. 4). Оба параметра однозначным образом связаны с вектором C , т.е. индексами хиральности. Поскольку $|a_1| = |a_2| = 0,246 \text{ нм}$, то длина C в нанометрах равна $0,246\sqrt{n^2 + m^2}$, а диаметр и хиральный угол соответственно равны:

$$d = \frac{0,246}{\sqrt{n^2 + m^2}} \quad (2)$$

$$\text{arctg} \frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} \quad (3)$$

Используя (3) легко определить, что θ «зигзажной» трубки равен 0, а «кресельной» – 30°.

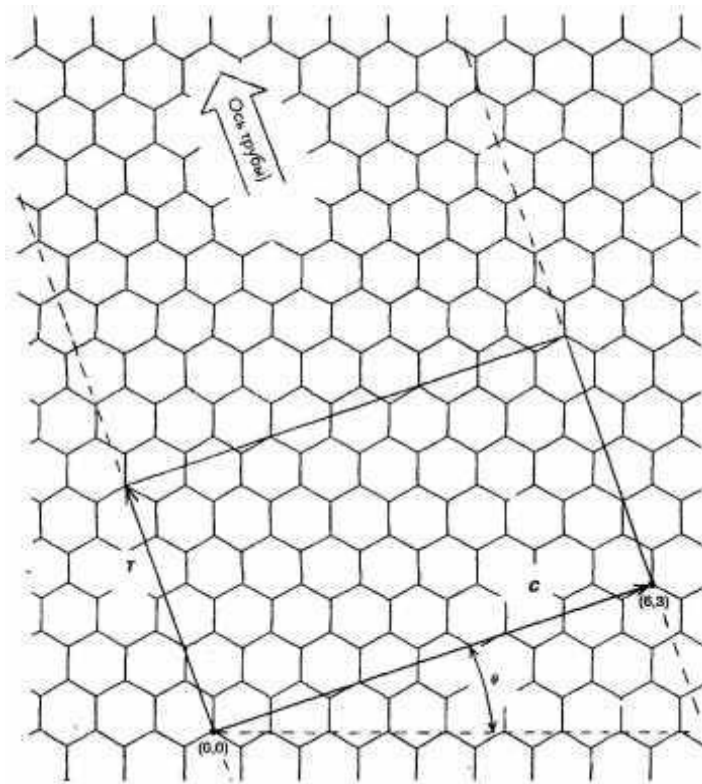


Рисунок 4 – Конструкция элементарной ячейки для трубки (6;3).

Нанотрубка является одномерным кристаллом, элементарная ячейка которого представляет собой цилиндр. Иллюстрация разворота элементарной ячейки трубки (6;3) представлена на рис. 4. Отсюда видно, что трансляционный вектор T соответствует длине элементарной ячейки. Из-за особенности гексагональной структуры величина T и количество атомов в элементарной ячейке N связаны с вектором C . Если $n \neq m \neq 3kd$, где k – некоторое целое число, то

$$|T| = \frac{\sqrt{3}|C|}{d} \quad (4)$$

$$N = \frac{2n^2 - nm + m^2}{d} \quad (5)$$

Если же $n \neq m \neq 3kd$, то

$$|T| = \frac{\sqrt{3}|C|}{3d} \quad (6)$$

$$N = \frac{2n^2 - nm + m^2}{3d} \quad (7)$$

Нанотрубки должны быть закрыты с торцов. По существу, трубка является цилиндром, каждый конец которого закрыт половинкой фуллереноподобной структуры. Так, трубки представленные на рис. 1 закрываются полусферами, полученными путём рассечения структуры фуллерена C_{60} двумя различными способами.

Как и фуллерены, все замкнутые нанотрубки должны удовлетворять правилу Эйлера. Согласно этому правилу гексагональная решётка любого размера и формы может образовать замкнутую структуру путём включения в неё ровно 12 пентагонов. Причём количество возможных вариантов «шапок» увеличивается с увеличением диаметра трубки. В реальности наблюдаются не только пятиугольные циклы, но и 4-х, 6-ти, 7-ми угольные и т.д. Исключение составляют треугольные циклы, поскольку валентный угол 60° не существует. Кроме того, не каждую трубку можно закрыть используя только пентагоны. Поэтому для построения «шапок» применяются

комбинации пентагонов и циклов с другим количеством членов.

Методика и порядок выполнения работы

Пример

Рассмотрим методику построения моделей углеродных нанотрубок на примере структур (5;5) и (8;0). Процесс построения можно разбить на четыре тапа.

На **первом этапе** строиться начальный фрагмент¹ графитовой сетки, сворачивание которого даёт трубку заданной структуры (рис 5). Важно отрисовывать данные фрагменты так, чтобы они располагались в окне вертикально. Оптимизация структур проводится методом молекулярной механики (силовом поле ММ+).

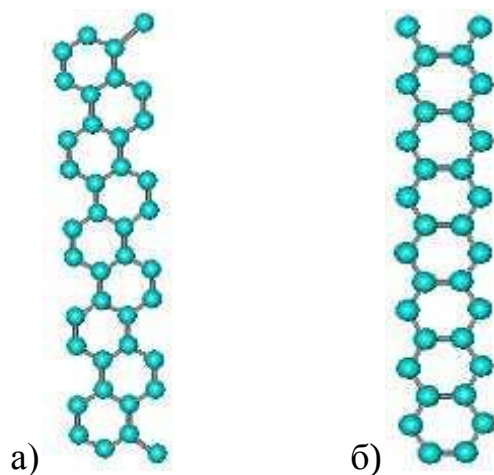


Рисунок 5 – Начальный фрагмент графитовой сетки для трубки (5;5) - (а) и трубки (8;0) - (б).

На **втором этапе** осуществляется построение сетки таких размеров, которые бы соответствовали заданному количеству атомов. Для этого необходимо транслировать начальный фрагмент n -ое количество раз; n определяется по формуле

$$n = \frac{N}{N_{\phi}}, \quad (8)$$

где N – общее количество атомов в графитовой сетке (исходные данные для вашего варианта), N_{ϕ} – количество атомов в начальном фрагменте

¹ Начальный фрагмент и элементарная ячейка УНТ в данном случае не одно и то же.

(практически определяется на предыдущем этапе). Например, для трубки (5;5), при $N = 240$ и $N_{\phi} = 40$ атомов получаем количество трансляций равное шести, а для трубки (8;0) при $N = 224$ и $N_{\phi} = 32$ атома – семи.

Дальнейшие действия заключаются в следующем: выберите начальный фрагмент, для чего в пункте Select выберите опцию Select All, затем в пункте Edit опцию Copy (ctrl+C) и Paste (ctrl+V), редактор вставит скопированный объект. Повторите операцию вставки (n-1) количество раз (рис. 6).

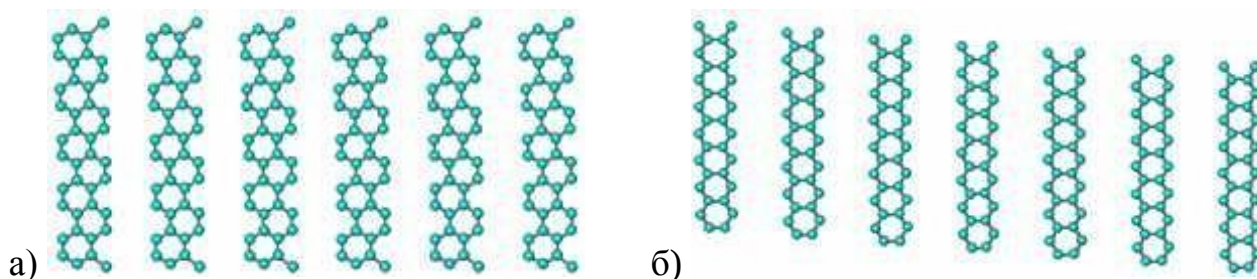


Рисунок 6 – Трансляция n раз начальных фрагментов для трубки (5;5) - (а) и для трубки (8;0) - (б).

Далее соедините фрагменты связями и проведите геометрическую оптимизацию структуры как проиллюстрировано на рисунке 7. Необходимо убедиться, что количество атомов отображённое в статусной строке соответствует заданному N.

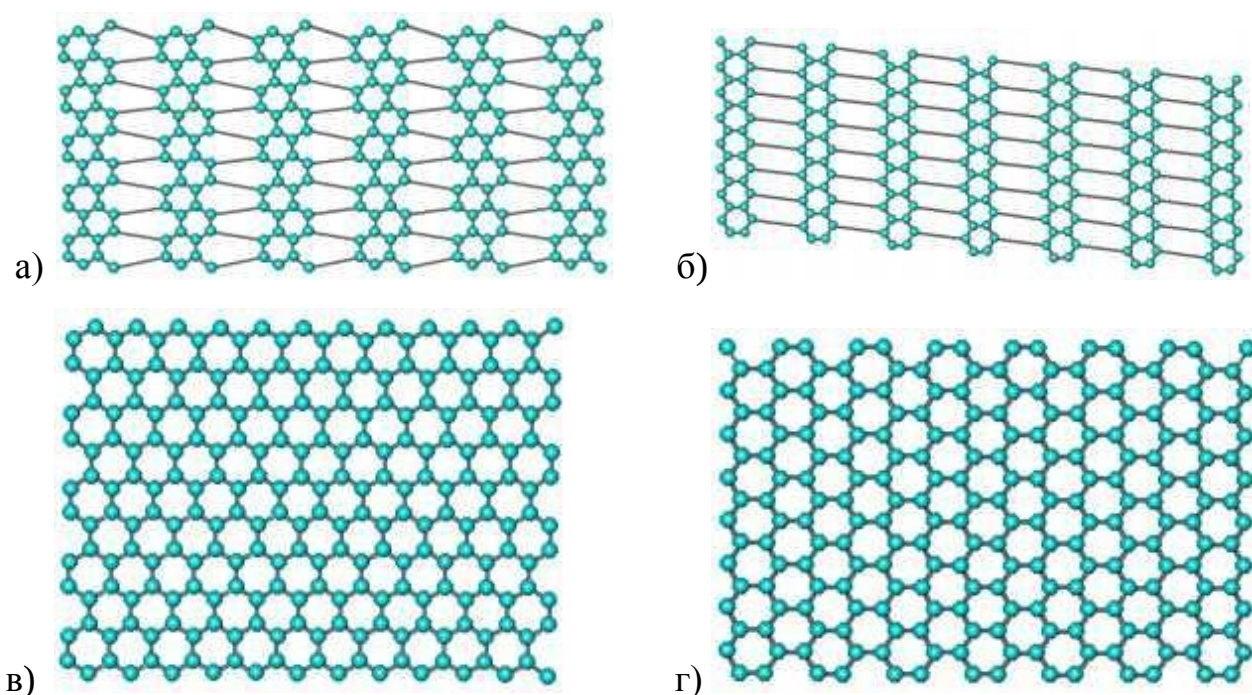
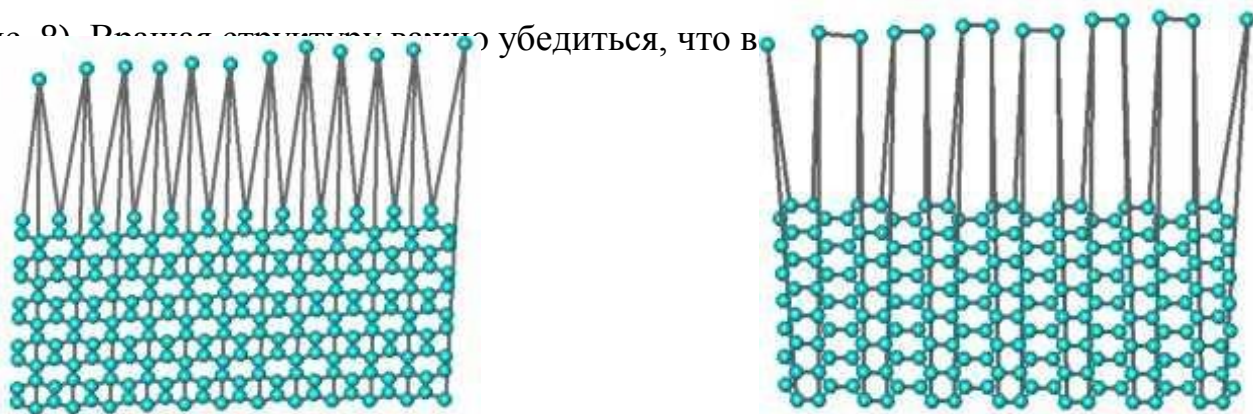


Рисунок 7 – Графитовые сетки до оптимизации (5;5) - (а); (8;0) - (б) и после оптимизации соответственно – (в) и (г).

На **третьем этапе** сетки сворачиваются. Для этого необходимо сначала удалить верхний ряд атомов и затем расположить сетку близко к горизонтальному положению (плоскость сетки перпендикулярна плоскости экрана) так, чтобы край сетки, где были удалены атомы оказался в дальней перспективе. Далее надо достроить удалённые атомы в вертикальной плоскости и связать их с атомами расположенными в ближнем ряду сетки (рис. 8). Таким образом можно убедиться, что в

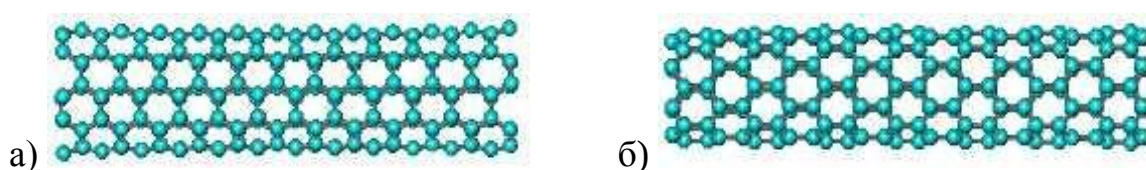


а)

б)

Рисунок 8 – Преобразования при сворачивании сетки трубки (5;5) - (а) и (8;0) - (б).

После оптимизации структуры получим цилиндр (рис. 9), возможно, несколько сплюснутый.



а)

б)

Рисунок 9 – Модель трубки (5;5) - (а) и (8;0) - (б) без концевых «шапочек».

На **четвёртом этапе** трубки закрываются с обеих сторон «шапочками». В общем случае необходимо руководствоваться следующим правилом: полное топологическое сворачивание графа, построенного из шестигранников, происходит при включении в его структуру 12 пятигранников. Это правило является следствием теоремы Эйлера.

Для нашего случая это означает, что вне зависимости от структуры трубки, каждая «шапочка» должна содержать 6 пентагональных кольца. При

этом методика построения в каждом конкретном случае будет отличной. Важно лишь располагать пентагоны симметрично относительно оси трубки. Приведём в качестве примера, порядок построения шапочек для рассматриваемых структур.

Построение «шапочки» для трубки (5;5). Для этого по краю одного конца трубки достраиваются 5 пентагональных колец (иное количество пентагонов расположить симметрично оси невозможно) и проводится оптимизация модели. Поверхность трубки при этом немного свернётся внутрь (рис. 10).

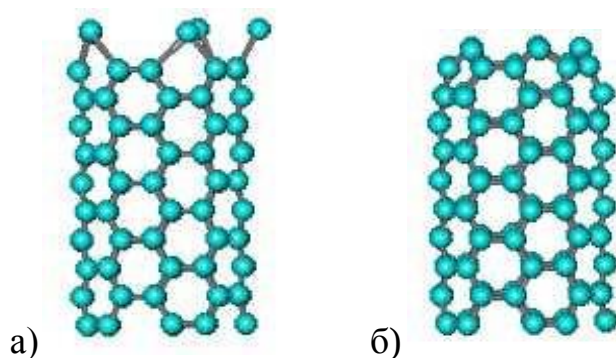


Рисунок 10 – Встраивание пентагонов для модели трубки (5;5) до оптимизации (а) и после (б).

Далее острые углы связываются шестым пентагоном и структура оптимизируется. Аналогичные операции проводятся и с другим концом. В результате модель (5;5) будет иметь вид, изображённый на рисунке 11.

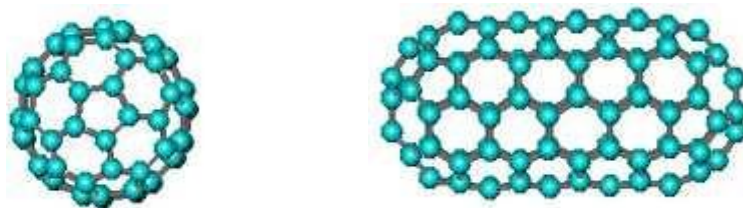


Рисунок 11 – Завершённая модель углеродной нанотрубки (5;5).

Построение «шапочки» для трубки (8;0). Для закрытия трубки (8;0) достраиваются 4 пентагональных кольца (рис 12а). Здесь ситуация аналогична: симметрично и равномерно мы можем расположить только 4 пентагональных кольца. Затем верхние атомы пентагонов связываются так, чтобы между ними получились гексагоны и структура оптимизируется (рис.

126).

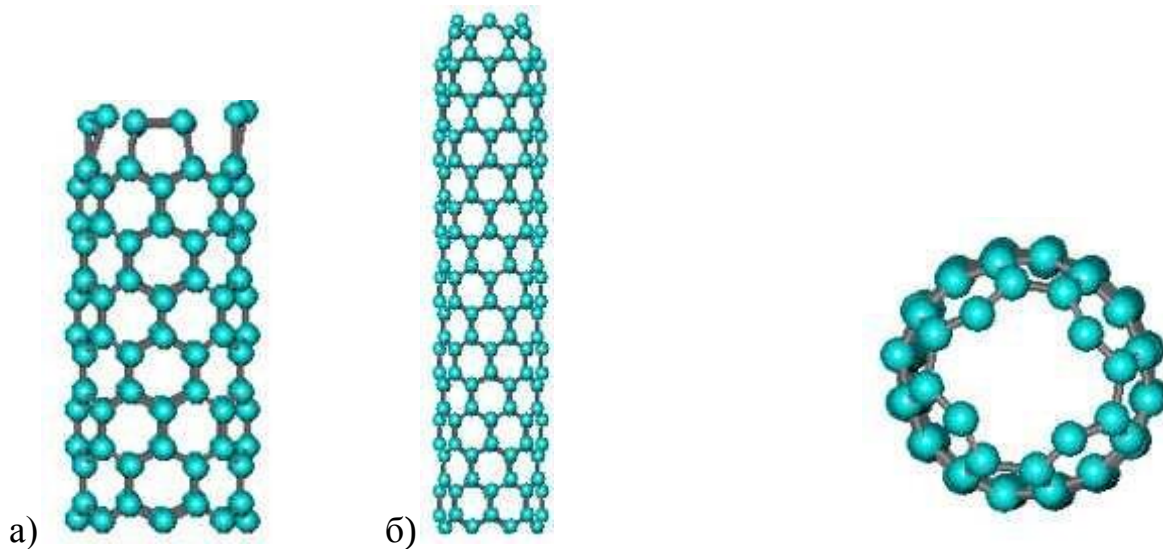


Рисунок 12 - Встраивание пентагонов для модели (8;0) - (а) и гексагонов (б).

Далее трубка окончательно закрывается построением в центре «шапки» пятого и шестого пентагона, острые вершины которых соединяются отдельной связью (рис. 13). Аналогично строится «шапочка» и на другом конце.

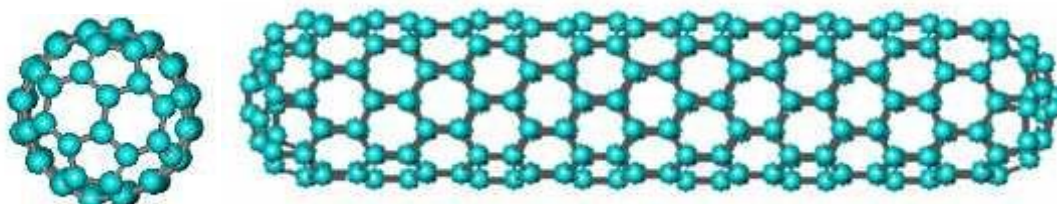


Рисунок 13 – Завершенная модель углеродной нанотрубки (8;0).

Многовариантное задание

1. В соответствии с вариантом (табл. 1) постройте модель углеродной или бор-азотной нанотрубки заданной структуры, содержащей N атомов (без учёта атомов «шапочек»).

2. Определите для построенной модели: полное количество атомов $N_{полн.}$, длину l , диаметр градиента.

$d_{мод.}$, значение потенциальной энергии E и RMS-3.

Теоретически рассчитайте диаметр d , длины векторов

S и T , а также количество атомов в элементарной ячейке $N_{эл. яч.}$.

Результаты укажите в таблице 2.

Таблица 1 – Варианты заданий

Вариант	Состав	Структура	N
1	C	(4;4)	256
2	BN	(6;0)	240
3	BN	(5;0)	220
4	BN	(5;5)	280
5	C	(6;6)	240
6	BN	(4;4)	256
7	BN	(6;6)	240
8	C	(9;0)	216
9	BN	(8;0)	224
10	C	(8;8)	256
11	C	(6;0)	240
12	C	(10;0)	200
13	C	(5;0)	220
14	BN	(8;8)	256

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).
Отчёт должен содержать: наименование и цель работы, рисунок модели нанотрубки (полный вид трубки и отдельно вид «шапочки»), таблицу 2.

Таблица 2 – Параметры модели нанотрубки.

Состав и структура нанотрубки	Количество атомов		Длина модели l , нм	Диаметр, нм		Длина вектора, нм		E , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	grad , $\frac{\text{ккал}}{\text{А моль}}$
	$N_{\text{полн.}}$	$N_{\text{эл. яч.}}$		$d_{\text{мод.}}$	d	C	T		

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Описание структуры нанотрубок. Что такое индексы хиральности? Приведите формулы для диаметра трубки и хирального угла.
2. Симметричные и несимметричные типы трубок. Каковы значения индексов хиральности и хирального угла для симметричных трубок?
3. Элементарная ячейка трубки. Приведите формулы для длины трансляционного вектора и количества атомов в элементарной ячейке.

Практическое занятие №5

РАСЧЁТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМИ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Цель и содержание работы. Приобрести общие представления о полуэмпирических методах квантовой химии. Выработать практические навыки по расчёту электронной структуры молекулярных моделей данными методами в среде HyperChem.

Теоретическое обоснование

В основе квантовохимических вычислительных методов многоатомных систем лежит метод Хартри-Фока и приближение линейной комбинации атомных орбиталей для расчёта молекулярных орбиталей (МО ЛКАО). В программе HyperChem данными методами можно не только проводить оптимизацию структуры, но и рассчитать полную энергию системы, кинетическую энергию электронов, энергию электрон-электронного и электрон-ядерного взаимодействия, энергию ядерного отталкивания, оценить теплоту образования, заряд атомов, дипольный момент, а также моделировать ИК и УФ спектры соединений.

Методы квантовой химии делятся на неэмпирические и полуэмпирические. Неэмпирические методы заключаются в вычислении всех интегралов, входящих в систему уравнений Хартри-Фока, а именно интегралов перекрывания, кинетической энергии, электрон-ядерного притяжения и электрон-электронного отталкивания. Их практическое применение ограничено малым количеством атомов расчётной системы – в пределах нескольких десятков (при использовании суперкомпьютеров).

Под названием полуэмпирических методов объединяется достаточно большое количество различных приближенных квантово-химических методов, отличающихся идеями и областями применимости к различным

классам химических соединений. Поскольку при использовании неэмпирических методов основные затраты машинного времени уходят на вычисление интегралов межэлектродного взаимодействия, общим для всех полуэмпирических методов является то, что в них тем или иным способом делаются попытки уменьшить вычислительные трудности, связанные с расчетами этих интегралов. Здесь можно выделить два подхода. Первый метод получил название PRDDO (Partial Retention Diatomic Differential Overlap – частичное сохранение двухтомного дифференциального перекрывания). По своей точности он лишь немного уступает неэмпирике. Другой подход, на котором и основано большинство полуэмпирических методов, заключается в замене большей части интегралов различными приближёнными выражениями, включающими параметры, взятые из экспериментальных данных. Общим для всех полуэмпирических методов является то, что в них при расчете учитываются только валентные электроны и атомные орбитали валентных оболочек. Влияние невалентных (остовных) электронов неявно учитывается в параметрах. Таким образом, для атомов H и He базисный набор включает всего одну 1s атомную орбиталь. Для атомов от Li до Ne два электрона внутренней оболочки объединяются с ядрами и базисный набор состоит из четырех орбиталей. 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z. Это означает, например, что углерод будет иметь, заряд ядра, равный $6 - 2 = 4$, а не 6. Для атомов от Na до Al 10 внутренних электронов объединяются с ядрами, а базисный набор состоит из четырех атомных орбиталей: 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z. Для атомов от Si до Cl в базисный набор включаются дополнительно d-орбитали, так как он состоит уже из 9 атомных орбиталей: 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_z, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{xy}, 3d_{x²-y²}.

В силу того, что вычисление параметров (параметризация) в разных методах производится на основе различных физических и химических свойств соединений, точность предсказания конкретного свойства молекул оказывается различной в зависимости от выбранного метода.

Расширенный метод Хюккеля (PMX).

Исторически метод, предложенный Эрихом Хюккелем в 1931 г., являлся первым полуэмпирическим методом. В настоящее время он используется лишь для качественного объяснения свойств главным образом π -сопряженных молекул. Для количественных расчетов используется вариант данного метода, получивший название расширенного метода Хюккеля (Extended Hückel Theory — ЕНТ). Он является простейшим, наиболее быстрым и вместе с тем наименее точным полуэмпирическим квантово-химическим методом. Его использование ограничивается в основном анализом структуры молекулярных орбиталей – определением их формы и последовательности.

В программе HyperChem расчет при помощи расширенного метода Хюккеля осуществляется при выборе опции Extended Huckel в форме Semi-empirical Method пункта Semi-empirical пункта меню Setup (рис.1).

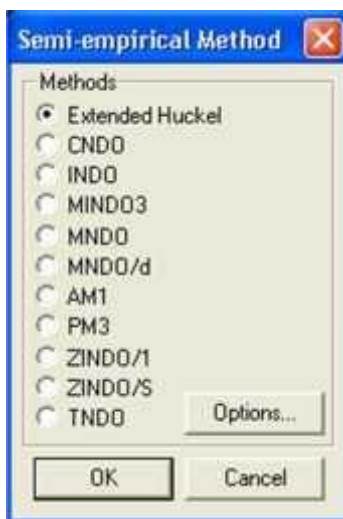


Рисунок 1 – Форма для выбора полуэмпирического метода в программе HyperChem.

После выполнения расчета, в пункте меню Compute становятся доступными пункты Properties, Plot Molecular Graphs и Orbitals, с помощью которых можно соответственно просмотреть вычисленные значения энергии и дипольного момента молекулы, построить графические изображения распределения заряда и просмотреть вид молекулярных орбиталей. Опция оптимизации геометрии остается недоступной по причине приближенности метода.

Метод пренебрежения дифференциальным перекрыванием

Низкая точность расширенного метода Хюккеля обусловлена тем, что в нем производится пренебрежение всеми электрон-электронными взаимодействиями. Существенно лучшую точность обеспечивают полуэмпирические методы, с которых отбрасываются не все, а только некоторые из двухэлектронных взаимодействий. Эта группа методов получила название методов пренебрежения дифференциальным перекрыванием или методов NDO (Neglect of Differential Overlap).

Метод полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (Complete Neglecting of Differential Overlap, **CNDO**), являющийся одним из наиболее старых методов NDO, был разработан группой Попла в 1965 г. Это наиболее простой и как считается, наименее точный из всех методов данной группы. В нем приближение нулевого дифференциального перекрывания принимается для всех пар атомных орбиталей, в том числе и для принадлежащих одному атому.

Существует несколько параметризаций метода CNDO, из которых наиболее распространенной является CNDO/2. Областью, где данный метод дает наиболее надежные результаты, является расчет электронного распределения и связанных с ним свойств, например дипольных моментов. Достаточно точным является описание при помощи данного метода реакций, в которых движущей силой являются главным образом электростатические взаимодействия, а не ковалентное связывание. В частности, достаточно хорошо воспроизводятся системы с водородной связью и реакции протонирования гетероатомных соединений, где ход реакции определяется видом электростатического потенциала. Недостаток метода CNDO – пренебрежение в кулоновском отталкивании электронов с параллельными и антипараллельными спинами. Особенно это проявляется для электронов одного атома, поскольку одноэлектронные интегралы в данном случае полагаются равными нулю. В результате метод CNDO даже не воспроизводит правило Гунда, согласно которому два электрона на различных орбиталях

одного атома отталкиваются слабее в случае параллельности их спинов. Для молекулярных систем с большой обменной энергией: триплетных состояний, свободных радикалов, сопряженных систем, метод CNDO работает неудовлетворительно.

Метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (Intermediate Neglecting of Differential Overlap, **INDO**) в значительной мере устраняет недостатки метода CNDO за счёт сохранения только одноцентровых обменных интегралов.

Преимущества метода INDO перед методом CNDO проявляются при расчете электронной структуры молекул с открытыми оболочками ($S \neq 0$). Для замкнутых оболочек результаты расчета методом CNDO более предпочтительны и требуют меньших затрат машинного времени. Недостатком обоих методов является плохая воспроизводимость теплот атомизации и орбитальных энергий. Поэтому они не применимы для построения поверхности потенциальной энергии и изучения механизмов реакций.

М. Дьюар с сотрудниками модифицировал метод INDO, введя эмпирическую оценку некоторых кулоновских, а также остовых интегралов с тем, чтобы получить правильные значения теплот образования и геометрии молекул. Этот метод был назван **MINDO** (Modified INDO). Наиболее распространённой его модификацией является MINDO/3. Метод достаточно хорошо воспроизводит кривизну поверхности потенциальной энергии в области минимумов, что позволяет с удовлетворительной точностью рассчитать силовые постоянные и частоты нормальных колебаний молекул. Тем не менее, данный метод обладает определенным недостатком, сужающим область его применения. В частности он даёт завышенные приблизительно на 6-8 градусов значения валентных углов, сильно переоценивает стабильность малых циклов и устойчивость трёхцентровых двухэлектронных связей, плохо работает при описании систем с водородной связью.

Другой известной модификацией метода INDO является метод **ZINDO/1**, разработанный Зернером. Этот метод может быть использован для

описания геометрии соединений, включающих атомы переходных металлов. Его параметризация ZINDO/S специально предназначена для расчёта электронных спектров.

Помимо различий в вычислительных алгоритмах, особенностью модифицированных методов INDO является то, что параметризация их производилась не из условия совпадения с неэмпирическим расчётом (как в методе CNDO), а из наилучшего описания экспериментальных данных (геометрии молекул, теплот образования и др.). При таком подходе в процессе параметризации учитываются не только несовершенства вычислительного алгоритма, но также и самого по себе метода Хартри-Фока. Поэтому на тех классах соединений, на которых производилась параметризация метода, например углеводородах, полуэмпирический расчет может дать даже лучшее согласие с экспериментом, чем неэмпирический. С другой стороны для соединений, не использовавшихся при параметризации, например, включающих несколько взаимосвязанных электроотрицательных атомов, таких как O_3FCl , полуэмпирический метод может дать не только неверное значение, но даже и неправильный знак теплоты образования соединения.

Метод **MNDO** (Modified Neglecting Diatomic Overlap), разработанный также как и методы группы MINDO группой Дьюара, основан на более строгом приближении, в котором участвуют интегралы межэлектронного отталкивания, включающие одноцентровые перекрывания. Интегралы между любыми орбиталями на атомах А и В рассчитываются для соответствующих волновых функций, а не аппроксимируются интегралами s-орбиталей. В результате сокращается общее число параметров, необходимых для оценки на основании экспериментальных данных. Вместе с тем методы данной группы требуют существенно ресурсов ЭВМ, и, соответственно большего времени расчёта по сравнению с MINDO. В 1985г. Дьюар с сотрудниками усовершенствовали данный метод, изменив функцию, описывающую отталкивание остовов, и добавив новые параметры. Этот вариант получил условное название **AM1**

(Austin Model 1) по названию Аустина, месторасположения группы Дьюара, в Техасском университете. Метод **PM3** предложенный Стюартом является параметризацией метода AM1, проведенной на выборке из большого количества соединений.

В настоящее время методы AM1 и PM3 считаются наиболее надёжными из всех полуэмпирических методов. Метод AM1 является наиболее проверенным.

Выбор полуэмпирического метода осуществляется в форме Semi-empirical Method пункта Semi-empirical пункта меню Setup (рис. 1). Настройка опций производится в форме Semi-empirical Options (рис.2), открывающейся нажатием на кнопку Options.

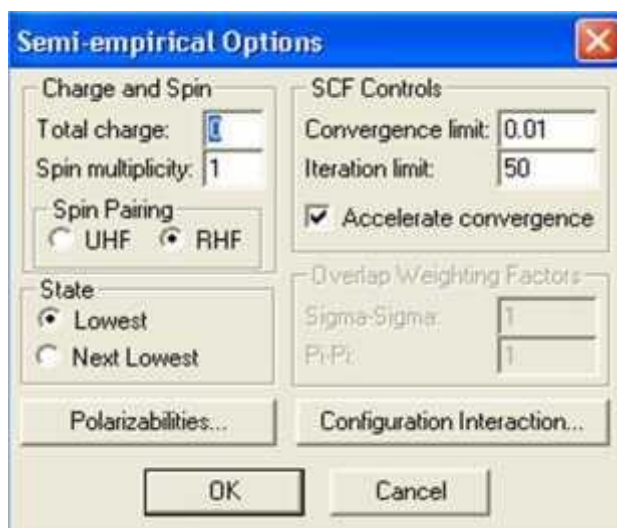


Рисунок 2 – Форма для настройки опций полуэмпирических методов расчёта программы HyperChem.

Группа радиокнопок State предназначена для выбора типа возбужденного состояния валентных электронов. Выбор Lowest (Нижний) ограничивает расчёт только низшим электронным состоянием для заданной спиновой мультиплетности, выбор Next Lowest включает в расчёт первое возбужденное электронное состояние для выбранной спиновой мультиплетности. Группа Overlap Weighting Factors предназначена исключительно для настройки опций методов ZINDO. Для методов NDO в пункте меню Compute доступны все опции расчёта, так же как и для неэмпирических методов.

Методика и порядок выполнения работы

Пример

Рассчитаем для эндоэдрального фуллерена с помещенным в его центр атомом Zr следующие характеристики: кинетическую энергию электронов или связывающую энергию (Binding energy) - $E_{эл.}$, стандартную теплоту образования (Heat of formation) - H_f , дипольный момент D, RMS градиент, оценим разность энергий между нижним незанятым электронами уровне и верхнем занятом (эквивалент ширины запрещённой зоны в кристалле) - E_g и распределение электростатического потенциала.

В HyperChem имеется база соединений. Откройте вкладку File>>Open. В открывшемся окне откройте папку Samples, находящуюся в той папке, куда была установлена программа (пример: C:\Hyper7\Samples). Далее в папке Aromatics выберите и откройте файл C60. Обязательно, прежде чем работать с файлом сохраните его под другим именем в папке «Student».

«Поместите» атом Zr в центр фуллерена. Для получения значений энергетических характеристик необходимо провести оптимизацию геометрии. Сперва используем метод молекулярной механики (MM+), а затем полуэмпирический метод (PM3). После оптимизации в меню Compute будет активна вкладка Properties (рис.3)



Рисунок 3 – Окно Molecule Properties

Как видно из рисунка в этом окне можно найти значения энергии, дипольного момента, и RMS градиента. Для получения более подробной информации об энергетических характеристиках откройте окно Energetic

Properties нажатием на кнопку Details. В результате появиться окно, показанное на рис.4.



Рисунок 4 – Окно Energetic Properties

Для расчёта разности энергий электрона находящегося на нижнем незанятом уровне и на верхнем занятом уровне необходимо открыть вкладку Orbitals в меню Compute (рис.5)

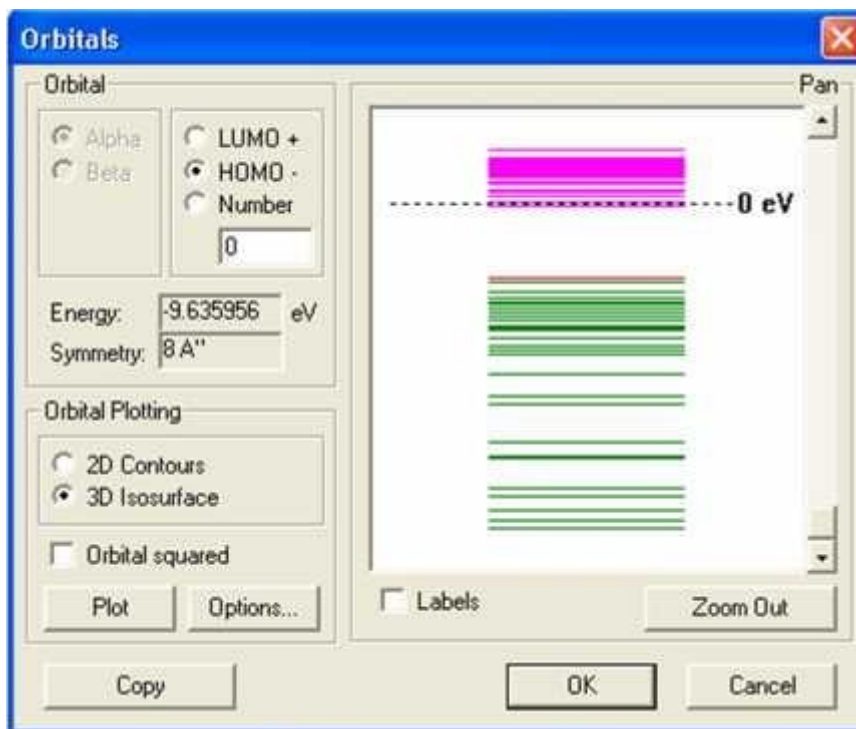


Рисунок 5 – Окно Orbitals

Полосками в правой части окна отображаются орбитали. Если выбрать вкладку Labels, то на орбиталях отобразятся электроны, с соответствующими значениями энергий.

Значение энергии выбранной орбитали (выделена красным) находится в поле Energy. Номер орбитали указывается в поле, находящимся над полем Energy. Для того чтобы сохранить диаграмму энергетических уровней необходимо нажать на кнопку Copy (изображение копируется в буфер), а затем вставить картинку в используемый текстовый документ.

Визуализировать распределение электростатического потенциала можно с помощью опции Plot Molecular Graphs в меню Compute.

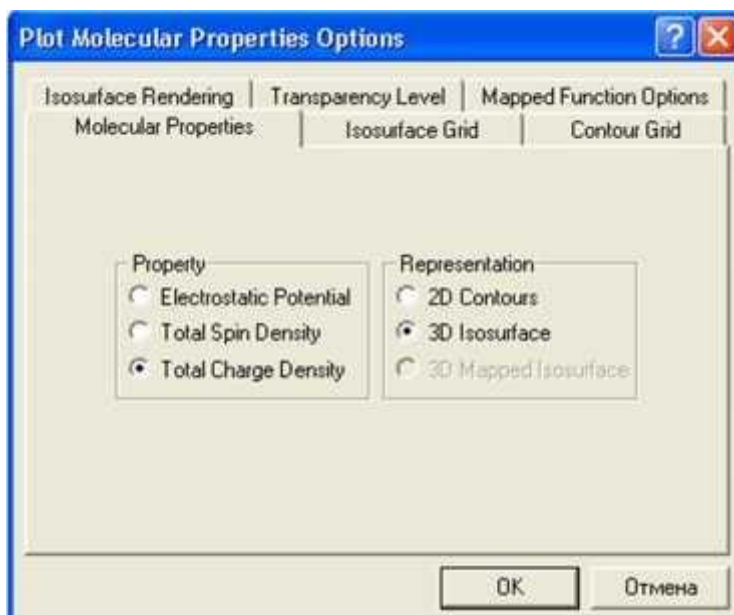


Рисунок 6 – Окно Plot Molecular Graphs

Убедитесь, что открыта вкладка Molecular Properties. В поле Properties выберите Electrostatic Potential и нажмите кнопку OK. Электростатический потенциал имеет вид, показанный на рисунке 7.

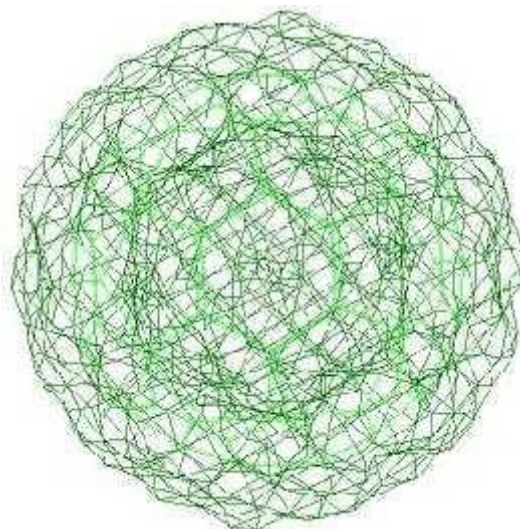


Рисунок 7 – Визуализация электростатического потенциала фуллерена

Копировать рисунок в текстовый документ можно через буфер с помощью Alt+PrtScr. Предварительно надо оптимально расположить его в окне.

Проведем пассивацию молекулы фуллерена. Убедитесь, что Rendering method установлен на Sticks (пункт меню Display-Rendering...). Теперь заменим π -связи всех атомов углерода на σ -связи. Для этого нужно избавиться от штрихованной линии между C-C. Нажатие правой клавиши мыши в центре связи позволяет нам это сделать. Удалять связи необходимо только по окружности, устанавливая новые в это положение с помощью Rotate-out-of-plane. Теперь, когда у каждого атома углерода освободилась одна валентность, используем пункт Build - Add Hydrogens.

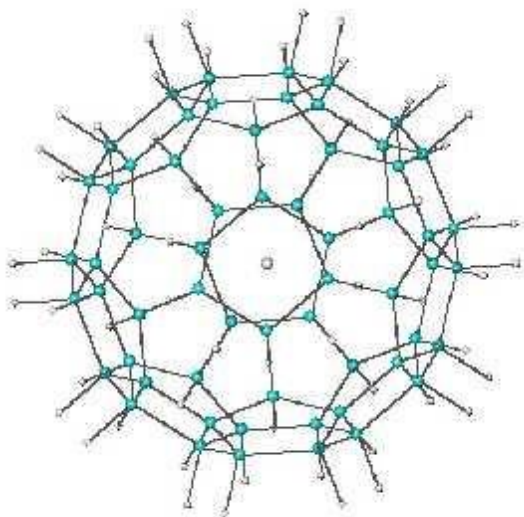


Рисунок 8 – Гидрогенизированный эндоэдральный фуллерен

Для того, чтобы получить на молекуле фуллерена функциональную группу (например, -ОН или -NH₂), нужно заменить уже имеющийся атом Н на О или N соответственно, а затем еще раз воспользоваться функцией Build - Add Hydrogens.

Многовариантное задание

1. Откройте файл с моделью фуллерена C₆₀ (из папки Samples/Aromatic) и сохраните его в папке Student (обязательно!). «Поместите» атом металла согласно вашего варианта (таблица 1) в центре фуллерена и проведите

последовательно оптимизацию методами ММ+ и полуэмпирическим АМ1 или РМ3 согласно варианта (таблица 1). Проведите расчёт электронной структуры молекулы. Определите полную энергию молекулы $E_{полн.}$, её дипольный момент d и разность энергий между нижним уровнем, незаполненным электронами (LUMO), и верхним заполненным (НОМО) - E .

- Вновь скопируйте модель фуллерена и функционизируйте (пассивируйте) её функциональными группами в соответствии с заданием вашего варианта (таблица 1). Для этого заменить нужно указанное количество атомов водорода на указанные группы. Определите связывающую энергию (Binding energy) - $E_{эл.}$, стандартную теплоту образования (Heat of formation) - H_f , RMS градиент и визуализируйте распределение электростатического потенциала.

Занесите полученные результаты в таблицу 2.

Таблица 1 – Варианты заданий

Номер варианта	Метод оптимизации структуры	Элемент для внедрения в полость C ₆₀	Пассивация C ₆₀	
			Функциональная группа	Количество групп
1	PM3	Cd	-Cl	10
2	PM3	Cd	-NH ₂	10
3	PM3	Cd	-OH	10
4	PM3	Zn	-Cl	15
5	PM3	Zn	-NH ₂	15
6	PM3	Zn	-OH	15
7	PM3	Sn	-Cl	20
8	PM3	Sn	-NH ₂	20
9	PM3	Sn	-OH	20
10	AM1	Hg	-Cl	25
11	AM1	Hg	-NH ₂	25
12	AM1	Hg	-OH	25
13	PM3	Ge	-Cl	30
14	PM3	Ge	-OH	30

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).

Отчёт должен содержать:

- 1) наименование и цель работы;
- 2) рисунок модели эндоэдрального соединения фуллерена с металлом и диаграмму энергетических уровней в виде (рис. 9);

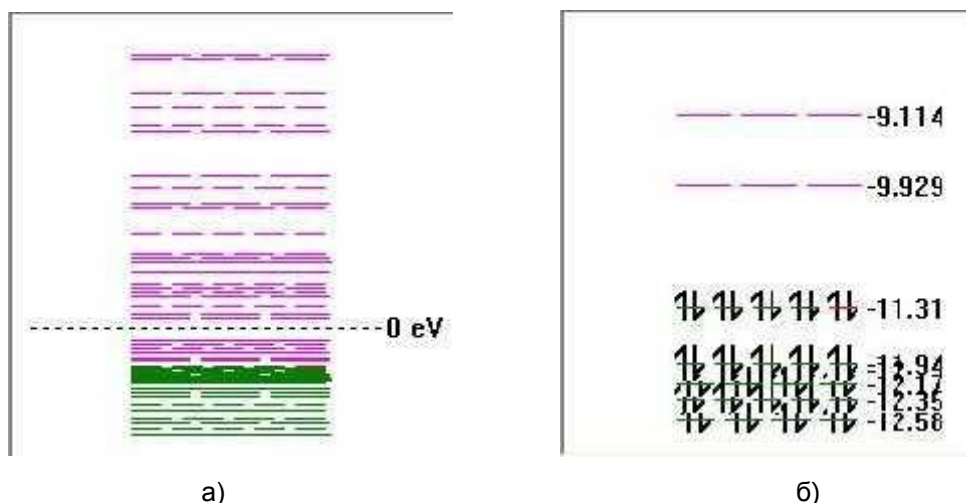


Рисунок 9 – Энергетическая диаграмма соединения C₆₀&Mt (а) и область НОМО-LUMO (б).

- 3) рисунки модели функционизированного фуллерена и визуализации электростатического потенциала;
- 4) таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты расчётов

задание 1			задание 2		
$E_{\text{полн.}}$, кДж/моль	d , D	E , эВ	$E_{\text{эл.}}$, кДж/моль	H , кДж/моль	RMS-grad

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Общие представления о квантовой химии
2. Отличие неэмпирических и полуэмпирических квантовохимических методов расчёта.
3. Особенности некоторых полуэмпирических методов (PXM, CNDO, MINDO, MNDO)

Практическое занятие №6

МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Цель и содержание работы. ознакомиться с типами нековалентных связывающих взаимодействий; научиться оценивать энергию нековалентных взаимодействий с помощью программы HyperChem.

Теоретическое обоснование

Супрамолекулярная химия имеет дело с нековалентными связывающими взаимодействиями. Термин «нековалентный» охватывает разнообразные силы притяжения и отталкивания. Наиболее важные из них рассмотрены ниже с указанием их приблизительных энергий. При анализе супрамолекулярной системы очень важно учитывать взаимную «игру» всех этих взаимодействий и эффекты, относящиеся как к хозяину, так и к гостю, а также к их окружению (например, сольватация, кристаллическая решетка, газовая фаза и пр.).

1. Ион-ионные взаимодействия ($100\text{--}350 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$)

По силе ионная связь сравнима с ковалентным связыванием (энергия связи $100\text{--}350 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Типично ионное твердое тело - хлорид натрия, имеющий кубическую решетку, в которой каждый ион натрия окружен шестью анионами хлора (рис. 1). Требуется большое воображение, чтобы представить NaCl как супрамолекулярное соединение, но эта простая ионная решетка, действительно, иллюстрирует, каким образом катион натрия способен организовать шесть комплементарных донорных атомов вокруг себя, чтобы максимизировать нековалентные ион-ионные взаимодействия. Заметим, что в растворе решеточная структура этого типа распадается из-за эффектов сольватации с образованием частиц, таких, как лабильный

октаэдрический ион $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$

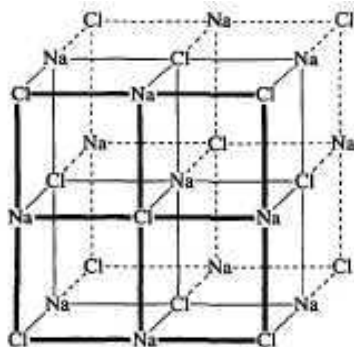


Рисунок - Ионная решетка NaCl

2. Ион-дипольные взаимодействия ($50\text{--}200 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$)

Пример ион-дипольного взаимодействия - связывание иона Na^+ с такой полярной молекулой, как вода (рис. 2). Связывание этого типа наблюдается как в твердом состоянии, так и в растворе. Супрамолекулярная аналогия легко просматривается в структурах комплексов катионов щелочных металлов с макроциклическими (большое кольцо) простыми эфирами — краун-эфирами, в которых эфирные атомы кислорода играют ту же роль, что и полярные молекулы воды. Неподеленные электронные пары кислорода притягиваются к положительному заряду катиона.

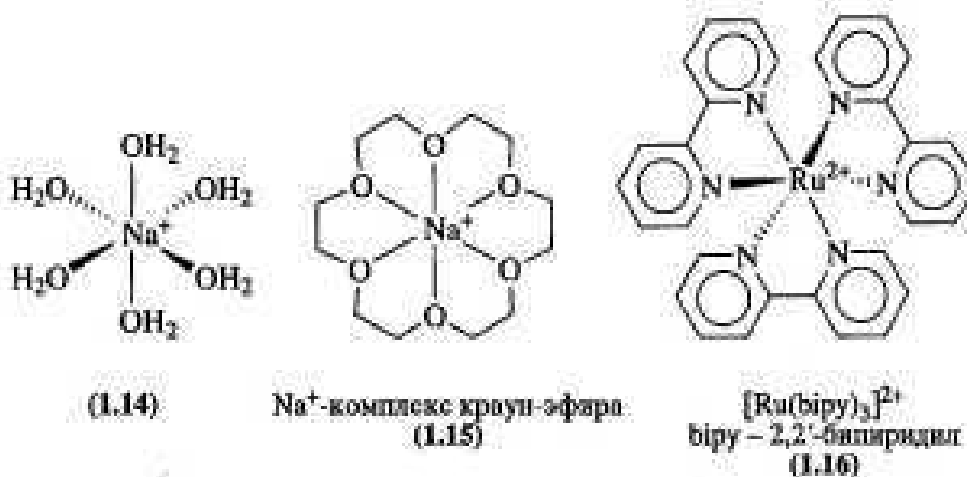


Рисунок 2 - Примеры ион-дипольного взаимодействия

Ион-дипольные взаимодействия включают также координационные связи, которые в случае взаимодействий неполяризуемых катионов и

сильных оснований по своей природе в основном электростатические. Координационные (дативные) связи с существенной ковалентной составляющей, как в $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, также часто используют в супрамолекулярных ансамблях, и различие между супрамолекулярными и молекулярными частицами может стать весьма неясным.

3. Диполь-дипольные взаимодействия (5-50 кДж·моль⁻¹)

Взаимная ориентация одного диполя относительно другого может приводить к значительным притягивающим взаимодействиям благодаря согласованию либо двух полюсов соседних молекул (тип I), либо одного диполя с другим (тип II) (рис. 3). Такое поведение характерно для органических карбонильных соединений в твердом состоянии и, согласно расчетам, предполагается, что энергия взаимодействия по типу II равна 20 кДж·моль⁻¹, что сравнимо с умеренно сильной водородной связью. Однако точка кипения кетонов, например ацетона (56° С), говорит об относительно слабом диполь-дипольном взаимодействии этого типа в растворе.

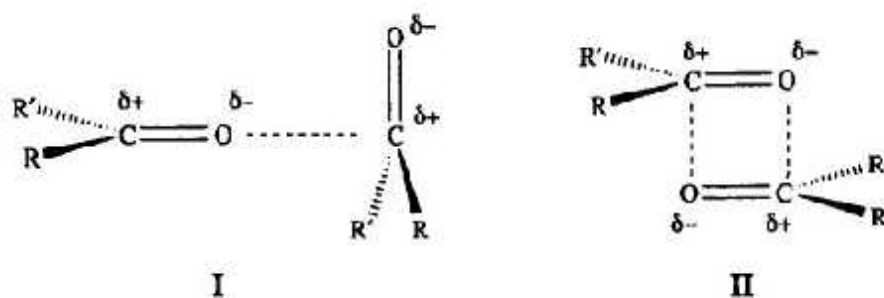


Рисунок 3 - Диполь-дипольные взаимодействия в карбонилах

4. Водородная связь (4-120 кДж·моль⁻¹)

Водородную связь можно рассматривать как особый вид диполь-дипольного взаимодействия, в котором атом водорода, присоединенный к электроотрицательному атому (или группе, отрывающей электрон), притягивается к диполу соседней молекулы или функциональной группы. Благодаря своей относительно сильной и направленной природе водородная

связь считается «ключевым взаимодействием в супрамолекулярной химии». Прекрасным примером такого взаимодействия является образование димеров карбоновой кислоты, которое приводит к сдвигу $\nu(\text{OH})$ ИК-частоты валентных колебаний от 3400 до 2500 см^{-1} ; причем этот сдвиг сопровождается значительным уширением и усилением полосы поглощения. Типичное расстояние $\text{O} \cdots \text{O}$ при водородном связывании равно 2.50-2.80 Å, хотя взаимодействия на расстоянии свыше 3.0 Å тоже могут быть значительными. Водородная связь с большими атомами, например с хлором, обычно длиннее и может быть слабее из-за сниженной (по сравнению с малыми атомами) электроотрицательности большого галогена-акцептора, хотя сила водородных связей сильно зависит от их окружения. В супрамолекулярной химии водородные связи вездесущи. В частности, водородные связи определяют общую форму многих белков, распознавание субстратов многочисленными ферментами и структуру двойной спирали ДНК (рис. 4).

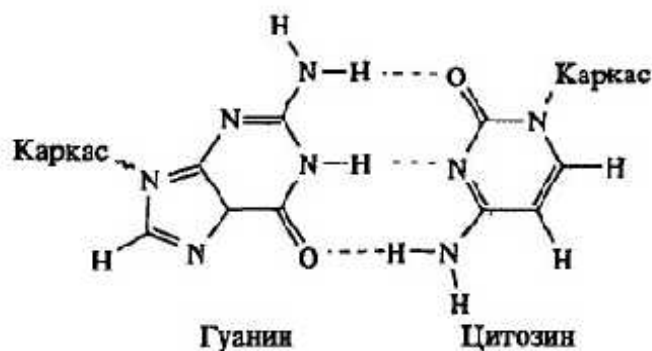


Рисунок 4 - Водородные связи при образовании димеров карбоновой кислоты и спаривании оснований в ДНК

Значения длин, сил и геометрий водородных связей могут изменяться в огромных пределах. Сильная одинарная водородная связь, приходящаяся на молекулу, может быть достаточной, чтобы обусловить структуру твердого состояния и оказать весомое влияние на растворы и газовую фазу. Более слабая водородная связь играет роль в стабилизации структуры и может быть

важна при многоактовом взаимодействии.

5. Катион-π-взаимодействия (5-80 кДж·моль⁻¹)

Хорошо известно, что катионы переходных металлов, например Fe^{2+} , Pt^{2+} и других, образуют комплексы с такими олефиновыми и ароматическими углеводородами, как ферроцен $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ и соль Цейзе $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$. Связь в подобных комплексах прочна и никоим образом не может считаться нековалентной, поскольку она обусловлена частично заполненными d-орбиталями металлов. Даже такие образования, как $\text{Ag}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$, имеют значительную ковалентную составляющую. Однако взаимодействие катионов щелочных и щелочноземельных металлов с двойной связью $\text{C}=\text{C}$ хотя и является менее ковалентным, «слабым» взаимодействием, но играет очень важную роль в биологических системах. Например, энергия взаимодействия K^+ и бензола в газовой фазе составляет $\sim 80 \text{ кДж·моль}^{-1}$ (рис. 5). Для сравнения, на присоединение K^+ к одной молекуле воды затрачивается только 75 кДж·моль^{-1} . Причиной лучшей растворимости K^+ в воде, чем в бензоле, является то, что с ионом калия может взаимодействовать много молекул воды, тогда как только немного объемистых молекул бензола могут устроиться вокруг него. Взаимодействие неметаллических катионов, например RNH_3^+ , с двойными связями можно считать разновидностью водородной связи $\text{X}-\text{H}-\pi$.



Рисунок 5 - Схематическое изображение катион-π-взаимодействия. Справа показан квадрупольный момент бензола, который представлен в виде двух противоположно направленных диполей

6. π - π -Стэкинг-взаимодействия (0-50 кДж·моль⁻¹)

Это слабое электростатическое взаимодействие часто происходит

между ароматическими кольцами, когда одно из них относительно богато электронами, а другое испытывает их недостаток. Существует два основных типа π -стэкинга: «плоскость к плоскости» и «торец к плоскости», хотя известно и большое число промежуточных вариантов (рис. 6). Взаимодействия при π -упаковке типа «плоскость к плоскости» отвечают за «скользкость» графита и его смазочные свойства. Такие же π - π -стэкинг-взаимодействия между арильными кольцами пар нуклеосидов помогают стабилизировать двойную спираль ДНК. Взаимодействия типа «торец к плоскости» можно рассматривать как слабые водородные связи между слегка электронодефицитными атомами водорода одного ароматического кольца и обогащенным электронами π -облаком другого. Взаимодействия этого типа обуславливают характерную «ёлочную» упаковку в кристаллических структурах ряда малых ароматических углеводородов, включая бензол.

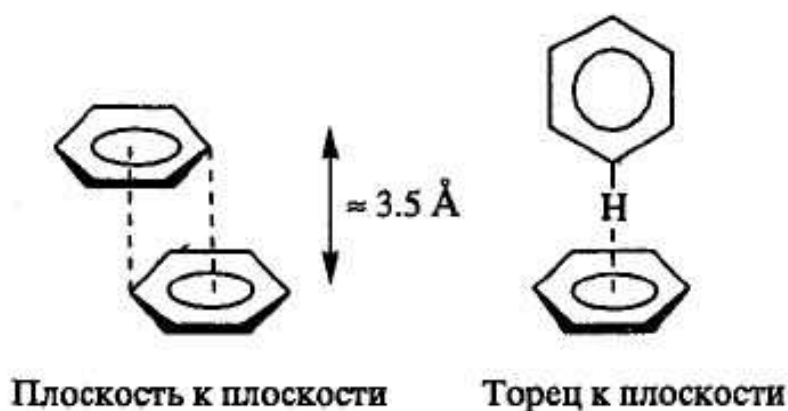


Рисунок 6 - Основные типы π - π -стэкинга.

Для объяснения разнообразия ориентации, наблюдаемых при π - π -стэкинг-взаимодействиях, и для количественного предсказания энергий взаимодействия Дж. Сандерс (J. Sanders) и К. Хантер (C. Hunter) из университетов Кембриджа и Шеффилда (Великобритания) предложили простую модель стэкинга, которая учитывает конкуренцию электростатических и ван-дер-ваальсовых сил. Их модель основана на взаимодействии притяжения Ван-дер-Ваальса, пропорциональном площади поверхности контакта двух π -систем. Это притягивающее взаимодействие

преобладает в общей энергии π - π -взаимодействия и может рассматриваться как притяжение между отрицательно заряженным облаком π -электронов одной молекулы и положительно заряженной σ -структурой соседней молекулы. Ориентация двух взаимодействующих молекул друг относительно друга определяется электростатическим отталкиванием двух отрицательно заряженных π -систем.

7. Силы Ван-дер-Ваальса (< 5 кДж·моль⁻¹; переменные)

Взаимодействия Ван-дер-Ваальса возникают благодаря поляризации электронного облака из-за соседства близлежащих ядер, приводящей к слабому электростатическому притяжению. Эти силы не являются направленными и поэтому обладают ограниченными возможностями при конструировании конкретных хозяев для комплексообразования данных гостей. Вообще говоря, ван-дер-ваальсовы взаимодействия обеспечивают основной вклад в притяжение у большинства «мягких» (поляризуемых) частиц. Именно эти силы обуславливают взаимодействия между благородными газами. В супрамолекулярной химии они наиболее важны при образовании соединений включения, в которых небольшие, типично органические молекулы свободно встраиваются внутрь кристаллических решеток или молекулярных полостей.

Строго говоря, ван-дер-ваальсовы взаимодействия можно подразделить на дисперсионные (силы Лондона) и обменно-отталкивающие. Дисперсионные силы являются составляющей притяжения, возникающего благодаря взаимодействию между флуктуирующими мультиполями (квадруполь, октуполь и др.) соседних молекул. Притяжение очень быстро уменьшается с расстоянием (зависимость r^{-6}) и является добавкой к каждой связи, внося вклад в общую энергию взаимодействия. Обменно-отталкивающие силы определяют форму молекул и при малом расстоянии уравнивают дисперсионные силы, убывая по закону r^{-12} .

Методика и порядок выполнения работы

Для расчёта энергии образования невалентных взаимодействий в программе HyperChem используется следующая формула

$$E_{\text{взаим}} = \sum_{i=1}^n E_i - E_{\text{компл}} \quad (1)$$

Где $E_{\text{взаим}}$ - энергия нековалентного связывающего взаимодействия;
 $\sum_{i=1}^n E_i$ - сумма энергий исходных молекул (ионов, атомов); $E_{\text{компл}}$ - энергия комплекса.

Для расчета будет использоваться полуэмперический метод. Данный расчет носит оценочный характер, полученные числовые значения сравниваются с характерными значениями энергии для данного типа взаимодействия.

Рассмотрим образование водородной связи между молекулами карбоновой кислоты.

Строим модель молекулы карбоновой кислоты и проводим ее оптимизацию с помощью метода молекулярной механики MM+ (рис 7).



Рисунок 7 – Модель карбоновой кислоты

С помощью метода Semi empirical PM3 оптимизируем структуру и получаем значение энергии связей в ней $E = -1051$ ккал/моль.

Теперь создаем такую же молекулу (копированием выделенной исходной молекулы и вставкой), располагаем её таким образом, чтобы получить два $\text{O} \cdots \text{H}$ взаимодействия (рис. 8).

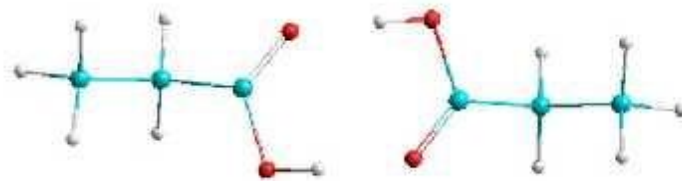


Рисунок 8 – Модель димера карбоновых кислот

Проводим оптимизацию полученного комплекса методом Semi empirical PM3 и находим значение энергии: $E_{\text{компл}} = -2110,5$ ккал/моль

Используем формулу (1):

$$E_{\text{взаим}} = 2E - E_{\text{компл}}$$

$$E_{\text{взаим}} = -2102 + 2110,5 = 7,5 \text{ ккал/моль} = 31,35 \text{ кДж/моль}$$

Так как $\text{O} \cdots \text{H}$ взаимодействия два, то на каждое получаем энергию $E_{\text{O} \cdots \text{H}} = 15,675$ кДж/моль. Это значение попадает в диапазон значений для водородной связи (4-120 кДж/моль).

Расстояние $\text{O} \cdots \text{H} = 1,78 \text{ \AA}$.

Многовариантное задание

1. Постройте модель молекулы – составной части комплекса в соответствии с заданием вашего варианта. Проведите оптимизацию геометрической структуры методом PM3 (предварительно MM+) и определите полную энергию системы E (кДж/моль).
2. Постройте модель комплекса, дополнив молекулу ионом или другой молекулой. Проведите оптимизацию геометрической структуры методом PM3 (предварительно MM+) и определите полную энергию системы $E_{\text{компл.}}$.
3. Рассчитайте энергию связи $E_{\text{взаим}}$ и сравните результат с диапазоном значения для данного типа взаимодействия.
4. Измерьте расстояние между атомами нековалентно взаимодействующих атомов (ионов) – l (Å).

Результаты укажите в таблице 2. Таблица 1 – Варианты заданий

№ варианта	Тип взаимодействия	Комплекс
1	Ион-дипольное	$\text{Ca}^{2+} + 18\text{-краун-6}$
2	Диполь-дипольные (I и II тип)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
3	Водородная связь	Гуанин+цитозин
4	$\pi - \pi$ -Стэкинг-взаимодействие (торец к плоскости, плоскость к плоскости)	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$
5	Катион- π -взаимодействие	$\text{Fe} + \text{C}_5\text{H}_5$
6	Ион-дипольное	$\text{Mg}^{2+} + 15\text{-краун-5}$
7	Диполь-дипольные	$\text{C}_3\text{H}_8\text{CO} + \text{C}_3\text{H}_8\text{CO}$
8	Катион- π -взаимодействие	$\text{Cr} + \text{C}_6\text{H}_6$

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).
 Отчёт должен содержать: наименование и цель работы; рисунок модели комплекса (для вариантов 2 и 4 – два рисунка), таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты расчётов

Тип взаимодействия	Энергия взаимодействия, кДж/моль	Комплекс	Энергия, кДж/моль			l, Å
			E	E	E	

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Сопоставьте по энергии различные типы супрамолекулярных взаимодействий. Оцените их, сравнивая с позиции важности, принимая во внимание такие факторы, как направленность, лёгкость встраивания в каркас «хозяина», склонность к усилению за счёт многоцентровых взаимодействий.

2. Охарактеризуйте ион-ионное, ион-дипольное и диполь-дипольное взаимодействие. Приведите примеры супрамолекулярных комплексов.

3. Охарактеризуйте водородную связь, катион- π -взаимодействие и π - π -стэкинг. Приведите примеры.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ И ОЦЕНКА ИХ ОПТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Цель и содержание работы. Приобрести общие представления о кристаллической структуре металлов. Ознакомиться с модулем построения кристаллов в среде HyperChem. Выработать практические навыки по моделированию простейших металлических кластеров, расчёту их электронной структуры и оценке оптических и магнитных свойств.

Теоретическое обоснование

Для описания атомно-кристаллической структуры пользуются понятием пространственной или кристаллической решетки. Кристаллическая решетка (рис 1) представляет собой воображаемую пространственную сетку, в узлах которой располагаются атомы (ионы) связанные посредством нелокализованных химических связей (ионная, металлическая, вандерваальсово взаимодействие). Трансляцией вдоль трех осей наименьшего параллелепипеда может быть построена вся решетка. Этот параллелепипед, дающий представление об атомной структуре металла во всем объеме, получил название элементарной кристаллической ячейки.

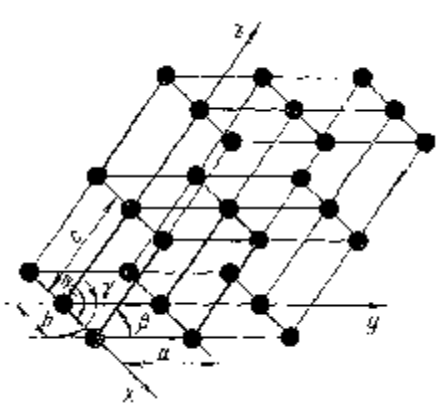


Рисунок 1 – Фрагмент кристаллической решетки и параметры элементарной ячейки. В программной среде HyperChem имеется модуль построения кристаллов

– Crystal Builder. Для того чтобы его запустить, необходимо выбрать меню Databases\Crystals. Окно приложения имеет вид, показанный на рис.2.

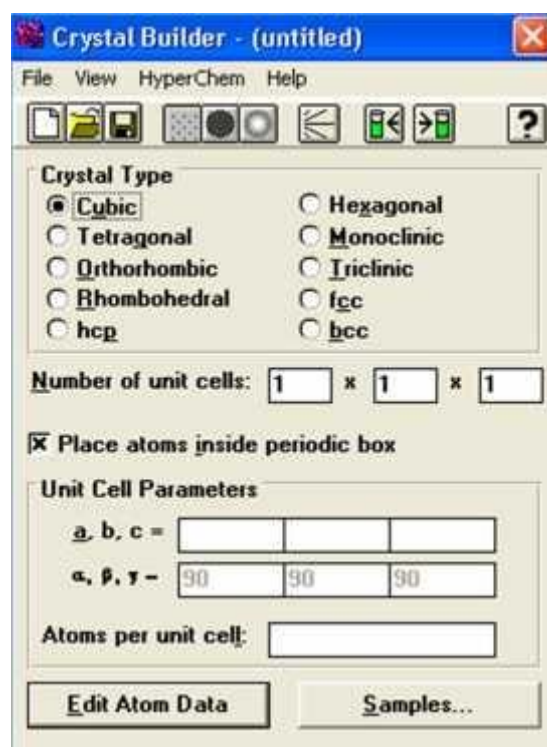


Рисунок 2 – Окно приложения Crystals.

Пространственные решетки делят на семь систем (сингоний), исходя из соотношения между осевыми единицами и углами.

Обозначим ребра ячейки (параллелепипеда) через a , b и c , углы между ребрами a , b и c (рис. 1). Данные величины называются параметрами элементарной ячейки. Тогда семь кристаллографических систем соответствуют формам ячеек со следующими параметрами:

- 1) триклинная (Triclinic): $a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$;
- 2) моноклинная (Monoclinic): $a \neq b \neq c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- 3) ромбическая (Orthorhombic): $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- 4) гексагональная (Hexagonal): $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;
- 5) ромбоэдрическая или тригональная (Rhombohedral): $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$;
- 6) тетрагональная (Tetragonal): $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- 7) кубическая (Cubic): $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Кристаллографическая система выбирается в поле Crystal Type, при этом задаётся трёхмерная система координат с осями a , b , c и углами между соответствующими осями координат α , β , γ . Значения параметров задаются в поле Unit Cell Parameters (a , b , c – в ангстремах, α , β , γ – в градусах).

Поле Number of unit cells предназначено для того, чтобы задать необходимое количество элементарных ячеек в каждом направлении кристаллографической системы.

При установке галочки в поле Place atoms inside periodic box атомы помещаются в так называемый “периодический ящик”, служащий для установления периодических потенциалов взаимодействия для дальнейших молекулярно-динамических расчётов.

Кнопка Samplers открывает окно, в котором можно выбрать один из имеющихся в базе программы примеров структуры конкретного кристаллического вещества (рис. 3).



Рисунок 3 – Вид окна Sample Crystal Structures

Для того чтобы построить произвольную структуру в выбранной кристаллографической системе, необходимо задать количество атомов в элементарной ячейке – Atoms per unit cell и далее охарактеризовать каждый атом в окне редактирования информации об атомах – Edit atom Data (рис.4).

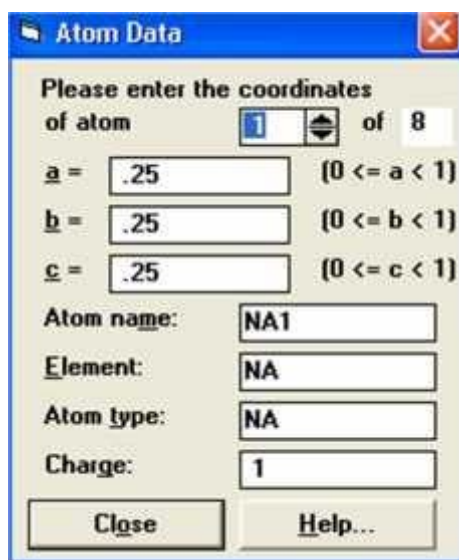


Рисунок 4 – Вид окна Atom Data.

Поле  предназначено для выбора номера атома, параметры которого задаются или редактируются. Поля *a*, *b*, *c* служат для ввода позиции атома внутри элементарной ячейки. Позиция задаётся координатами в ранее выбранной системе координат. Значения координат указывается в числах из интервала от -1 до 1, являющихся нормированными по отношению к соответствующим параметрам элементарной ячейки (по модулю).

Atom name (имя атома): можно либо принять по умолчанию “-”, что соответствует отказу задавать имя атома либо именовать атом. Имя атома может состоять из четырёх символов, не должно содержать ни кавычек, ни пробела.

Химический элемент каждому атому присваивается в поле Element.

Поле Atom type предназначено для установки типа атома в силовом поле ММ++. Значение “**” по умолчанию означает, что тип не определен. Если необходимо выполнить расчёт характеристик кристалла, но отсутствует уверенность в правильности выбранного типа, то его не указывают. Позже тип атома можно установить, используя команду Build/Calculate Types.

Поле Charge служит для задания заряда атому. Этот заряд используется при расчётах методами молекулярной механики.

После полного описания кристалла в модуле Crystal Builder информация может быть передана в базовую среду программы. Заданная кристаллическая структура будет визуализирована и готова к дальнейшим расчётам. Или сохранена в собственном формате с расширением CSD. Для этих целей служат кнопки на панели инструментов модуля.

Кристаллические решетки, в которых на долю одной элементарной ячейки приходится один атом, называют простыми. Решетки, а которых на долю одной элементарной ячейки приходится несколько атомов, называют сложными.

Сложные решетки можно рассматривать как совокупность нескольких простых вставленных одна в другую. Число этих простых решеток равно числу атомов, приходящихся на одну сложную ячейку.

Металлы, как правило, образуют одну из следующих высокосимметричных сложных решеток с плотной упаковкой атомов (рис. 5): кубическую объёмноцентрированную (ОЦК) – Body-Centered Cubic (bcc), кубическую гранецентрированную (ГЦК) – Face-Centered Cubic (fcc) и гексагональную плотноупакованную (ГПУ) – Hexagonal Close-Packed (hcp).

Как видно из рис. 5а, в кубической объёмноцентрированной решетке атомы расположены в узлах ячейки и один атом – в центре объема куба. Кубическую объёмноцентрированную решетку имеют металлы*: *Rb, K, Na, Li, Ti, Tl, Zr, Ta, W, V, Fe, Cr, Nb, Ba* и др.

В кубической гранецентрированной решетке атомы расположены в углах куба и в центре каждой грани (рис. 5б). Этот тип решетки имеют металлы: *Al, Ca, Ce, Sr, Th, Pb, Sc, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Fe, Cu, Co* и др.

В гексагональной решетке (рис. 5в) атомы расположены в углах и центре шестигранных оснований призмы и три атома в средней плоскости призмы. Эту упаковку атомов имеют металлы: *Hf, Mg, Ti, Cd, Re, Os, Ru, Zn, Co, Be, V, La, Tl, Zr*.

* Индексы , и означают, что соответствующие металлы имеют различное кристаллическое строение при разных температурах (модификации)

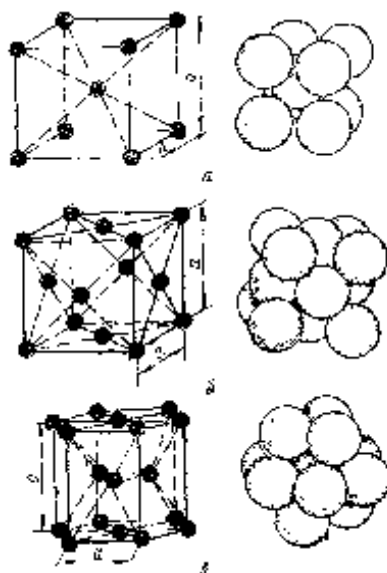


Рисунок 5 – Кристаллические решетки металлов и схемы упаковки атомов: а — ОЦК, б — ГЦК, в — ГПУ.

Плотность кристаллической решетки, т. е. объем, занятый атомами, которые условно можно рассматривать как жесткие шары, характеризуется координационным числом, под которым понимают число атомов, находящихся на равном и наименьшем расстоянии от данного атома. Чем выше координационное число, тем больше плотность упаковки атомов.

В ОЦК ячейке наименьшее расстояние между атомами равно $d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$. На этом расстоянии от данного атома находятся 8 соседей. Следовательно, координационное число для этой решетки соответствует 8. Коэффициент заполнения ячейки, определяемый как отношение объема, занятого атомами, к объему ячейки, составляет 68%.

Для ГЦК ячейки координационное число равно 12; каждый атом имеет 12 ближайших соседей на расстоянии $d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$, что соответствует наибольшей плотности упаковки или укладки в виде шаров. ГПУ решетка с $c/a=1,633$ имеет координационное число 12, что также соответствует наибольшей плотности упаковки шаров (атомов). У многих металлов, кристаллизующихся в гексагональной системе, отношение c/a находится в пределах 1,57— 1,64, т.е. может отклоняться от плотнейшей упаковки

($c/a=1,633$). Если отношение c/a значительно отличается от 1,633 (например, для цинка и кадмия), то координационное число гексагональной решетки соответствует 6.

ГЦК и ГПУ ($c/a=1,633$) решетки – наиболее компактные; в них коэффициент заполнения объема атомами равен 74%.

При уменьшении координационного числа до 6 коэффициент заполнения составляет около 50%, а при координационном числе 4 – всего около 25%.

Половину наименьшего расстояния между центрами атомов называют атомным радиусом. Атомный радиус возрастает при уменьшении координационного числа, так как при этом увеличивается пространство между атомами. Поэтому величины атомных радиусов разных металлов обычно приводятся к координационному числу 12.

Кристаллическая структура металлических нанокластеров соответствует наиболее плотной упаковке, а их форма отвечает минимальной площади поверхности и связанной с ней поверхностной энергии. Возможны три структуры с такими характеристиками, представляющие собой полиэдры с координационным числом 12. Минимальные полиэдры, состоящие из 13 атомов, показаны на рис. 6. Полиэдр со структурой ГЦК (fcc) имеет название – кубоктаэдр, со структурой ГПУ (hcp) – антикубоктаэдр. Третьей формой является структура икосаэдра (icos), имеющего симметрию 5-го порядка, которая невозможна для кристаллов произвольного размера и формы. Полиэдр с формой близкой к икосаэдрической можно построить в ромбоэдрической системе.

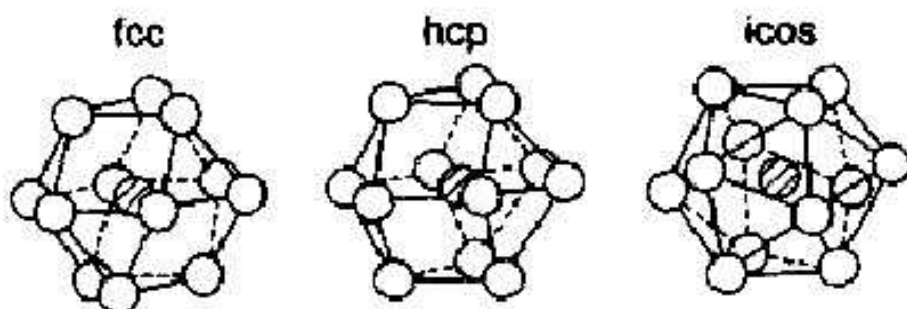


Рисунок 6 – Возможные структуры металлических кластеров.

Методика и порядок выполнения работы

Пример

Для того чтобы построить модель элементарной ячейки металла (например, цинка) со структурой ГПУ при помощи модуля построения кристаллов, необходимо выполнить следующие действия:

- 1) в поле тип кристалла выберите Hexagonal;
- 2) задать количество элементарных ячеек: $1 \times 1 \times 1 = 1$;
- 3) задать параметры a и c , рассчитанные по формулам:

$$a = 2R_{am}, \quad c = 1,633a,$$

где R_{am} - атомный радиус – справочная величина ($R_{am} \text{ Zn } 1,39 \text{ \AA}$);

- 4) задать количество атомов в ячейке: 17;
- 5) задать характеристики каждого атома в окне Atom Data в соответствии с данными таблицы 1

Таблица 1 – Параметры атомов ГПУ элементарной ячейки цинка.

№ атома	a	b	c	Atom name	Element	Atom type	Charge
1	0	0	0	Zn1	Zn	**	0
2	1	0	0	Zn2	Zn	**	0
3	0	1	0	Zn3	Zn	**	0
4	1	1	0	Zn4	Zn	**	0
5	-1	0	0	Zn5	Zn	**	0
6	0	-1	0	Zn6	Zn	**	0
7	-1	-1	0	Zn7	Zn	**	0
8	0	0	1	Zn8	Zn	**	0
9	1	0	1	Zn9	Zn	**	0
10	0	1	1	Zn10	Zn	**	0
11	1	1	1	Zn11	Zn	**	0
12	-1	0	1	Zn12	Zn	**	0
13	0	-1	1	Zn13	Zn	**	0
14	-1	-1	1	Zn14	Zn	**	0
15	0.33	0.66	0.5	Zn15	Zn	**	0
16	0.33	-0.33	0.5	Zn16	Zn	**	0
17	-0.66	-0.33	0.5	Zn17	Zn	**	0

После экспорта данных элементарная ячейка кристалла в окне HyperChem будет иметь вид представленный на рисунке 7.

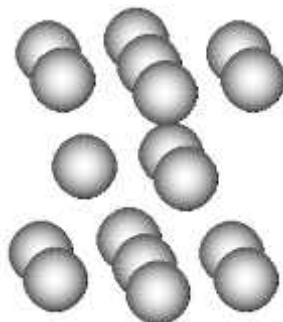


Рисунок 7 – Элементарная ячейка со структурой ГПУ.

Для построения модели координационного полиэдра в этой кристаллографической системе необходимо “срезать” верхнюю плоскость элементарной ячейки из 7 атомов (атомы № 8-14). Затем “достроить треугольник” из атомов, такой же, как в центре ячейки, только по другую сторону от нижней плоскости (их координаты такие же, как у атомов № 15-17, только $z = -0.5$). В результате получим полиэдр, состоящий из 13 атомов:

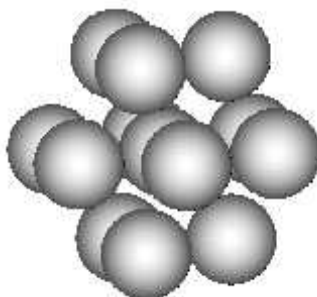


Рисунок 8 – Антикубоктаэдр из 13 атомов

Аналогичным образом строится модель ГЦК элементарной ячейки и соответствующий этой структуре полиэдр – кубоктаэдр (рис. 9). Координаты атомов a, b, c определяются весьма просто, т.к. структура задаётся в декартовой системе. Для того чтобы перейти от элементарной ячейки к

кубоктаэдру необходимо “срезать” верхнюю плоскость и “достроить” четыре атома, таких как в центре только по другую сторону от нижней плоскости.

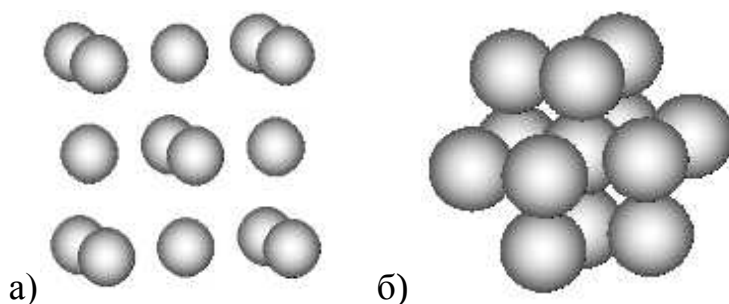


Рисунок 9 – Структуры ГЦК: элементарная ячейка (а), кубоктаэдр (б).

Приблизительную модель 13-ти атомного икосаэдра можно построить в среде HyperChem, выбрав ромбоэдрическую систему с 60° и задав координаты атомов согласно данным таблицы 2. В результате получается координационный полиэдр, вид которого показан на рисунке 10.

Таблица 2 – Параметры атомов в элементарном икосаэдре (цинка).

№ атома	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	Atom name	Element	Atom type	Charge
1	0	0	0	Zn1	Zn	**	0
2	1	0	0	Zn2	Zn	**	0
3	0	1	0	Zn3	Zn	**	0
4	0	0	1	Zn4	Zn	**	0
5	-1	0	0	Zn5	Zn	**	0
6	0	-1	0	Zn6	Zn	**	0
7	0	0	-1	Zn7	Zn	**	0
8	-1	0,67	0,67	Zn8	Zn	**	0
9	-0,67	-0,67	1	Zn9	Zn	**	0
10	0,67	-1	0,67	Zn10	Zn	**	0
11	1	-0,67	-0,67	Zn11	Zn	**	0
12	0,67	0,67	-1	Zn12	Zn	**	0
13	-0,67	1	-0,67	Zn13	Zn	**	0

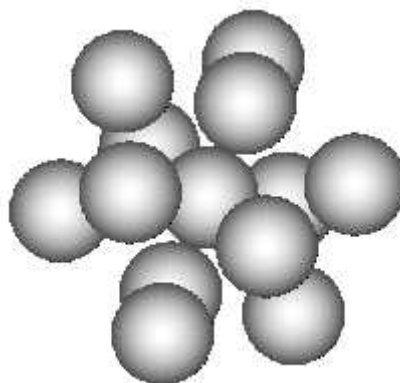


Рисунок 10. Икосаэдр из 13 атомов.

Многовариантное задание

1. Постройте модель ГПУ элементарной ячейки металла элемента согласно вашего варианта (табл. 3) и модель 13-ти атомного антикубоктаэдра. Проведите геометрическую оптимизацию структуры полиэдра методом ZINDO/1. В таблице 5 укажите результаты расчета стандартной теплоты образования. По наличию или отсутствию неспаренных электронов сделайте вывод о магнитных свойствах наночастицы (соответственно пара- или диамагнетик). Определите E HOMO-LUMO (сделайте пересчёт эВ в Дж $1\text{эВ}=1,6\cdot 10^{-19}$ Дж). Результаты занесите в табл. 4.
2. Постройте модель ГЦК элементарной ячейки металла этого же элемента и 13-ти атомного кубоктаэдра, предварительно определив координаты атомов. Проведите геометрическую оптимизацию структуры полиэдра методом ZINDO/1 и аналогичным образом проанализируйте его.
3. Постройте модель 13-ти атомного икосаэдра металла данного элемента. Проведите геометрическую оптимизацию структуры полиэдра полиэдра методом ZINDO/1 и аналогичным образом проанализируйте его.
4. Рассчитайте для каждого из трёх полиэдров длины волн поглощаемого излучения $\frac{hc}{E}$, ($h = 6,63\cdot 10^{-34}$ Дж·с; $c = 3\cdot 10^8$ м/с; E в Дж). Переведите в нм и по таблице 5 определите видимую окраску кластеров.
5. Сравните теплоты образования полиэдров и сделайте вывод о термодинамической устойчивости частиц. Выберите наиболее энергетически выгодную структуру.

Таблица 3 – Варианты заданий

№ варианта	Элемент	R_{am} ,	№ варианта	Элемент	R_{am} ,
1	Al	1,43	8	Mo	1,39
2	Ti	1,46	9	Ru	1,34
3	Cr	1,27	10	Rh	1,34
4	Fe	1,26	11	Pd	1,37
5	Cu	1,28	12	Ag	1,44
6	Cd	1,57	13	Ca	1,13
7	Nb	1,45	14	Mg	1,60

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).
Отчёт должен содержать:

- 1) наименование и цель работы;
- 2) рисунки моделей элементарной ячейки ГПУ и антикубоктаэдра, диаграмму энергетических уровней для полиэдра;
- 3) рисунки моделей элементарной ячейки ГЦК и кубоктаэдра, диаграмму энергетических уровней для полиэдра;
- 4) рисунок модели икосаэдра и диаграмму энергетических уровней;
- 5) таблицу 4 и вывод об энергетической стабильности полиэдров.

Таблица 4 – Результаты расчётов

Эле-мент	Полиэдр	H_f , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	Магнитные свойства	E , Дж	, нм	Окраска частицы
	антикубоктаэдр					
	кубоктаэдр					
	икосаэдр					

Таблица 5 – Длины волн спектра и соответствующие им окраски

Интервалы длин волн поглощаемого света, нм	Цвет поглощаемого излучения	Наблюдаемый цвет (дополнительный цвет)
400-435	Фиолетовый	Жёлто-зелёный
435-480	Синий	Жёлтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Сине-зелёный	Красный
500-560	Зелёный	Пурпурный
560-580	Жёлто-зелёный	Фиолетовый
580-595	Жёлтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Сине-зелёный
730-760	Пурпурный	Зелёный

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Общие представления о кристаллической решетке и элементарной ячейке. Классификация кристаллографических систем.
2. Концепция плотной упаковки. Типы плотноупакованных структур, встречающиеся в макрокристаллах и наночастицах.
3. Как строится модель кристалла в HyperChem?
4. Какие свойства кластеров можно оценить при помощи моделирования в HyperChem?

Практическое занятие №8

РАСЧЁТ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ АЛМАЗОПОДОБНЫХ КЛАСТЕРОВ

Цель и содержание работы. Приобрести общие теоретические представления о молекулярной спектроскопии. Овладеть приёмами моделирования алмазоподобных кластеров из атомов элементов 4А подгруппы и анализа электронных спектров моделей.

Теоретическое обоснование

В соответствии с исходными положениям квантовой механики переходы между различными уровнями энергии атомно-молекулярной системы сопровождаются поглощением или испусканием электромагнитного излучения, частота которого определяется разностью энергий системы в данных состояниях:

$$\frac{E_2 - E_1}{h}.$$

В зависимости от того, с каким видом движения связан соответствующий переход, различают переходы между электронными уровнями, переходы между колебательными уровнями и переходы между вращательными уровнями энергии. Кроме того, возможны взаимодействия между различными видами движения, что приводит к появлению соответственно электронно-колебательных, электронно-вращательных и колебательно-вращательных переходов. Энергия электронных переходов составляет 1—100 эВ. С ними связано наблюдаемое поглощение и испускание излучения веществом в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Энергия колебательных переходов измеряется в десятых долях электронвольта. Им соответствуют инфракрасные спектры. Энергия вращательных переходов лежит в пределах тысячных долей электронвольта. Им соответствует радиочастотный диапазон. Такое резкое различие в

значениях энергии отдельных видов движения собственно и позволяет их рассматривать отдельно. Например, в рамках адиабатического приближения рассматривается движение электронов независимо от колебаний ядер и вращения молекулы как целого. При расчёте частот колебаний атомов можно, с одной стороны, пренебречь вращением молекулы как целого, а с другой – вместо рассмотрения движения электронов описать их действие на ядра атомов в виде потенциальных полей.

Поскольку для расчета электронного спектра необходимо вычисление энергии не только основного, но и возбужденных состояний, при расчёте электронных спектров в программе HyperChem в настройках квантово-химических методов необходимо установить опции, позволяющие проведение этих вычислений. При расчёте возбужденных электронных состояний в HyperChem используют метод конфигурационного взаимодействия (Configuration Interaction). По умолчанию конфигурационное взаимодействие не учитывается. Активизация данного метода производится при помощи кнопок Configuration Interaction (рис. 1), которые находятся в формах Semi-empirical Options и Ab Initio Options, открывающихся кнопками Options из форм настройки полуэмпирических и неэмпирических квантово-химических методов в пункте меню Setup.



Рисунок 1 – Вид вкладки для настройки опций конфигурационного взаимодействия.

Кнопка Configuration Interaction доступна только при выборе опции RHF, т.е. при расчете ограниченным методом Хартри-Фока. Расчет методом конфигурационного взаимодействия может проводиться только в одной точке, поэтому перед его проведением следует провести оптимизацию геометрии без использования данной опции. За исключением метода Хюккеля все квантово-химические методы могут быть использованы для расчета электронных спектров. Из полуэмпирических методов метод ZINDO/S является специально параметризованным для расчета электронных спектров молекул. Для расчета спектра при включенной опции Configuration Interaction в пункте меню Compute следует выбрать пункт Single Point. При этом программа проведет вычисления для основного состояния молекулярной модели и серии возбужденных состояний. Спектр включается в результате диагонализации матрицы элементов переходов между основным и возбужденным состояниями. После окончания вычисления для просмотра спектра следует выбрать пункт Electronic Spectrum пункта меню Compute (рис. 2).

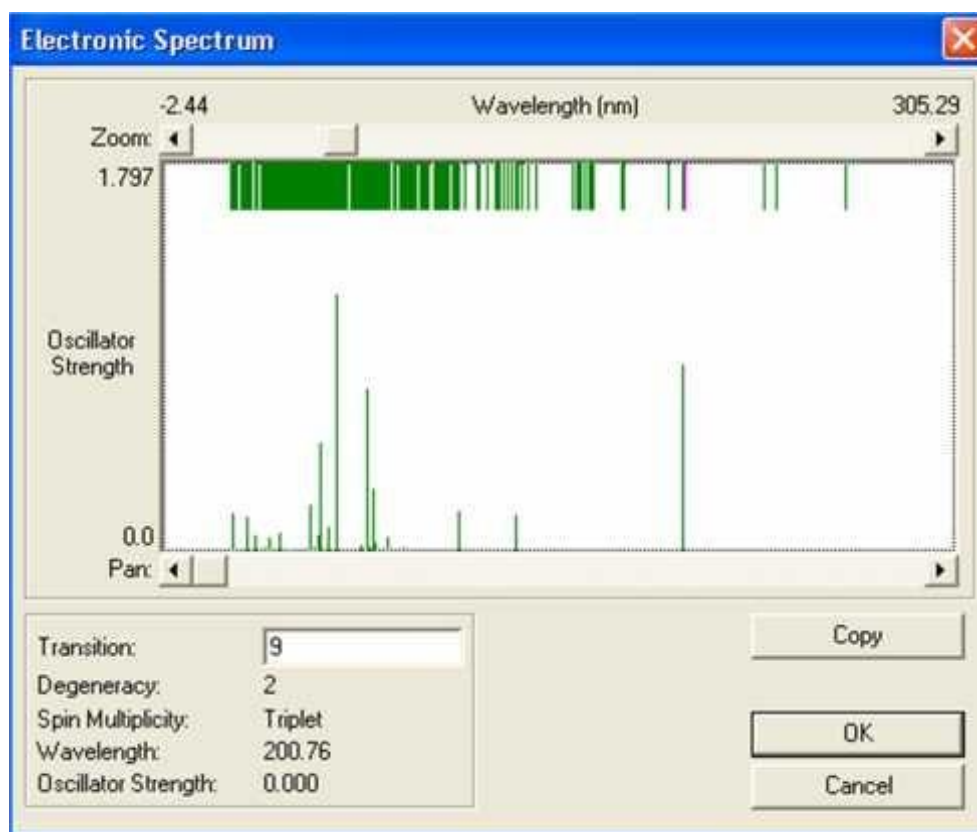


Рисунок 2 – Вид вкладки просмотра электронного спектра.

Верхний ряд полос представляет все возможные переходы с длинами волн Wavelength (в нанометрах). В нижнем ряду высота полос пропорциональна рассчитанной величине силы осциллятора (Oscillator Strength), так что запрещенные переходы имеют полосы нулевой высоты. Для детального просмотра линий имеются ползунки Pan и Zoom, посредством которых можно соответственно перемещать и расширять изображение спектра. Щёлкнув мышью на интересующей полосе, можно её выделить. Выделив мышью нужную полосу, можно получить более детальную информацию о соответствующем переходе. При помощи кнопки Copy спектр может быть скопирован в буфер обмена Windows. Полная информация об электронном спектре может быть сохранена в Log-файле (перед началом вычислений его необходимо открыть с помощью пункта Start Log пункта меню File, а после выполнения расчетов закрыть – Stop Log).

Помимо длины волны и силы осциллятора электронное состояние характеризуется также степенью вырождения (Degeneracy). Одному и тому же значению энергии может соответствовать несколько волновых функций, те несколько различных стационарных состояний. Число состояний, имеющих одно и то же значение энергии, определяет кратность, степень вырождения или статистический вес уровня и обозначается часто g . Если под действием каких-то дополнительных факторов энергии вырожденных состояний становятся различными, то вырождение снимается, а в спектрах появляются дополнительные линии – происходит расщепление вырожденного энергетического уровня. Каждому электронному состоянию молекулы соответствуют определенные физические и химические свойства: форма молекулы, дипольный момент, реакционная способность. Например, молекула ацетилена в основном состоянии линейна, длины связей составляют $R_{C-H}=0,1058$ нм, $R_{C-C}=0,1208$ нм. При переходе в первое возбужденное состояние длина связи C-C увеличивается до 0,1388 нм, а угол

Н-С-С уменьшается до 120° , т.е. молекула становится уже не линейной, а плоской, причем связи С-Н могут располагаться в цис- и транс- положениях относительно тройной связи.

В возбужденном электронном состоянии молекула может находиться не бесконечно, а в течение определенного времени – времени жизни. По величине времени жизни состояния характеризуются как долгоживущие (метастабильные), время жизни которых $\sim 10^4$ с и короткоживущие, $\sim 10^{-9}$ с (обычно 10^{-9} – 10^{-10} с). Переход из возбужденного состояния в состояние с меньшей энергией может происходить самопроизвольно (спонтанно) или под воздействием внешних причин (электромагнитного излучения, столкновения с другой молекулой и т.д.). Если при этом испустится или поглотится квант электромагнитного излучения, величина которого определяется разностью энергий состояний, то переход называется радиационным. Помимо радиационных, существуют так называемые безызлучательные переходы, при которых энергия электронного возбуждения превращается в теплоту или в другой вид энергии, расходуется на колебания ядер, химическую реакцию.

Методика и порядок выполнения работы

Углеродный кластер со структурой алмаза в программе HyperChem получаем следующим образом: к атому углерода, с помощью функции Add Hydrogens добавляем 4 атома водорода, замещаем их на атомы углерода (левой клавишей), к которым, в свою очередь, присоединяем водород. Далее ещё один раз заменяем атомы водорода на углерод и покрываем их водородом. После этого некоторые атомы водорода попарно сольются. Их необходимо удалять, заменяя одним атомом углерода, который должен быть соединен с двумя соседними атомами углерода. Для этого сначала замените один атом водорода на углерод (левой клавишей), затем удалите второй атом водорода (правой клавишей) и только после этого соедините новый атом углерода с тем, что был связан с удаленным водородом. Структура модели

при таком способе построения должна оставаться симметричной. Продолжая таким образом можно увеличивать кластер до необходимых размеров. При завершении модели можно удалить оставшиеся атомы водорода и получить в результате просто углеродный кластер. А можно ещё один раз использовать функцию Add Hydrogens и получить в итоге кластер с гидрогенизированной поверхностью (рис 4).

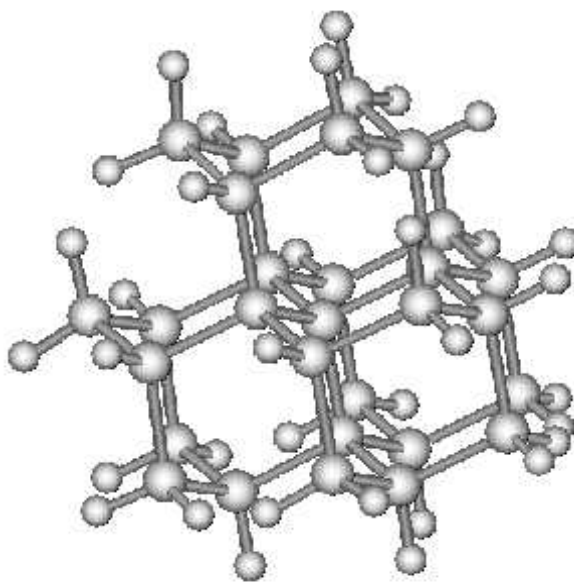


Рисунок 4 – Гидрогенизированный кластер с решёткой алмаза.

Для окислирования поверхности после последнего использования функции Add Hydrogens замените на кислород не только слившиеся атомы водорода, но и остальные, выбирая при этом пары близко расположенных атомов.

Если необходимо гидроксилировать поверхность, то постройте сначала гидрогенизированную модель. Затем все атомы водорода замените на атомы кислорода и далее с помощью функции Add Hydrogens к каждому атому кислорода присоедините по атому водорода для образования связи C–OH.

В случае аминирования поверхности, также постройте сначала гидрогенизированную модель и замените все атомы водорода на атомы азота. Затем с помощью функции Add Hydrogens к каждому атому азота присоедините по два атома водорода для образования связи C–NH₂.

По завершении построения модели оптимизируйте её.

Многовариантное задание

Постройте модель функционизированного кластера 4А-элемента в соответствии с заданием вашего варианта (таблица 1), содержащую не более 20 атомов. Оптимизируйте структуру модели сначала методом ММ+, а затем полуэмпирическим методом (PM3). Рассчитайте электронный спектр этого кластера, используя метод ZINDO/S. Для этого активируйте в опциях данного метода конфигурационное взаимодействие, выбрав Singly Excited, установите критерий максимальной возбуждающей энергии E_{exc} на 10 эВ и далее запустите расчет (Single Point). По окончании откройте окно со спектром, выбрав пункт Electronic Spectrum. Укажите в табл. 2 характеристики пяти наиболее сильных полос поглощения.

Таблица 1 – Варианты заданий

№ варианта	Элемент 4А подгруппы	Элемент (группа) для функционизации
1	C	Кислород
2	Si	Кислород
3	Ge	Кислород
4	Sn	Кислород
5	C	Гидроксильная группа
6	Si	Гидроксильная группа
7	Ge	Гидроксильная группа
8	Sn	Гидроксильная группа
9	C	Аминогруппа
10	Si	Аминогруппа
11	Ge	Аминогруппа
12	Sn	Аминогруппа
13	Si	Водород
14	Ge	Водород

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).

Отчёт должен содержать:

- 1) наименование и цель работы;

- 2) рисунок модели малого алмазоподобного кластера и его электронный спектр;
- 3) таблицу 2 (укажите нумерацию полос, внесённых в таблицу, на рисунках соответствующих спектров).

Таблица 2 – Результаты расчётов

№ п/п	4А- элемент	Функ- циоли- зация	Интенсивные полосы на электронном спектре		
			, нм	Degeneracy	Transition

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Общие представления о молекулярной спектроскопии. Что характеризуют электронные спектры?
2. Как проводится расчёт электронных спектров в HyperChem? В чём суть метода конфигурационного взаимодействия?

Практическое занятие №9

РАСЧЁТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ АЛМАЗОПОДОБНЫХ КЛАСТЕРОВ

Цель и содержание работы. Приобрести общие теоретические представления о молекулярной спектроскопии. Овладеть приёмами моделирования алмазоподобных кластеров из атомов элементов 4А подгруппы и анализа колебательных спектров моделей.

Теоретическое обоснование

В колебательной спектроскопии поглощение фотона h вызывает переход между двумя колебательными уровнями E_n :

$$E_n = E_0 + n h \nu$$

где n колебательное квантовое число (положительное целое). В соответствии с правилом отбора

$n = 1$, поэтому инфракрасные переходы наблюдаются только между соседними колебательными уровнями и имеют частоту ν_0 , называемую характеристической модой.

Практически важным видом колебательной спектроскопии является раман-спектроскопия (комбинационное рассеяние). В рамановском рассеянии измеряют разность

$$\left| \nu_{inc} - \nu_{scat} \right|$$

между частотами падающего ν_{inc} и рассеянного ν_{scat} излучения. С этой разностью связана частота колебаний оптической ветви фононной моды.

Наблюдаются два случая рассеяния, при которых происходит изменение частоты излучаемого фотона: 1) $\nu_{inc} > \nu_{scat}$ соответствует стоксовским линиям, и 2) $\nu_{inc} < \nu_{scat}$ - антистоксовским. Они называются неупругими.

Активные в ИК-диапазоне колебательные моды возникают вследствие изменения электрического дипольного момента молекулы, в то время как рамановски активные моды обусловлены изменением поляризуемости P_{ind}/E , когда вектор напряжённости электрического поля падающего света E вызывает изменение дипольного момента ind в образце. Некоторые колебательные моды ИК-активны, т.е. видны в обычных ИК-спектрах, некоторые рамановски активны.

Перед началом расчётов колебательных спектров молекулярная структура должна быть оптимизирована. Наличие отрицательных частот в рассчитанном спектре является признаком несоответствия геометрии минимуму потенциальной энергии. Точность расчёта колебательного спектра молекулы зависит как от соответствия геометрии модели реальной структуре молекулы, так и от выбранного метода расчета энергии. При использовании полуэмпирических квантово-химических методов методы AM1 и PM3 дают лучшую сходимость результатов с экспериментом по сравнению с методами CNDO и INDO. Для неэмпирических методов точность расчётов возрастает с расширением базиса.

Расчет колебательных спектров для выбранного квантово-химического метода производится с помощью пункта Vibrations пункта меню Compute. При его запуске программа непосредственно приступает к расчету спектра в процессе, которого в статусной строке выдаются сообщения о ходе вычислительного процесса. После окончания вычислений в пункте меню Compute становится доступным пункт Vibrational Spectrum. При активации которого открывается одноименная вкладка (рис. 3), с помощью которой можно просмотреть рассчитанный спектр, а также произвести анимацию нормальных колебаний.

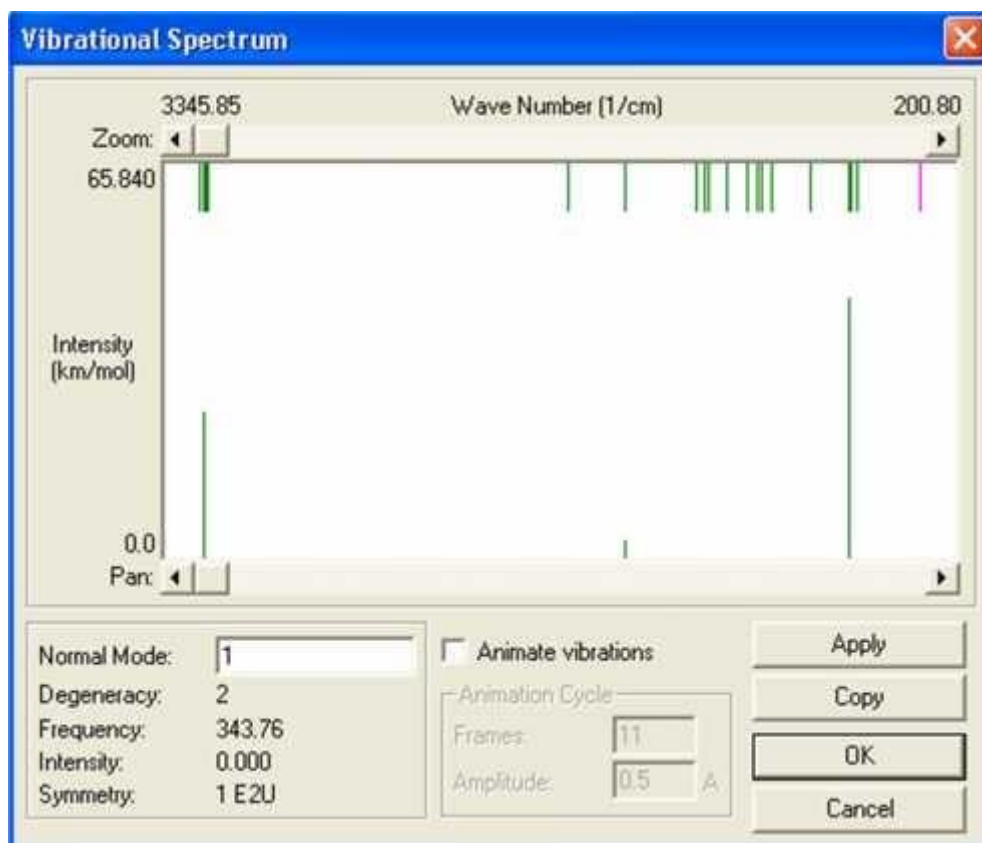


Рисунок 3 – Вид вкладки просмотра вибрационного спектра

Монохроматическое излучение (длина волны постоянна λ_{const})

наряду с λ и может характеризоваться волновым числом $\tilde{\nu}$, см^{-1} :

$$h \nu = hc / \lambda; \quad \tilde{\nu} = 1 / \lambda \cdot c,$$

где c – скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме. Волновые числа характеризуют число длин волн, укладывающихся на отрезке единичной длины (1 см). Их использование является общепринятым при рассмотрении инфракрасных спектров.

В окне вкладки изображение спектра представлено в виде двух рядов линий, положение которых определяется соответствующей частотой нормальных колебаний (см^{-1}). Верхний ряд линий представляет все частоты нормальных колебаний, в нижнем ряду высота линии для каждой частоты пропорциональна интенсивности перехода. В случае запрещенности переходов интенсивность линий равна нулю. Для выделенной полосы в левой нижней части формы выводится соответственно номер нормальной частоты (Normal Mode), фактор вырождения (Degeneracy), частота (Frequency), интенсивность (Intensity), и тип симметрии (Symmetry). При

включенной галочке **Animate Vibrations** можно визуализировать соответствующее нормальное колебание. Для этого в пункте полей **Animation Cycle** необходимо установить параметры цикла анимации изображения: число изображений за цикл (**Frame**) и амплитуду вибраций (**Amplitude**) в ангстремах. После этого при нажатии кнопки **Apply** в главном окне программы изображение модели начнет вибрировать, повторяя форму данного нормального колебания.

Многовариантное задание

Постройте модель функционизированного кластера 4А-элемента в соответствии с заданием вашего варианта (таблица 1), содержащую не более 50 атомов. Оптимизируйте структуру модели сначала методом ММ+, а затем полуэмпирическим методом (РМ3). Рассчитайте вибрационный спектр кластера (**Compute\Vibrations**) и по завершении расчётов откройте окно со спектром, выбрав пункт **Vibrational Spectrum**. Укажите в табл. 2 характеристики пяти наиболее сильных полос поглощения. Рассмотрите соответствующие этим полосам колебательные моды атомов кластера, визуализировав их посредством анимации.

Таблица 1 – Варианты заданий

№ варианта	Элемент 4А подгруппы	Элемент (группа) для функционизации
1	C	Кислород
2	Si	Кислород
3	Ge	Кислород
4	Sn	Кислород
5	C	Гидроксильная группа
6	Si	Гидроксильная группа
7	Ge	Гидроксильная группа
8	Sn	Гидроксильная группа
9	C	Аминогруппа
10	Si	Аминогруппа
11	Ge	Аминогруппа
12	Sn	Аминогруппа
13	Si	Водород
14	Ge	Водород

Содержание отчёта и его форма

Отчёт оформить в электронном виде (Microsoft Word for Windows XP).

Отчёт должен содержать:

- 1) наименование и цель работы;
- 2) рисунок модели большого алмазоподобного кластера и его колебательный спектр;
- 3) таблицу 2 (укажите нумерацию полос, внесённых в таблицу, на рисунках соответствующих спектров).

Таблица 2 – Результаты расчётов

№ п/п	4А- элемент	Функ- циоли- зация	Интенсивные полосы на колебательном спектре	
			$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	I, km/mol

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Что такое колебательная спектроскопия? Каких видов она бывает?
2. Как проводится расчёт колебательных спектров в HyperChem?

Какую информацию даёт полученный спектр?

Компьютерное моделирование решения уравнений

Требуется решить уравнение $f(x) = 0$ либо методом Ньютона, либо методом пропорциональных частей, либо методом итерации. Положительно будет оценено, если студент применит для решения уравнения одновременно и метод Ньютона, и метод пропорциональных частей.

В качестве корней уравнения должны быть получены одно или несколько значений аргумента x , при которых значение функции $f(x)$ равно нулю, или иначе говоря, которые являются абсциссами точек пересечения графика $y = f(x)$ с осью абсцисс.

Теория Решение уравнений может быть использовано для определения таких условий, при которых зависимый параметр достигнет установленного значения. Например, если известен закон $T = f(r)$ распределения температуры T от расстояния r на поверхности материала вокруг области локального воздействия лазерного излучения, то решение уравнения

$$f(r) = 0$$

позволит определить границу, до которой распространяется тепло. Метод Ньютона (метод касательных):

Пусть кривая $y = f(x)$ изображена на координатной плоскости так, что очевидно наличие корней уравнения.

Метод применяется, если кривая $y = f(x)$ не меняет знак в промежутке $[a_1, b_1]$, в котором заключен корень. Если вторая производная функции $f''(x)$ сохраняет в этом промежутке знак, то за первое приближение к искомому корню уравнения следует принять то из чисел a_1 или b_1 , для которого выполняется условие

$$f(x) \cdot f''(x) > 0$$

В точке кривой, соответствующей абсциссе первого приближения (пусть b_1), проводится касательная. Точка пересечения этой касательной с осью абсцисс представляет приближение к корню b_2 , лучшее, чем b_1 , и расположенное с той же стороны от корня. Тогда:

$$b_2 = b_1 - \frac{f(b_1)}{f'(b_1)}$$

Повторим это рассуждение для нового приближения b_2 и далее. Последовательность $b_1, b_2, b_3, b_4, \dots$ стремится к искомому корню.

Метод пропорциональных частей (метод хорд): Пусть кривая $y = f(x)$ изображена на координатной плоскости так, что очевидно наличие корней уравнения.

Метод применяется, если на промежутке $[a_1, b_1]$, в котором заключен корень уравнения $f(x) = 0$, кривая $f''(x)$ не меняет знака и $f'(x)$ не обращается в нуль. Проведем отрезок между теми точками кривой, абсциссы которых

соответствуют числам a_1 и b_1 . Точка пересечения этого отрезка с осью абсцисс представляет приближение к корню a_2 . Тогда:

$$a_2 = \frac{b_1 f(a_1) - a_1 f(b_1)}{f(a_1) - f(b_1)}$$

Повторим это рассуждение для нового промежутка приближения и далее. Последовательность $a_1, a_2, a_3, a_4, \dots$ стремится к искомому корню. Метод итерации: Напишем исходное уравнение $f(x) = 0$ в виде $\varphi(x) = \psi(x)$. Выбирается значение x_0 абсциссы приблизительной точки пересечения кривых $y = \varphi(x)$ и $y = \psi(x)$. При x_0 определим значение ординаты y_0 для той кривой, для которой наклон касательной имеет меньшую по абсолютному значению величину, или иначе говоря, которая расположена под меньшим углом к оси абсцисс, то есть производная которой имеет меньшее значение в данной точке. Тогда подстановка значения y_0 в другую функцию даст возможность определить лучшее приближение x_1 к искомому корню уравнения. Повторим это рассуждение для нового приближения x_1 и далее. Последовательность $x_0, x_1, x_2, x_3, \dots$ стремится к искомому корню

Обработка задания до программного моделирования

При решении методом Ньютона либо методом пропорциональных частей сначала строится грубое изображение кривой $y = f(x)$ на координатной плоскости. Существенно, чтобы было очевидно наличие точек пересечения кривой с осью абсцисс. Эти точки и будут являться корнями уравнения $f(x) = 0$. Требуется найти все корни уравнения, следовательно в программе, моделирующей численный метод, должно быть предусмотрено приближение к каждой точке.

По методу Ньютона производится проверка первого приближения на условие:

$$f(x) \cdot f''(x) > 0.$$

Если же проверяемая точка не удовлетворяет этому условию, то первое приближение выбирается с другой стороны от точки пересечения кривой с осью абсцисс. Следует заметить, что таким образом первое приближение в

методе Ньютона располагается со стороны положительной выпуклости функции.

Для метода Ньютона и метода пропорциональных частей при выборе первого приближения необходимо обратить внимание, чтобы не было параллельности оси абсцисс и перегиба кривой $y = f(x)$ на промежутке $[a_1, b_1]$.

При решении методом итерации тоже сначала строится грубое изображение кривых $y = \varphi(x)$ и $y = \psi(x)$. Существенно, чтобы было очевидно наличие точек пересечения кривых. Абсциссы этих точек и будут являться корнями уравнения $f(x) = 0$.

Задачи

1) $x^3 - 10x - 5 = 0$;

6) $5\sin(x) - x^2 + 5 = 0$;

2) $x^4 - 10x^2 - 20 = 0$;

7) $\sin(x^2) + x^4 - 5 = 0$;

3) $x^4 - 5x^3 - 15x^2 + 7 = 0$;

8) $\cos(12x) + 6x^2 + 6 = 0$;

4) $\exp(x) - 5x^2 + 5x = 0$;

9) $\cos(5x^2 + x) + x^3 + 5x = 0$;

5) $\exp(x^2) + x^2 - 10 = 0$;

8) $\operatorname{tg}(x) - x^2 + 10 = 0$.

Программная реализация интерполяции функции

Пусть задана таблица, содержащая n пар значений неких параметров: $x_1, y_1; x_2, y_2, \dots, x_n, y_n$. Эти параметры связаны функцией $y(x)$, которая будет считаться неизвестной нам. Требуется выполнить интерполяцию данных методом Ньютона либо методом Лагранжа.

В качестве результата интерполяции должна быть получена функция $P(x)$, про которую будет считаться, что она достаточно точно описывает зависимость между парами значений в таблице, или иначе говоря, кривая $y = P(x)$ достаточно точно проходит через все известные дискретные значения функции $y(x)$.

Студент может выразить приближенную функцию $P(x)$ в виде формулы. Либо студент может определить несколько пар значений, которые будут связаны функцией $P(x)$, или иначе говоря, определить координаты произвольных точек кривой $y = P(x)$. Теория Интерполяции данных стоит

применять во всех случаях, когда исследуется связь между двумя параметрами. Например, в эксперименте могут быть измерены мощность генерации лазерного излучения в зависимости от тока, подаваемого на устройство накачки, или объём испаряемого материала в зависимости от плотности мощности лазерного излучения, падающего на заготовку.

Интерполяция позволит определить такие значения зависимого параметра, для которых измерения не проводились, для которых значения другого параметра не были заданы. Интерполяция даст значения зависимого параметра точнее, чем усреднение, выявит закон изменения величин более точный, чем аппроксимация. Интерполяционный полином Ньютона: Определим разделенные разности табулированной функции $y(x)$ первого, второго и т.д. порядка при помощи формул соответственно:

$$y(x_i, x_j) = \frac{y_i - y_j}{x_i - x_j}, \quad y(x_i, x_j, x_k) = \frac{y(x_i, x_j) - y(x_j, x_k)}{x_i - x_k}$$

Тогда можем описать приближенную функцию $P(x)$ в виде многочлена n -й степени при помощи интерполяционной формулы Ньютона:

$$P(x) = y(x_0) + \sum_{k=0}^n [(x - x_0) \cdot (x - x_1) \cdot \dots \cdot (x - x_{k-1}) \cdot y(x_0, x_1, \dots, x_k)].$$

Интерполяционный полином Лагранжа: Можем описать приближенную функцию $P(x)$ в виде многочлена n -й степени при помощи интерполяционной формулы Лагранжа:

$$P(x) = \sum_{i=0}^n y_i \frac{\prod_{\substack{s=0 \\ s \neq i}}^n (x - x_s)}{\prod_{\substack{s=0 \\ s \neq i}}^n (x_i - x_s)}$$

Отметим, что если в интерполяционных полиномах оставить x неизвестным, то будет определена приближенная функция $P(x)$ в виде формулы, представляющей собой полином (многочлен). А если x будет присвоено конкретное значение, то будет лишь вычислено соответствующее значение $P(x)$.

Обработка задания до программного моделирования не требуется.

Рекомендации по составлению алгоритма и по программированию

Следует записать начальные данные в массив, это позволит удобно моделировать дальнейшие вычисления.

При решении методом Ньютона очевидно, что в программе сначала должен быть смоделирован этап циклических вычислений разделенных разностей. Значения находимых разделённых разностей удобно будет присваивать соответствующим ячейкам двумерного массива. Размер массива должен определяться тем, сколько на основе имеющихся начальных данных может быть вычислено разделённых разностей первого порядка (для первого порядка – больше, чем для остальных) и вплоть до какого порядка будет продолжаться вычисление.

Разделённые разности первого порядка вычисляются на основе начальных данных, разделенные разности высших порядков – на основе уже вычисленных разделённых разностей предыдущего порядка. Если начальные данные и значения находимых разделённых разностей будут присваиваться ячейкам единого массива, то вычисление разделённых разностей как первого, так и более высоких порядков может быть смоделировано в единственном цикле. Этот цикл будет иметь два вложенных уровня: вычисление значений всех разделенных разностей k -го порядка; переход к вычислению разделенных разностей $k+1$ -го порядка.

При применении обоих методов интерполяционная формула имеет громоздкий вид, поэтому при определении приближенной функции $P(x)$ стоит также прибегнуть к построению цикла. Такой цикл в любом случае будет иметь два вложенных уровня. Если $P(x)$ определяется в виде формулы, то основной задачей является вычисление численных коэффициентов при отдельных членах находимого полинома, то есть при оставшемся неизвестным x , которое в ходе выполнения вычислений достигает разных степеней: $x_0, x_1, x_2, \dots, x_n$. Тогда уровни цикла имеют следующий вид: вычисление численных коэффициентов при $x_0, x_1, x_2, \dots, x_n$ на этапе выполнения арифметических действий для одного из членов интерполяционной формулы; переход к аналогичной обработке следующего члена. Удобно будет создать массив, куда

в соответствующие ячейки будут записываться вычисляемые численные коэффициенты при $x_0, x_1, x_2, \dots, x_n$.

Вывод на экран формулы полинома $P(x)$ тоже лучше смоделировать в виде цикла.

Если же в программе вычисляется дискретное значение $P(x)$, то уровни цикла, в котором моделируется интерполяционная формула, имеют следующий вид: вычисление значения k -го члена интерполяционной формулы при задаваемом x ; переход к вычислению значения $k+1$ -го члена. Когда требуется смоделировать вычисление значения $P(x)$ при нескольких различных аргументах x , то следует описанный двухуровневый цикл заключить внутри цикла, задающего при очередном прохождении следующее значение x .

1) $y = \exp(x)$

x	y
1	2,7
1,5	4,5
2	7,4
2,5	12,2
3	20,1
3,5	33,1
4	54,6
4,5	90,0
5	148,4
5,5	244,7

2) $y = \exp(x^2)$

x	y
0,1	1,0
0,3	1,1
0,5	1,3
0,7	1,6
0,9	2,2
1,1	3,4
1,3	5,4
1,5	9,5
1,7	18,0
1,9	37,0

3) $y = \sin x$

x	y
1	0,84
1,5	1,00
2	0,91
2,5	0,60
3	0,14
3,5	-0,35
4	-0,76
4,5	-0,98
5	-0,96
5,5	-0,71

4) $y = \cos x$

x	y
2	0,91
4	-0,76
6	-0,28
8	0,99
10	-0,54
12	-0,54
14	0,99
16	-0,29
18	-0,75
20	0,91

5) $y = \sin x + \cos x$

x	y
1	1,4
1,5	1,1
2	0,5
2,5	-0,2
3	-0,8
3,5	-1,3
4	-1,4
4,5	-1,2
5	-0,7
5,5	0,0

6) $y = \operatorname{tg} x$

x	y
0,1	0,10
0,17	0,17
0,24	0,24
0,31	0,32
0,38	0,40
0,45	0,48
0,52	0,57
0,59	0,67
0,66	0,78
0,73	0,89

7) $y = \ln x$

x	y
2	0,69
4	1,39
6	1,79
8	2,08
10	2,30
12	2,48
14	2,64
16	2,77
18	2,89
20	3,00

8) $y = \log_3 x$

x	y
10	2,1
40	3,36
70	3,87
100	4,19
130	4,43
160	4,62
190	4,78
220	4,91
250	5,03
280	5,13

9) $y = 4^x$

x	y
1	4
1,5	8
2	16
2,5	32
3	64
3,5	128
4	256
4,5	512
5	1024
5,5	2048

10) $y = 2^{5x}$

x	y
0,1	1,4
0,3	2,8
0,5	5,7
0,7	11,3
0,9	22,6
1,1	45,3
1,3	90,5
1,5	181,0
1,7	362,0
1,9	724,1

11) $y = \sqrt{x^3 + x}$

x	y
2	3,2
4	8,2
6	14,9
8	22,8
10	31,8
12	41,7
14	52,5
16	64,1
18	76,5
20	89,6

12) $y = \sqrt{5x^2}$

x	y
10	22,4
40	89,4
70	156,5
100	223,6
130	290,7
160	357,8
190	424,9
220	491,9
250	559
280	626,1

Компьютерное моделирование математического дифференцирования

Пусть задана таблица n пар значений неких параметров, связанных известной нам функцией $y(x)$. Пусть выполнена интерполяция данных. Требуется вычислить численные производные первого и второго порядка по табличным данным для всех соседних пар значений. На тех же промежутках также требуется вычислить производные первого и второго порядка для функции $y(x)$ и для интерполяционного полинома $P(x)$.

В качестве результата дифференцирования для каждого промежутка должны быть получены по три значения производных первого порядка и по

три значения производных второго порядка. Желательно также для каждого промежутка сравнить производные одинакового порядка.

Теория

Производной (дифференциалом) функции называется предел отношения приращения функции, отнесённого к приращению аргумента (то есть, когда приращение аргумента стремится к бесконечно малой величине). Численный дифференциал, определяемый на основе таблицы дискретных значений, будет гораздо грубее описывать взаимосвязь приращений параметров. Производная первого порядка задаёт скорость изменения значений параметра, производная второго порядка задаёт ускорение, третьего – характеризует скорость изменения ускорения и т.д. Производная функции покажет закон, по которому изменяются скорости и ускорения параметра, позволит судить об их мгновенных значениях. А численные производные дадут конкретные значения скорости и ускорения зависимого параметра на конкретном промежутке между двумя дискретными значениями задаваемого параметра.

На основании аппроксимации полиномом Ньютона производные функции первого и второго порядков определяются при помощи формул соответственно:

$$y'(x) = \frac{y(x_i) - y(x_j)}{x_i - x_j}, \quad \frac{1}{2} y''(x) = \frac{1}{x_i - x_k} \left(\frac{y_i - y_j}{x_i - x_j} - \frac{y_j - y_k}{x_j - x_k} \right).$$

Производные функций чаще бывает нужно получать при расчётах, численные производные в основном требуются при экспериментальной деятельности. Например, может требоваться оценить изменение температуры T на поверхности материала в зависимости от времени t воздействия лазерного излучения. При предварительном расчёте результата обработки сначала выберем из литературы подходящую формулу, типа: $T = f(t)$. Затем найдём закон скорости изменения температуры, взяв первую производную от той формулы: $T = (t)$. А получив данные измерений, типа: $T_1, t_1; \dots; T_n, t_n$, вычислим численные производные первого порядка, следовательно, определим значения скоростей в разные промежутки времени.

Обработка задания до программного моделирования не требуется.

Рекомендации по составлению алгоритма и по программированию

Производные $y(x)$ (известной из начальных данных) и $P(x)$ (найденной при выполнении работы 1.4.) вычисляются с некоторой точностью, задаваемой студентом. За точность вычислений здесь принимается приращение аргумента. Обобщённо говоря, производные функций $y(x)$ и $P(x)$ вычисляются на промежутке, принадлежащем промежутку между соседними парами значений из таблицы. Например, производная первого порядка вычисляется по табличным данным на промежутке $x_1, y_1; x_2, y_2$. Тогда производные функций $y(x)$ и $P(x)$ вычисляются по таким $x_{11}, y_{11}; x_{12}, y_{12}$, для которых: $x_1 \geq x_{11} > x_{12} \geq x_2$, $y_1 \geq y_{11} > y_{12} \geq y_2$. Кстати, для расчёта производных функций $y(x)$ и $P(x)$ можно использовать различные $x_{11}, y_{11}; x_{12}, y_{12}$.

Сравнение производных можно моделировать несколькими способами. Например, указывать на какую величину отличны друг от друга вычисленные производные. Или задать величину максимально допустимых различий между производными, и указывать только на наличие недопустимых различий, то есть отмечать когда модуль разности между значениями производных будет превышать задаваемый студентом предел. Или для каждого промежутка указывать наибольшее и наименьшее значения производных (либо их равенство).

Отметим, что в данной работе все вычисления можно моделировать в единственном цикле. В тот же цикл можно сразу включить и моделирование вывода на экран значений производных и результатов их сравнения.

Компьютерное моделирование математического интегрирования

Начальные данные

Требуется найти определённый интеграл функции $f(x)$ либо методом прямоугольников (правых, левых или средних), либо методом трапеций, либо методом парабол. Функция $f(x)$ к данному заданию берётся из набора данных 5 Приложения 3, пределы интегрирования приведены в наборе данных 6, варианты заданий даны в Приложении 4.

В качестве результата интегрирования должно быть получено значение площади фигуры, соответствующей интегралу.

Теория

Физическим значением определённого интеграла функции $f(x)$ будет площадь фигуры, ограниченной графиком функции $f(x)$, осью абсцисс и пределами интегрирования. Для вычисления интеграла суммируются площади элементарных участков, границы этих участков определяются за счет разбиения отрезка интегрирования $[a, b]$ на N интервалов разбиения. Двойной интеграл (интеграл по площади) можно представить как объём, ограниченный с боков пределами интегрирования по двум координатам и заключённый между координатной плоскостью и участком поверхности, определяемом функцией. Впрочем, в работе будет рассмотрено только вычисление однократного интеграла.

На практике вычисление интеграла может требоваться, например, для определения площади расплавленного участка на поверхности, который увеличивается в течение лазерного воздействия. Тогда в качестве интегрируемой функции выступит изотермическое уравнение, в качестве пределов интегрирования будут приняты времена начала и конца воздействия. А если в этом случае использовать двойной интеграл, то можно определить объём ванны расплава.

Ещё пример. Распределение интенсивности в сечении пучка лазерного излучения может быть неравномерно, поэтому принято ограничивать пятно по некоторому уровню интенсивности, иначе говоря, границы пятна ограничены некоторой минимально допустимой мощностью излучения. Распределение интенсивности быть многомодовым, то есть могут наблюдаться несколько максимумов интенсивности, следовательно, пятно может иметь сложную форму. Интегрируя закон распределения интенсивности и принимая уровень ограничения как пределы интегрирования, получим данные о плотности энергии, приносимой на область обработки. Двойной интеграл позволит определить количество приносимой энергии.

Метод прямоугольников: В этом случае элементарные участки представляются в виде прямоугольников. Тогда при равномерном разбиении интеграл функции $f(x)$ выглядит так:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \sum_{n=0}^N hf(x_n) + R_n, \quad h = \frac{b-a}{N},$$

где R_n – ошибка вычисления интеграла. Значение x_n должно принадлежать интервалу разбиения. Обычно выбирается значение правого конца интервала разбиения, левого конца или же середины, тогда говорят соответственно о методе правых, левых или средних прямоугольников. Иначе говоря, одна из меньших сторон прямоугольника совпадает с интервалом разбиения и принадлежит оси абсцисс. А другой стороной прямоугольник может касаться графика функции $f(x)$ в точке, абсцисса которой совпадает с точкой правого конца, левого конца или серединой интервала разбиения (рис. 1). Лучше всего выбирать x_n как среднее значение интервала разбиения, так как при этом получается выше точность. Тогда x_n определяется следующим образом:

$$x_n = a + \frac{h}{2} + h(n-1).$$

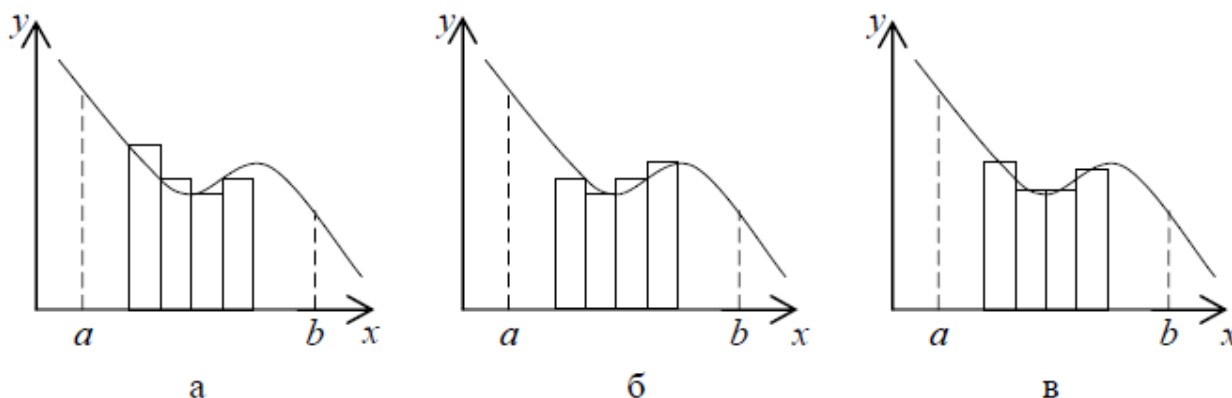


Рисунок 1 – Площадь интеграла разбивается на элементарные участки:

а – метод правых прямоугольников; б – метод левых прямоугольников;
в – метод средних прямоугольников

Метод трапеций: Можно заменить прямоугольники трапециями, одна сторона которых соединяет функцию в точках концов интервалов разбиения, или иначе говоря, абсциссы точек, в которых две соседних вершины трапеции

касаются графика функции $f(x)$, совпадают с точками концов интервала разбиения, представляющих собой противоположные вершины трапеции (рис. 2). Тогда при равномерном разбиении интеграл функции $f(x)$ имеет вид:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{1}{2} \sum_{n=0}^N h[f(x_{n-1}) + f(x_n)] + R_n, \quad h = \frac{b-a}{N}, \quad x_n = a + hn$$

или:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \sum_{n=0}^N hf(x_n) - \frac{1}{2} h[f(a) + f(b)] + R_n, \quad h = \frac{b-a}{N}, \quad x_n = a + hn.$$

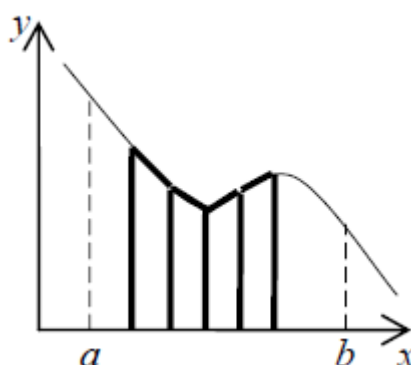


Рисунок 2 – Площадь интеграла разбивается на элементарные участки по методу трапеций

Метод парабол: На отрезке $[x_{2n-2}, x_{2n}]$ сторону трапеции можно заменить параболой, построенной по значениям $f(x_{2n-2})$, $f(x_{2n-1})$, $f(x_{2n})$. Тогда при условии, что отрезок $[a, b]$ разбит на $2N$ равных частей интеграл функции $f(x)$ вычисляется следующим образом:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{h}{3} [(y_0 + y_{2n}) + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{2n-1}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{2n-2})] + R_n,$$

$$h = \frac{b-a}{2n}, \quad y_n = f(x_n).$$

Обработка задания до программного моделирования не требуется.

Рекомендации по составлению алгоритма и по программированию

Про площадь фигуры можно заранее сказать, что она будет лежать в пределах от нуля до произведения разности пределов интегрирования на

максимальное значение функции $f(x)$, достигаемое на отрезке интегрирования $[a, b]$. N (или h) задаётся студентом. Малая R_n в расчёте не учитывается.

Циклические вычисления в программе должны быть смоделированы, какой бы метод для суммирования площадей элементарных участков не был выбран.

Положительно будет оценено, если в программе студент дополнительно смоделирует интегрирование различными методами (рекомендуется включить в тот же цикл) и сравнение результатов.

Компьютерное моделирование решения уравнения в частных производных разностным методом

Начальные данные

Требуется решить одномерное уравнение теплопроводности разностным методом для случая воздействия теплового потока на поверхность материала.

Заготовка материала представляет собой пластину, одна из сторон которой подвергается воздействию лазерного излучения. В качестве результата задания должно быть определено численное значение температуры T на заданном расстоянии от поверхности материала в заданный момент времени.

Теория

Уравнение теплопроводности будет одномерным, если теплота в материале будет распространяться только в одном направлении. Следует сказать, что при воздействии лазерного излучения это возможно в двух идеальных случаях. При нагреве торца тонкого стержня тепло идёт вдоль оси этого стержня. Либо при равномерном воздействии на всю поверхность плоской грани заготовки тепло распространяется перпендикулярно нагреваемой поверхности по направлению к другой стороне. Если принять, что теплоотвод в стороны (например, в окружающий воздух, в держатели заготовки) отсутствует, тогда можно привести исходное уравнение теплопроводности к относительно простому виду – одномерному.

Само одномерное уравнение теплопроводности так и не запишем, представим его позже в разностном виде. Сначала записываются начальные и

краевые условия. К начальным условиям относится описание состояния объекта до начала действия. В данном случае это то, что температура материала в начальный момент времени на любой глубине равна комнатной температуре. К граничным относятся условия, наложенные на решение на границе рассматриваемой области. В данном случае это отсутствие теплоотвода с поверхностей материала в окружающую среду (для упрощения) и параметры воздействия теплового потока.

Глубина распространения лазерного излучения в веществе зависит от свойств материала и длины волны излучения. Например, в металлах наблюдается поверхностное поглощение в широком диапазоне спектра. Пусть для простоты считается, что излучение используемого лазера поглощается только на поверхности.

Предположим, что воздействие лазерного излучения происходит по всей площади одной из сторон плоскопараллельной пластины известной толщины. Тогда очевидно, что имеет место импульсное воздействие лазерного излучения, для которого соблюдается условие: $r_0 \gg at$, где r_0 – радиус сечения пучка излучения на поверхности материала, a – температуропроводность материала, параметр at характеризует глубину распространения излучения в материале. Тогда для поверхностного поглощения и импульсного воздействия, согласно, температура на поверхности может быть определена по формуле:

$$T = \frac{2q_0(1-R)\sqrt{at}}{k\sqrt{\pi}} + T_i$$

где q_0 – плотность мощности лазерного излучения (которая может изменяться со временем), R – коэффициент отражения излучения данной длины волны от поверхности материала, k – теплопроводность материала. Кстати, a можно определить следующим образом: $a = k/\rho c$, где ρ – плотность, c – теплоемкость материала.

Введем сетку $T(r, t)$ по расстоянию r и времени t , шаги переменных составляют величины h и τ , индексы переменных в узлах сетки n и m соответственно. Проще всего представить сетку в виде набора слоёв материала,

расположенных на шаге расстояния h , причем для этого набора существует множество временных состояний, каждое из которых фиксируется через шаг времени τ . Узлом сетки является температура, которая достигается на каком-либо n -ном слое к m -ному моменту времени.

В зависимости от выбранного шаблона применяются соответствующие разностные схемы. Например, известна $T(r_n, t_m)$, и неизвестной является $T(r_n, t_{m+1})$ на этом же слое в следующий момент времени. Если для её вычисления используем $T(r_{n+1}, t_{m+1})$ и $T(r_{n-1}, t_{m+1})$, которые будут на окружающих участках к $m+1$ -ому моменту, то применяется следующая разностная схема:

$$\frac{1}{\tau} [T(r_n, t_{m+1}) - T(r_n, t_m)] = \frac{k}{h^2} [T(r_{n+1}, t_{m+1}) - 2T(r_n, t_{m+1}) + T(r_{n-1}, t_{m+1})], 1 \leq n \leq N-1.$$

А если для её вычисления используем $T(r_{n+1}, t_m)$ и $T(r_{n-1}, t_m)$, которые уже достигнуты на окружающих участках к данному m -ному моменту, то применяется другая разностная схема:

$$\frac{1}{\tau} [T(r_n, t_{m+1}) - T(r_n, t_m)] = \frac{k}{h^2} [T(r_{n+1}, t_m) - 2T(r_n, t_m) + T(r_{n-1}, t_m)], 1 \leq n \leq N-1$$

Отметим, что анализ сетки позволяет определить все значения температур, нужные для указанных расчетов, поэтому нет препятствий, чтобы применить в работе любую из этих двух разностных схем.

Обработка задания до программного моделирования не требуется.

Рекомендации по составлению алгоритма и по программированию

Рекомендуется строить сетку так, чтобы количество разбиений по глубине было меньше или равно количеству разбиений по времени. Количество разбиений по этим координатам (или h и τ) задаются студентом.

Мы согласились считать, что излучение используемого лазера поглощается только на поверхности, или иначе говоря, уже в слое толщиной h . Нагрев всех остальных слоёв материала идёт за счёт теплопроводности. Таким образом, температура вычисляется послойно вглубь, начиная от известной температуры поверхности.

Для вычисления $T(r_n, t_m)$ в программе должен быть смоделирован цикл, который будет иметь два вложенных уровня: вычисление $T(r_n)$ на всех слоях

материала в m -ный момент времени; переход к вычислению $T(r_n)$ на всех слоях материала в следующий $m+1$ -ый момент времени. Отметим, что разумно останавливать вычисления $T(r_n)$, когда будет достигнут тот слой, до которого в данный момент ещё не дошло тепло с поверхности.

Для демонстрации проведённых вычислений можно, например, смоделировать интерфейс вывода значения $T(r_n, t_m)$ при вводе произвольных r и t . Тогда все вычисляемые значения $T(r_n, t_m)$ рекомендуется присваивать соответствующим ячейкам двумерного массива. Либо можно смоделировать вывод значений $T(r_n, t)$ на всех слоях материала в конечный момент времени. Тогда достаточно записывать значения $T(r_n)$ в текущий момент как минимум в одномерный массив.

Техника построения и редактирования объектов в HyperChem

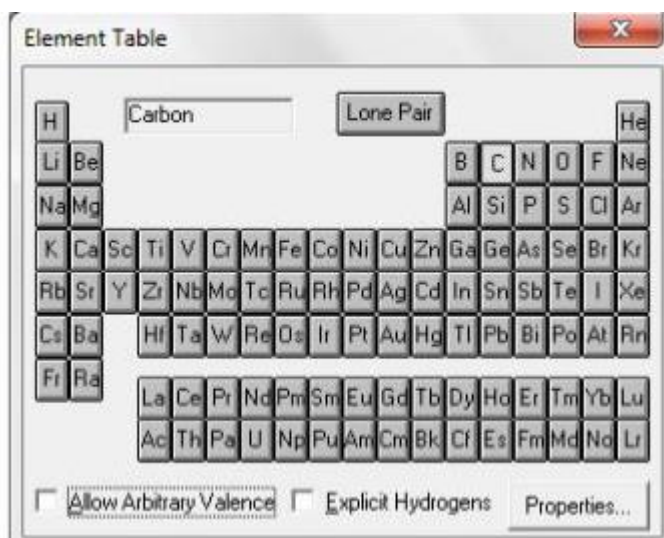
После старта HyperChem желательно расширить окно программы на полный экран. В большой рабочей области гораздо удобнее строить молекулы.

Если у Вас в данный момент открыта предыдущая молекулярная структура, то очистить рабочее поле можно следующим образом. Выберите в меню File (Файл) пункт New (Новый). Появляется диалоговое окно (рис. 1.10), в котором содержится вопрос: «Хотите ли вы сохранить текущие изменения в данном файле?» Нужно выбрать вариант «Нет», если Вам не нужно сохранить текущие изменения. HyperChem очистит рабочую область.

Покажем методы рисования и редактирования, которые используются для создания 2-D эскиза молекул.

1. Выберите в меню Build пункт Default element (Элемент по умолчанию) или выполните двойной щелчок на кнопке инструмента Draw  (Рисовать). При этом запустится диалоговое окно Element Table – своего рода периодическая таблица элементов Менделеева

2. Для выбора элемента курсор мыши наведите на желаемый элемент и щелкните левой клавишей.



3. Если нажать на кнопку **Properties...**, откроется окно, содержащее информацию о свойствах выбранного.

4. Для установления произвольной валентности атома в определенных связях нужно отметить Allow Arbitrary Valence (Допустить произвольную валентность). Опция Explicit hydrogens (Добавить водороды) служит для автоматического рисования атомов водорода. Мы ее не будем использовать.

5. После выбора первого элемента не закрывайте Element Table.

6. Переместите курсор в рабочую область. При этом он приобретает форму прицела. Если форма курсора другая, то выберите инструмент создания атомов Draw .

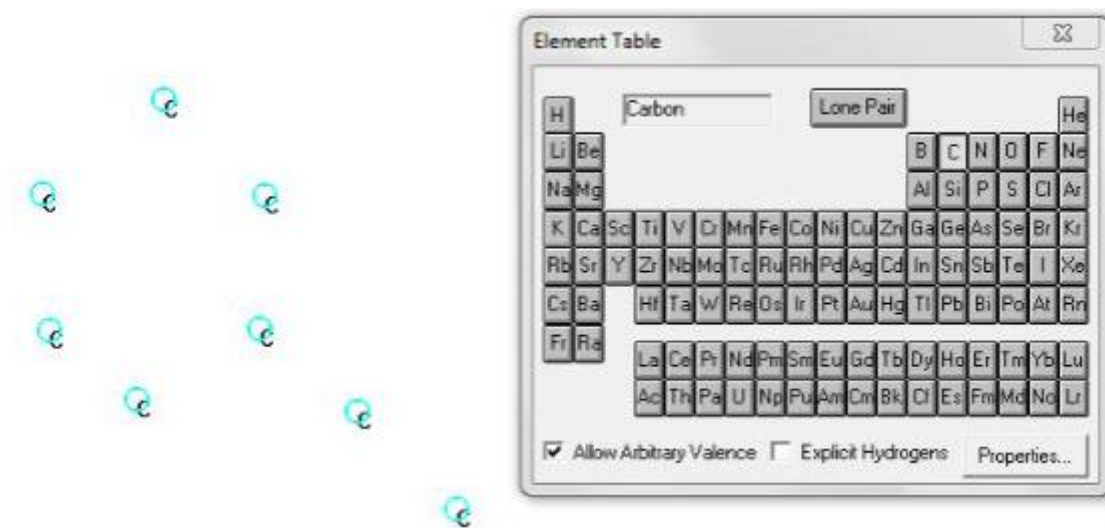
7. Разместите в поле построения выбранный атом, нажав однократно на левую кнопку мыши. Так можно разместить на любом расстоянии друг от друга неограниченное число атомов одного элемента, как, например, показано на рис. 1.13.

8. Для смены элемента необходимо в окне Default Element щелкнуть по нему левой кнопкой мыши и т.д.

Рисование связей

1. Для соединения двух атомов между собой "прицел" мыши наведите на центр атом и, не отпуская левой клавиши (L-протяжка),

проведите линию до центра другого атома. После этого обозначение атомов в виде кружков исчезнет, а вместо них появиться линия, соединяющая атомы, т.е. связь. Таким образом, все размещенные в пространстве атомы можно соединить в одну молекулу посредством химических связей.



2. Существует альтернативный способ построения молекулы. После того, как Вы разместили один атом в поле построения, не отпуская левой клавиши (L-протяжка) проведите от него линию до места, где должен находиться второй такой же атом и, не отпуская кнопки мыши. Это будет позиция второго атома этого же элемента.

3. При построении молекул необходимо учитывать, что не все из них имеют плоскую структуру, поэтому для размещения отдельных атомов в пространстве под определенным углом относительно друг друга молекулу можно разворачивать, выбрав мышью инструмент



Rotate out of plane.

4. Чтобы химическую связь сделать кратной (двойной, тройной, полуторной), прицел необходимо разместить рядом с линией, изображающей одинарную связь и однократно (двукратно для ароматической) нажать на левую клавишу мыши. При этом в нижней строке появится соответствующая надпись.

5. Для понижения порядка связи, удаления неверных связей или лишних атомов используют R-щелчок клавишей мыши по атомам или связям. При удалении связи будут удалены оба атома, участвующих в связи.

Если необходимо заменить один атом на другой (например, атом углерода на кислород), то после выбора в таблице нужного элемента, наведите курсор на место старого атома и щелкните по нему левой кнопкой мыши.

Протонирование молекулы воды

Вэтом упражнении мы научимся:

- Созданию заряженной молекулярной системы
- Выбору базисного набора и опций для однотоочного вычисления ab initio и оптимизации геометрии
- Исследованию энергии электронной корреляции, вычисленной в методе MP2 теории возмущений
- Расчету энергии протонирования молекулярных систем

Создание молекулы H_3O^+

1.Выбрать Explicit Hydrogens и Allow Arbitrary Valence в меню Build. Выбор Allow Arbitrary Valence позволит вывести три связи для атома кислорода, хотя он имеет главную валентность равную два.

2.Выбрать Labels в меню Display и установить для обозначения атомов Symbol.

3.Выбрать Default Element в меню Build и затем щелкнуть на O (Oxygen).

4.Щелкнуть инструментом Draw на рабочем пространстве, чтобы создать атом Кислорода.

Теперь всё подготовлено к тому, чтобы вывести молекулы, где атомов водорода будет больше, чем добавляется автоматически.

5.Вывести три связи от атома Кислорода, чтобы создать рисунок H_3O .

Трансформация в 3D структуру

Выполните двойной щелчок на инструменте Select или выберите Model Build в меню Build. Построитель модели оптимизирует структуру в тетраэдрическую форму с углами 109.470 и длиной связи 1.05 Å.

Задание формально положительного заряда для квантовомеханических вычислений

1. Выберите Ab initio в меню Setup.
2. Щелкните на кнопке Options.
3. Назначьте значение 1 для Total charge.

Этим мы задаем формальный заряд молекулы +1 для квантовомеханических вычислений, по существу уменьшая число электронов на 1. Формальный заряд молекулы не воспринимается Построителем модели и методами молекулярной механики.

Остальные параметры расчета Ab initio оптимизированной геометрии для H_3O^+ показаны на рис. 1.

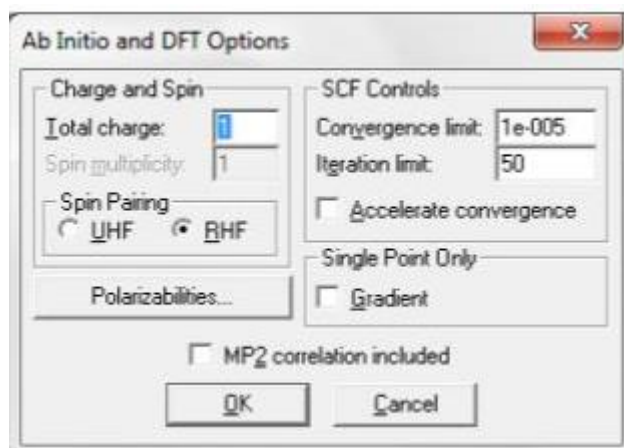


Рисунок 1 – Параметры для ab initio расчета

Этим действием мы продемонстрировали присоединение базисного набора 4-31G, однако использовать будем минимальный базисный набор.

5. Выберите Minimal (STO-3G).
6. Затем нажмите Apply Basis Set и OK.

Теперь для каждого атома молекулы выбран минимальный базисный набор.

HyperChem допускает различные базисные наборы для различных атомов. Чтобы увидеть, какой базисный набор применяется к каждому атому, Вы можете посмотреть соответствующие обозначения атомов:

1. Выберите Labels в меню Display.
2. Выберите обозначение для атома Basis Set.

После проведенной оптимизации (Geometry Optimization в меню Compute) мы обнаружим, что оптимальная структура в базисе STO-3G для H_3O^+ имеет угол 113.75 градусов и длины связи по 0.99Å.

Вычисление полной энергии, включая энергию корреляции

1. Выберите Ab initio в меню Setup, затем нажмите кнопку Options, и установите опцию MP2 Correlation included (вычислять энергию корреляции MP2).

2. Выбрать Single Point в меню Compute (геометрия системы уже оптимизирована, поэтому производим одноточечные вычисления энергии).

Полная энергия H_3O^+ с STO-3G базисным набором составляет -47270.57 ккал/моль в методе ССП и -47301.07 ккал/моль в методе MP2, когда в энергию включается -30.50 ккал/моль вычисленной энергии электронной корреляции.

Расчет энергии протонирования

Теперь вычислим в базисе STO-3G разность энергии молекулы H_2O и системы H_3O^+ ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$), что и будет составлять искомую энергию протонирования.

1. Выберите инструмент Draw и сделайте R-щелчок на атоме водорода, чтобы удалить его из H_3O^+ и сформировать H_2O . Электронная энергия протона H^+ нулевая, поэтому для того что-

бы вычислить энергию протонирования H_2O , мы должны только вычесть предварительно расчетные энергии H_3O^+ из соответствующих энергий H_2O .

2. Выберите Ab initio в меню Setup, нажмите Options и измените Total charge с 1 на 0. Затем нажмите дважды ОК, чтобы закрыть окна диалогов.

3. Выберите Geometry Optimization в меню Compute, и оптимизируйте структуру H_2O , также как мы делали это для H_3O^+ .

Для молекулы H_2O мы обнаружим оптимум геометрии в базисе STO-3G с углом связи 97,3 градусов и длиной связи 1,01

Å. Экспериментально подтвержденными являются длина ОН связи 0,957 Å и угол НОН 104,5°. Ошибка расчета в расширенных базисах в методе *ab initio*, как и в лучших полуэмпирических методах

AM1 и PM3, для длин связей составляет в среднем 0,01 Å, а для валентных углов 1-2 градуса. Это ошибки имеют тот же порядок, что и в экспериментальных исследованиях.

4. Выберите Single Point в меню Compute.

Полная энергия H_2O с STO-3G базисом составляет -47067.06 ккал/моль на уровне ССП и -47040.93 ккал/моли на уровне MP2, включая -26.13 ккал/моль энергии корреляции.

Учитывая предыдущие результаты, энергия протонирования составляет 229.64 ккал/моль на уровне ССП и 234.01 ккал/моль на уровне MP2. Вклад корреляции в энергию протонирования в данном примере не очень большой. Отметим, что экспериментальная энергия сродства к протону для воды составляет 164,5 ккал/моль. Причем даже использование базиса 6-31G* не дает согласия с экспериментом.

В этом упражнении Вы получите навыки:

- Исследования энергий МО-орбиталей и их отображения
- Выполнения вычислений отдельно-возбужденных состояний с помощью конфигурационного взаимодействия
- Исследования электронных (оптических, УФ) спектров молекул, на примере триплетного $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода в этилене
- Вычисления геометрии и МО возбужденного триплетного состояния молекулы

Создание этилена

1. Удостоверитесь, что Explicit Hydrogens в меню Select не отмечен.
2. Выберите углерод в окне Default Element и нарисуйте одинарную связь углерод-углерод (одна линия). Щелкните на середине связи, чтобы превратить её в двойную связь $\text{C}=\text{C}$.

3. Выберите Add H & Model Build в меню Build, чтобы создать эскиз этилена (рис. 2.47).

15.2. Оптимизация геометрии основного состояния этилена

Выберите Ab initio в меню Setup. Установите минимальный (STO-3G) базисный набор.

Выберите Geometry Optimization в меню Compute. В конце оптимизации геометрии этилена мы получим длину связи C-C 1.345 Å, длину связи C-H 1.098 Å, и угол H-C-H 116.52 градусов.

Вычисление полной энергии и энергию корреляции

Выбрать Single Point в Compute. Вы получите полную энергию в методе ССП -48362,6 ккал/моль и энергию с учетом MP2 -48441.4 ккал/моль, которая включает -78.8 ккал/моль энергии корреляции.

Орбитали основного состояния этилена

Рассмотрим энергетическую диаграмму и орбитали этилена.

1. Выберите Orbitals в меню Compute. Используйте мышь и полосу прокрутки, чтобы сосредоточить выбор на самой верхней занятой МО (ВЗМО) с энергией -8,718 эВ и самой нижней вакантной (незанятой) МО (НВМО) с энергией 8,61 эВ.

Эти две орбитали обозначают как π 2pz (ВЗМО) и π 2p*z (НВМО) орбитали этилена. Самые низкое возбужденное состояние этилена соответствуют удалению одного электрона со связывающей π орбитали и размещения его на разрыхляющую π^* орбиталь. Этот $\pi \rightarrow \pi^*$ переход ведет либо к возбужденному синглетному состоянию, где электроны остаются с противоположным спином, или к триплетному состоянию, где электроны на π и π^* орбиталях имеют параллельные спины.

2. Выберите по очереди эти орбитали и щелчком по кнопке Plot изобразите 3D графики (рис 2.50). Ориентируйте молекулу этилена так, пока Вы не получаете вид, который Вас устроит.

До сих пор мы рассматривали молекулы в основном состоянии, когда распределение электронов по МО соответствует минимальной энергии при заданной мультиплетности. Возбужденные состояния возникают вследствие

переходов электронов на более высокие уровни, например при поглощении излучения.

Электронный спектр обусловлен переходами электронов на другие уровни, сопровождающимися испусканием или поглощением квантов света. Он лежит в видимой и ультрафиолетовой областях. Расчет с учетом нескольких возможных спиновых состояний позволяет получить молекулярные состояния ближайшего возбуждения. Самый простой и эффективный подход к описанию возбужденных состояний и, соответственно, возможных электронных переходов состоит в расчете с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ, CI).

Для вычисления электронного спектра этилена необходимо:

1. Выбрать Single Point CI... в меню Compute.
2. Выбрать Singly Excited для CI метода.
3. Выбрать Energy Criterion. Назначить значение 1000 для Maximum Excitation Energy. Щелкните на ОК.

При выполнении вычисления отдельно-возбужденного конфигурационного взаимодействия используется большое число конфигураций (отдельных детерминантов волновой функции). Эти конфигурации включают возбуждение отдельного электрона с занятых орбиталей на незанятые орбитали.

Расчет может быть выполнен на базисном наборе из всех включенных возбужденных состояний, включающих некоторое число самых низких незанятых и самых высоких занятых орбиталей (Orbital Criterion) или на основе критерия энергии (Energy Criterion),

связанного с разностью в энергии между вовлеченными двумя орбиталями. Выбор 1000 эВ, означает включение всех отдельно-возбужденных конфигураций в КВ.

4. После окончания CI вычислений пункт меню Compute > Electronic Spectrum станет доступным. Выберите Electronic Spectrum, чтобы вывести электронный спектр.

Самый интенсивный пик приходится на 54,24 nm (синглетный) и явно не связан с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом. Самый низкоэнергетический переход по энергии (самая большая длина волны) находится на правой стороне на 392,2 nm (триплетный $\pi \rightarrow \pi^*$ переход). Но это запрещенный переход (нулевая интенсивность), как и все переходы синглет-триплет. Самый низкоэнергетический разрешенный синглетный $\pi \rightarrow \pi^*$ переход по энергии определен в 112,4 nm.

Напомним, что разность между энергиями ВЗМО и НВМО в основном состоянии составляет $8,718 + 8,61 = 17,328$ эВ. Известно, что исходя из выражения для длины волны де-Бройля, длина волны выраженная в нм связана с энергией в эВ, как $\lambda(\text{нм}) = 1240/E(\text{эВ})$. На пример, $100 \text{ нм} = 12,4 \text{ эВ}$, $10 \text{ нм} = 124 \text{ эВ}$, $0,1 \text{ нм} = 12400 \text{ эВ}$, и т.д.

Т.о. $1240/17,328 \text{ эВ} = 71,61 \text{ нм}$ или 400 ккал/моль . Так что оценка перехода (112,4 нм) установленной величиной энергетической щели ВЗМО-НВМО (71,61 нм) явно завышена. Экспериментальное значение энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода для этилена - 162 нм.

Итак, самое низкое возбужденное состояние этилена имеет триплетное состояние спина, в отличие от синглетного основного состояния. И для него возможно в HyperChem непосредственно вычислить оптимизированную волновую функцию в рамках НХФ ССП и провести оптимизацию геометрии.

1. Создайте новый стандартный этилен при помощи построителя модели Model Build или используйте полученную ранее оптимизированную структуру этилена в основном состоянии.

2. Выберите торсионный угол НССН в плоском этилене, а затем выберите Set Bond Torsion в меню Edit, чтобы изменить торсионный угол на 45 градусов. В начальной оптимизации HyperChem не может найти неплоский оптимум геометрии (если он имеется), если начинать со строго плоской конфигурации молекулы. Изменяя стартовый торсионный угол, мы помогаем оптимизации.

3. Выберите Ab initio в меню Setup. Далее в параметрах для Spin pairing (Спаривания спина) установите - UHF и введите значение 3 (триплет) для Spin Multiplicity (Мультиплетность). Этим мы задаем вычисления неспаренного

триплетного возбужденного электронного состояния. Убедитесь также, что Вы по-прежнему используете Minimal (STO-3G) базисный набор.

4. Проведите оптимизацию геометрии (Geometry optimization в меню Compute). Время этой оптимизации будет существенно более длинным. В результате мы получим, что в возбужденном триплетном состоянии геометрия искривлена на торсионный угол скручивания почти в 90 градусов, в отличие от плоского основного состояния. С-С двойная связь увеличилась до 1,494 Å (в основном состоянии 1,345 Å). По существу, двойная связь была разорвана и превратилась в одинарную связь. С-Н расстояние осталось 1,08 Å, а Н-С-Н угол теперь – 116,2 градусов.

Исследование орбиталей этилена в триплетном состоянии

Выберите Orbitals в меню Compute. Сосредоточитесь на альфа спиновых молекулярных орбиталях на следующей диаграмме. Заметьте, что две занятые π и π^* орбитали вырождаются. Щелкните на этих орбиталях и отобразите их для исследования их формы.

Выберите Single Point в меню Compute. Энергия оптимизированного возбужденного триплетного состояния составляет - 48329,02 ккал/моль (без учета MP2), которая на 33,58 ккал/моль (851,4 нм) выше, чем оптимизированное основное синглетное состояние (-48362,6 ккал/моль). Напоминаем, что $1 \lambda (\text{нм}) = 28591,2 / E(\text{ккал/моль})$.

Величина 33,58 ккал/моль (851,4 нм) – это адиабатная энергия возбуждения, измеренная как разность минимальных энергий основного и возбужденного состояния. Причем с разной конечной равновесной геометрией.

Энергия корреляции MP2 в возбужденном триплетном состоянии (-45,11 ккал/моль). Это намного меньше, чем это в основном состоянии (-78,8 ккал/моль). Так что, с учетом добавления корреляции, адиабатная энергия возбуждения становится 67,27 ккал/моль (425 нм).

Эти значения могут быть сравнены с вертикальными энергиями возбуждения (91,14 ккал/моль или 313,7 нм) рассчитанными в рамках КВ для этого перехода без оптимизации геометрии. Вертикальная энергия возбуждения (для той же самой геометрии возбужденного состояния и

основного состоянии) должна, очевидно, быть больше, чем соответствующая адиабатная энергия возбуждения.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и нанометериалов. М.: КомКнига, 2006.
2. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.: в 2 т. /Джонатан В. Сид, Джерри Л. Этвуд. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.
3. Соловьёв М.Е., Соловьёв М.М. Компьютерная химия. М.: Солон- Пресс, 2005.

Практическое занятие №10

Описание модели квантово-химическими расчетами

Цель работы: изучить основы описания модели квантово-химическими расчётами

В разумности модели молекулы, используемой для квантово-химических построений, согласно которой анализу подлежит система ядер и электронов и ее поведение описывается уравнениями квантовой теории, сомнений нет. Вся совокупность экспериментальных данных, полученных разными методами, не противоречит этой модели. Трудности получения химически значимых результатов на ее основе связаны с тем, что она слишком общая и всеобъемлющая, так что численное решение уравнений представляет крайне сложную задачу. Приходится делать немалое число шагов на пути создания практичных алгоритмов расчетов свойств молекул, межмолекулярных комплексов и твердых тел.

Построение поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) представляет важнейшую составную часть компьютерного эксперимента в химии, поскольку информация, содержащаяся в детальной картине этих поверхностей для молекулярной системы, поистине стоит тех серьезных затрат, которые неизбежны даже с применением мощной вычислительной техники.

Прежде всего на поверхностях потенциальной энергии находят стационарные точки, то есть координаты минимумов, максимумов, седловых точек. Для того чтобы можно было говорить о существовании стабильной молекулы или молекулярного комплекса, на потенциальной поверхности основного электронного состояния должен быть минимум, энергия которого меньше энергии любой совокупности фрагментов, на которые можно разбить молекулу. Если этих минимумов несколько, то для молекулы возможно несколько изомеров. Координаты ядер, отвечающие точкам минимумов, определяют равновесные геометрические конфигурации, а энергии по отношению к соответствующим

пределам диссоциации на составные части — энергии связи химической системы. Знание положений и энергий седловых точек необходимо для оценок энергий активации при рассмотрении элементарных химических реакций. Наличие минимумов с энергией выше предела диссоциации указывает на возможность образования интермедиатов в системе реагирующих молекул. Рассчитывая разности электронных энергий различных электронных состояний для тех геометрических конфигураций ядер, которые отвечают точкам минимумов, можно интерпретировать или предсказывать электронные спектры молекул.

После аппроксимации фрагментов потенциальных поверхностей в окрестностях точек минимумов можно переходить к рассмотрению движений систем ядер молекулы и прогнозировать или интерпретировать колебательно-вращательные спектры. Зная набор электронных колебательно-вращательных энергий молекулы можно с помощью формул статистической термодинамики вычислять любые термодинамические функции данного вещества. Если рассматривается молекулярная система, в которой возможно перераспределение частиц, то есть химическая реакция, то рассчитывается сечение потенциальной поверхности вдоль пути наименьшей энергии, связывающего реагенты и продукты, и затем оценивается константа скорости элементарной химической реакции. Описанная программа действий реализует схему расчетов свойств веществ без привлечения каких-либо эмпирических данных.

При этом результатом моделирования, которое немислимо без компьютеров, является теоретический прогноз. Естественно, на любом промежуточном этапе этой схемы можно привлекать доступную экспериментальную информацию и вносить в компьютерное моделирование эмпирические элементы: при правильно сформулированной задаче ценность предсказаний не уменьшается, а становится более надежной. Расчеты геометрического строения и колебательных спектров молекул активно проводятся экспериментаторами, подтверждая результаты измерений квантово-химическим моделированием.

Молекулярная механика представляет собой совокупность методов априорного определения геометрического строения и энергии молекул на основе модели, в которой электроны системы явно не рассматриваются. Поверхность

потенциальной энергии, которая в квантово-химических моделях подлежит прямому расчету, здесь аппроксимируется определенными эмпирическими функциями разной степени сложности, представляющими собой, например, суммы парных потенциалов взаимодействия атомов. Эти потенциальные функции, определяющие так называемое силовое поле молекулы, содержат некоторые параметры, численное значение которых выбирается оптимальным образом так, чтобы получить согласие рассчитанных и экспериментальных характеристик молекулы. В простейшем случае параметрами являются равновесные межъядерные расстояния и валентные углы, а также силовые постоянные, то есть коэффициенты жесткости упругих сил, связывающих пары атомов. Метод основан на допущении возможности переноса этих параметров из одной молекулы в другую, так что численные значения параметров, подобранные для некоторых простых молекул, используются далее при прогнозировании свойств других более сложных соединений.

Для каждого слагаемого записывается определенное аналитическое выражение и параметры соответствующих функций подгоняются по каким-либо свойствам базовых молекул. Например, для описания потенциальной функции предельных углеводов при не очень высоких требованиях к точности расчета достаточно около десяти параметров.

Сумма всех перечисленных вкладов определяет энергию U молекулы как функцию геометрической конфигурации ядер, и для нахождения равновесной геометрической конфигурации исследуемой молекулы необходимо определить минимум U с помощью компьютерной программы поиска стационарных точек на многомерных потенциальных поверхностях. Таким образом, практические действия исследователя чаще всего сводятся только лишь к заданию стартовой геометрии и вызову программы оптимизации геометрических параметров из условия минимума энергии. На выдаче просматривается полученная структура и, если необходимо, анализируются энергия и ее составляющие.

Трудно переоценить роль молекулярной механики в современной химической практике. Поскольку все вычислительные проблемы относятся лишь к хорошо разработанным процедурам ¹¹минимизации, даже на маломощных

персональных компьютерах можно анализировать строение больших многоатомных молекул за разумное время. Возможность увидеть структуру молекулы на экране компьютера, рассмотреть ее с разных сторон, проверить возникающие предположения о стерических затруднениях и т.д. оказывает неоценимую помощь в работе. Молекулярная механика играет роль молекулярного конструктора: для первичной оценки строения интересующей нас молекулы зачастую проще собрать молекулу на компьютере, чем тратить время на поиск необходимой информации в справочной литературе. При расчетах молекулярной структуры на более высоком уровне методами квантовой химии полезно использовать координаты ядер молекулы, найденные с помощью молекулярной механики, в качестве начального приближения. Для многих задач, например для конформационного анализа, уровень моделирования методами молекулярной механики оказывается вполне достаточным для качественных и даже количественных заключений.

В каждом конкретном случае необходимо интересоваться, для каких классов соединений параметризована та версия программы, которую предполагается применять при моделировании свойств нового соединения. Особенно осторожно следует относиться к оценкам энергий, хотя и для геометрических конфигураций возможны грубые ошибки.

При моделировании методами молекулярной динамики или Монте-Карло интересующее нас свойство системы большого числа молекул вычисляется через статистические средние по положениям и движениям молекул. Как и в методах молекулярной механики, здесь также необходимо перечислить все частицы системы и задать потенциалы межчастичных взаимодействий. Однако в отличие от молекулярной механики в данных подходах области задания межчастичных потенциалов взаимодействия должны быть достаточно протяженными, и они не должны ограничиваться малыми смещениями от положений равновесия. Это накладывает существенно более высокие требования на способы расчета потенциалов.

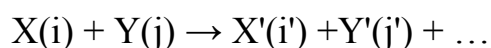
Практически всегда уравнения, связывающие молекулярные параметры и свойства вещества, то есть макроскопические свойства, решаются численно, а

эффективность решения существенно зависит от мощности используемых компьютеров. На рисунке 2 показаны схемы двух методик: Монте-Карло и молекулярной динамики, применяемых в компьютерных экспериментах. В обоих случаях задаются число молекул N , объем V , доступный для движения молекул, накладываются те или иные граничные условия, предписывается потенциал межмолекулярного взаимодействия U . В методе Монте-Карло обычно независимыми переменными, сохраняющими постоянные значения при моделировании, выбираются N , V и температура T . Молекулы двигаются случайным образом в соответствии с предписаниями генератора случайных чисел, и каждое новое расположение либо принимается, либо отбрасывается с вероятностью, определенной по закону

При моделировании в рамках молекулярной динамики положения $r(t)$ и скорости $v(t)$ каждой частицы в момент времени t определяются как решения системы уравнений классической механики (уравнений Ньютона) либо уравнений, в которых к силам F задаваемым потенциалом U , добавляются так называемые случайные силы. Макроскопические свойства рассчитываются при усреднении по положениям и скоростям молекул.

Как уже упоминалось, число частиц при моделировании методами Монте-Карло и молекулярной динамики с помощью современных суперкомпьютеров может достигать колоссальных величин. Даже без суперкомпьютеров достаточно типичны численные эксперименты для значений N порядка десятков и сотен тысяч. Примеры успешного применения методов Монте-Карло и молекулярной динамики для моделирования равновесных составов смесей при постоянном давлении, фазовых равновесий, адсорбции на поверхности твердых тел, свойств жидкостей в микропорах и т.д. достаточно многочисленны. Этими же методами решаются задачи поиска устойчивых конформаций (поворотных изомеров) полимерных молекул, чрезвычайно важные для биохимических приложений [5,6].

Рассмотрим достаточно последовательную квантовую модель на примере бимолекулярной реакции типа



Здесь предполагается столкновение двух молекул X и Y , находящихся в состояниях i и j соответственно, которое приводит к продуктам реакции, то есть к молекулам X' , Y' ,... в квантовых состояниях i' , j' , ... Квантовая теория столкновений в принципе позволяет вычислить вероятности переходов между состояниями, отвечающими реагентам и продуктам, затем найти парциальные, то есть относящиеся к данным наборам квантовых чисел (здесь i , j , i' , j' ,...), константы скорости. При усреднении по квантовым состояниям реагентов и продуктов можно оценить макроскопическую константу скорости соответствующей газофазной химической реакции как функцию температуры.

Полное осуществление этой программы в конкретных приложениях крайне затруднительно, даже если из предшествующих квантово-химических расчетов известна поверхность потенциальной энергии. Самой сложной стадией является численное решение уравнений квантовой теории столкновений с учетом перераспределения частиц, то есть как раз наиболее важная для химии стадия. Следует, однако, подчеркнуть исключительную важность научных исследований в этом направлении, поскольку они формируют каркас общей теории, с которой сравниваются более простые модели. Кроме того, современные экспериментальные методы исследования динамики молекул позволяют измерить парциальные константы скорости и непосредственно сопоставить экспериментальные и теоретические результаты.

Более простые, а потому и более практичные способы вычисления констант скорости химических реакций получают обычно при определенных упрощениях полной квантовой модели. Так, начиная с 50-х годов проводятся компьютерные расчеты скоростей реакций методом классических траекторий. В этом методе, как и ранее, предполагается разделение электронной и ядерной подсистем, но в данном приложении необходимо знание поверхностей потенциальной энергии для достаточно широких интервалов межъядерных расстояний. Для расчета движений ядер, совместимых с данной потенциальной поверхностью, решают уравнения классической механики, а оценки констант скорости получают при сопоставлении числа траекторий, приводящих к реакции, с исходным числом траекторий при статистическом задании начальных условий.

Практическое занятие №11

Интерфейс программы NanoEngineer

Цель работы: Ознакомиться с интерфейсом программы NanoEngineer

Программный комплекс Nanoengineer выпущен по универсальной общественной лицензии GNU General Public License, это позволяет изучать и модифицировать исходный код данной программы для выполнения любых исследований.

В рамках данной работы были предложены несколько модификаций программного комплекса Nanoengineer, как ускоряющих исследование наносистем методом молекулярной динамики, так и открывающих возможность работать в комплексе программ для нано- и макроуровней. Все изменения реализованы в виде пакетов дополнений.

Внешний вид программы NanoEngineer представлен на рисунке 1.

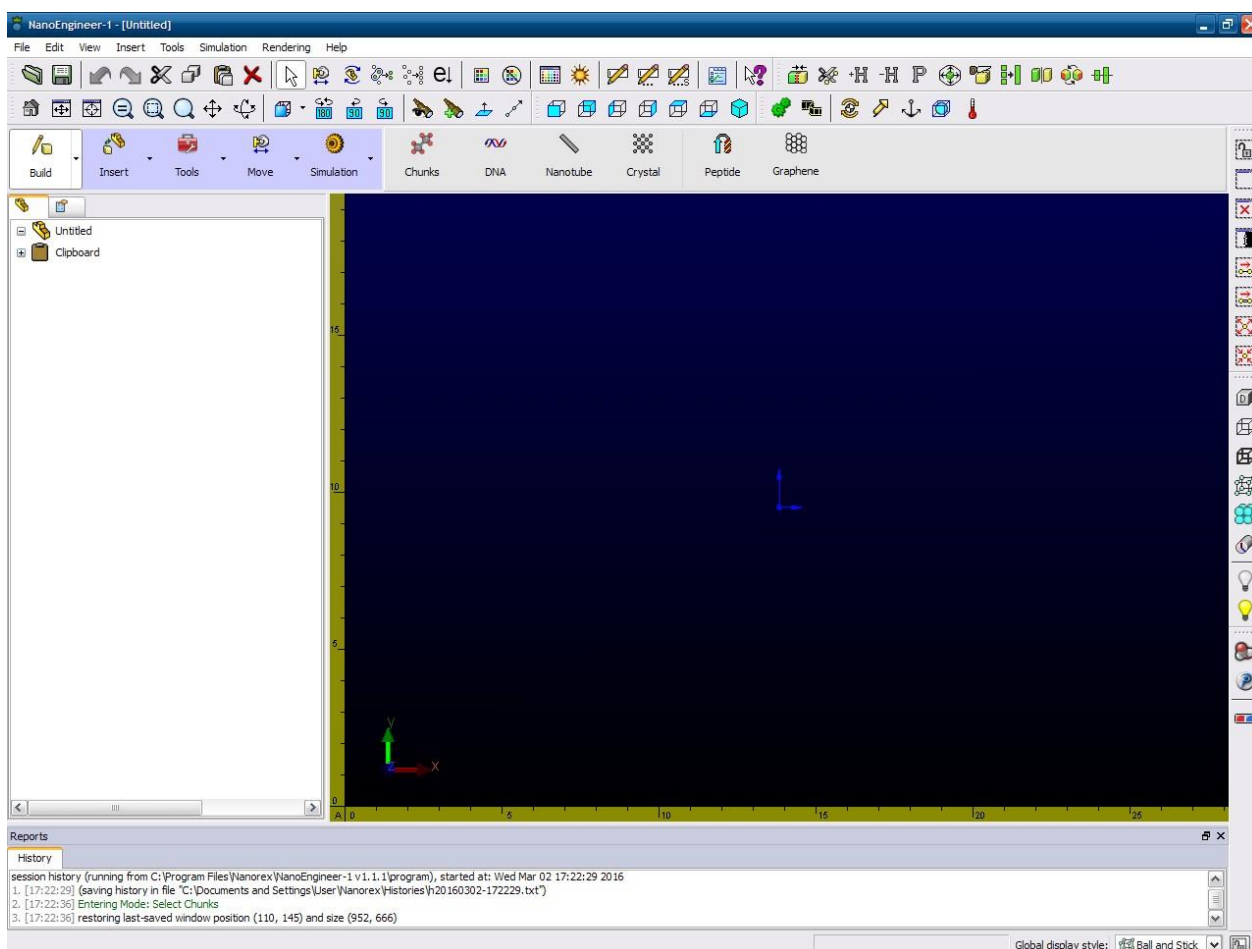
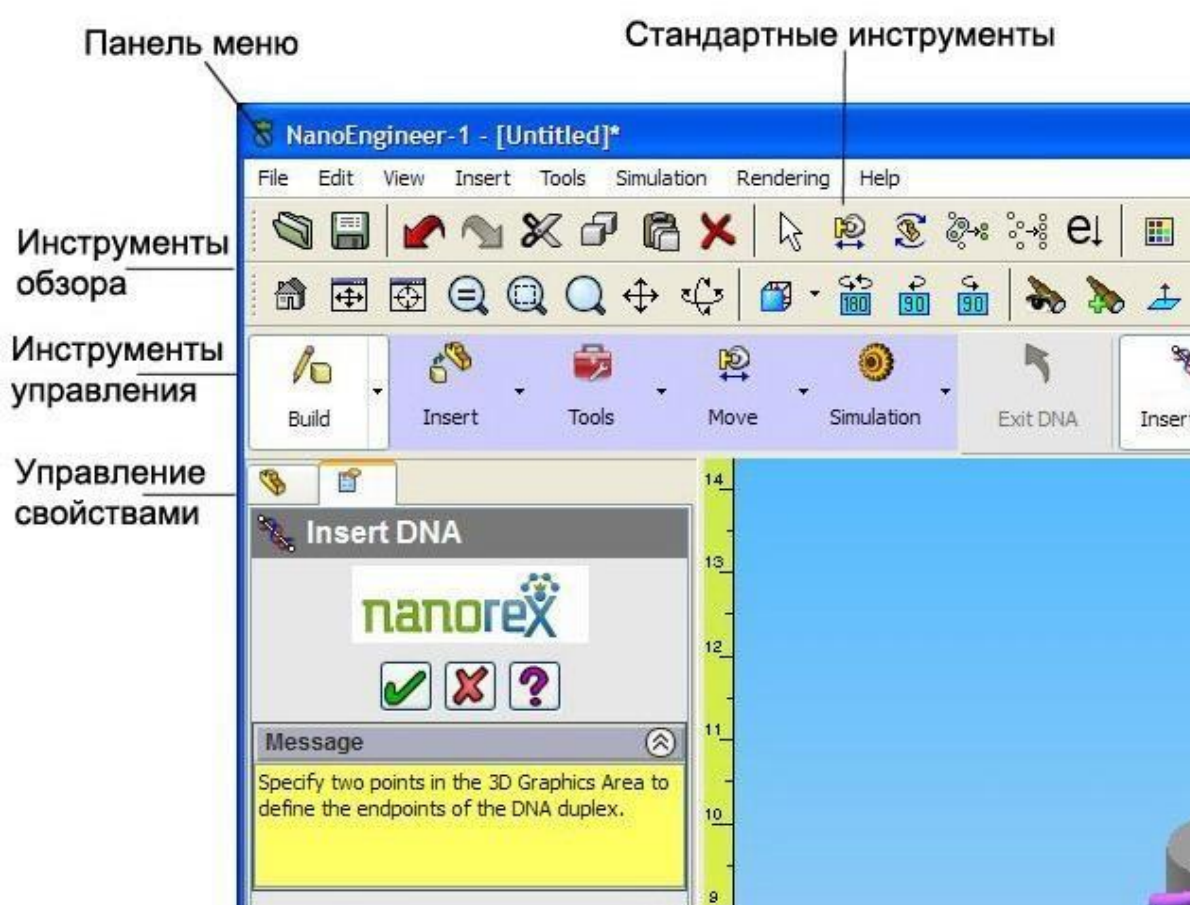


Рисунок 1 – Вид интерфейса программы NanoEngineer

Используемый в программе Nanoengineer модуль моделирования sim.dll содержит интерполятор, преобразующий формулы различных потенциалов межатомного взаимодействия в удобные для расчета на ЭВМ аналитические формы. Так, например, для ковалентных связей реализован потенциал Липпинкотта-Морзе, который интерполируется кубическими многочленами. Некоммерческий пакет программ NanoEngineer позволяет проводить трехмерное многомасштабное моделирование сложных композитных структур, в том числе механических наноустройств и органических молекул.



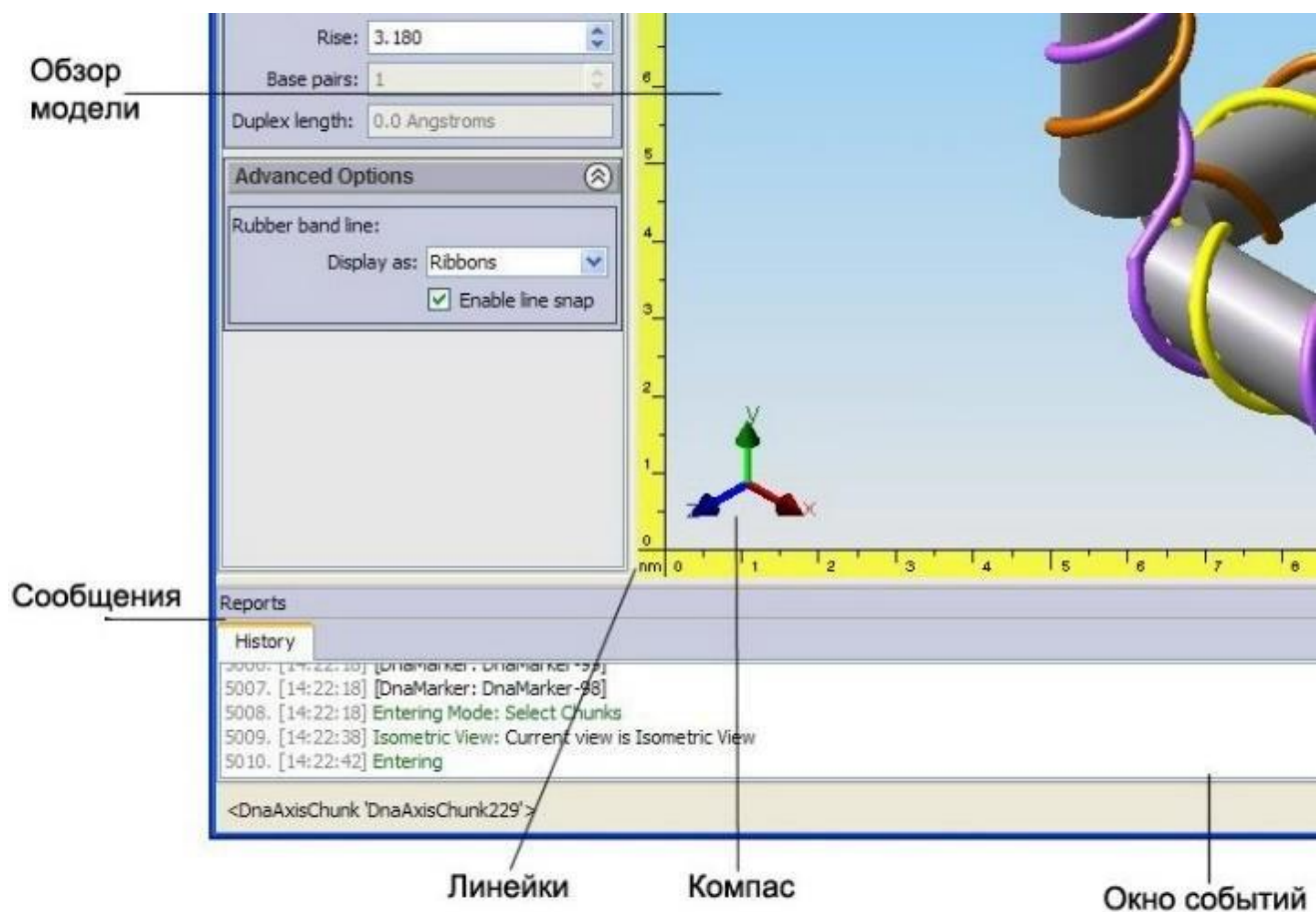
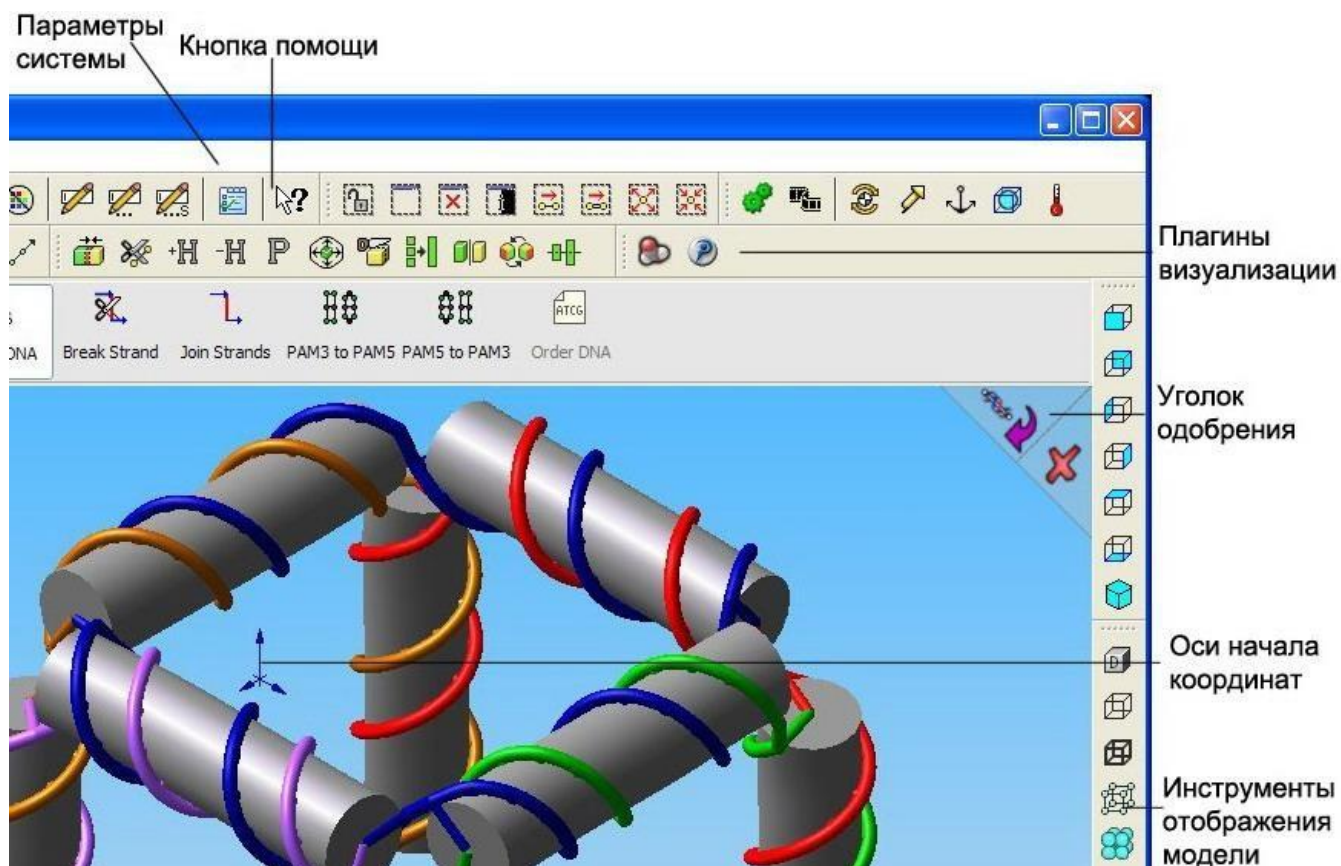
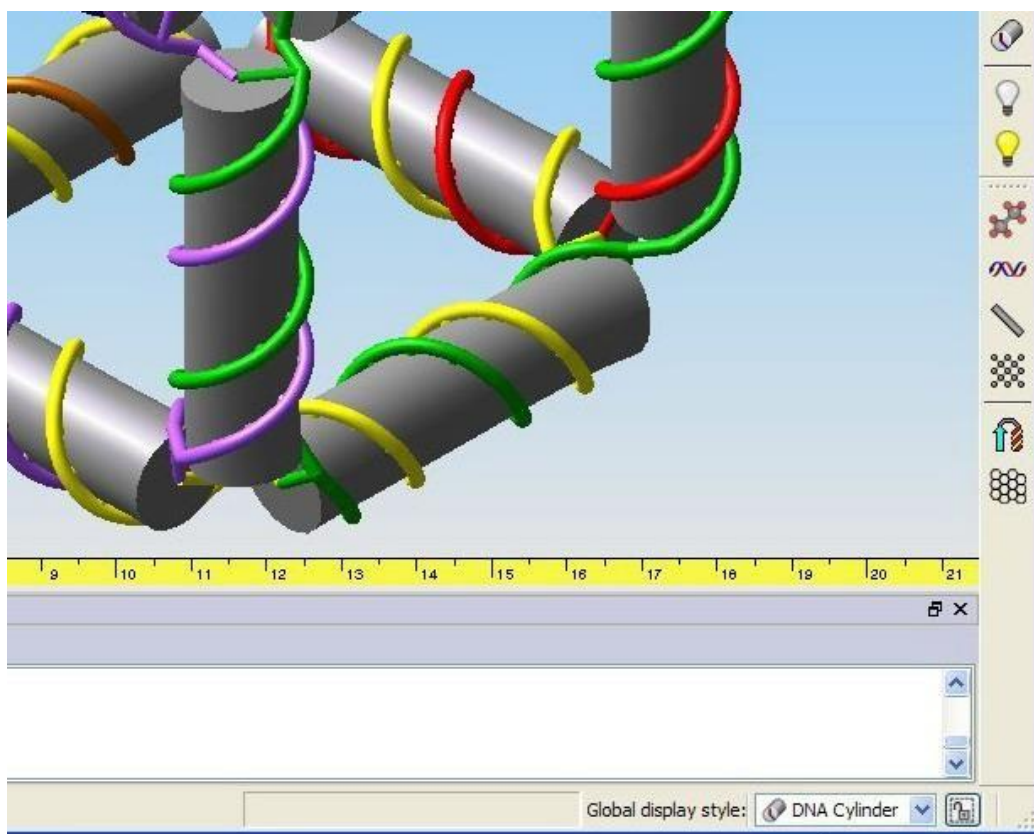


Рис.1. Общий вид программы "Наноинженер" (левая часть)





Общий стиль отображения

Рис.2. Общий вид программы "Наноинженер" (правая часть)

- **Графическая область**

Графическая область (называемая также "*Обзор модели*") это место где происходят основные действия, это главная область отображения 3-х мерной модели. Вы можете использовать мышь, что бы изменить обзор (масштаб, панорама, вращение) и редактировать модель.

Вдоль краев *Графической области* отображены *Линейки*, которые указывают на текущий масштаб измерения.

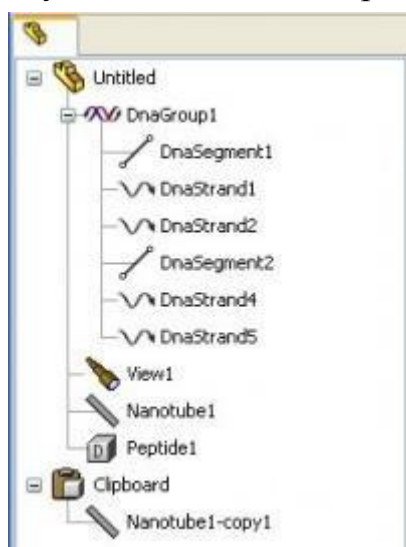


Рис. 3. The NE1 Model Tree

Сведения о модели, командах и расчётах возникают в *Окне событий* и/или *Строке состояний*.

Управление свойствами (Property Manager)

Управление свойствами отображает опции и установки для текущих команд. В данном случае на рис. 2 изображено управление свойствами при добавлении ДНК.

- **Древо модели**

Древо модели представляет собой стандартный иерархический обозреватель древовидного типа для организации и выбора объектов в текущей модели.

- **Панель Меню и Инструментов**

Все команды Наноинженера доступны из *Панели меню* и *Инструментов*. Но, если панель инструментов содержит иконки только набора наиболее используемых команд, то панель меню содержит полный комплект команд.

Примечание: Все инструменты из меню могут быть внедрены в панель по желанию пользователя. Для удаления мешающих и редко используемых команд щелкнете правой кнопкой мыши на инструмент и удалите его, но тогда использовать эту команду можно будет только из *Панели меню*.

- **Файловое меню (File menu)**

Файловое меню обеспечивает легкий доступ к командам типичным для всех программ.

-  Open... (Ctrl+O) Открыть
 - Insert... Вставить
 - Close and begin new model Закройте и начать новую модель
 - Set Working Directory... Установить рабочую директорию
-  Save (Ctrl+S) Сохранить
 - Save As... Сохранить как
 - Recent Files Последние файлы
 - Export Экспорт
 - Import Импорт
 - Exit Выход

- **Меню редактирования (Edit menu)**

Меню редактирования содержит стандартные функции редактирования.

-  Undo (Ctrl+Z) Отмена
-  Redo (Ctrl+Y) Повтор
 - Automatic Checkpointing Авто контрольная точка
 - Clear Undo Stack... Отчистить память отмены

-  Cut (*Ctrl+X*) Вырезать
-  Copy (*Ctrl+C*) Копировать
-  Paste (*Ctrl+V*) Вставить
-  Paste_From_Clipboard Вставить из буфера
-  Delete (*Del*) Удалить
-  Chunk Color... Цвет части

- **Меню обзора (View Menu)**

Меню обзора представляет собой сборник наиболее используемых инструментов и команд позволяющих пользователю управлять *Графической областью*.

- **Меню дисплея (Display Menu)**

Меню дисплея содержит кнопки команд, которые изменяют стиль отображения модели на дисплее.

-  Default (По умолчанию)

Выбор режима **Default** возвращает текущий стиль отображения атомной модели к тому стилю, который установлен по умолчанию. Стиль установленный по умолчанию отображается в нижнем правом углу экрана:

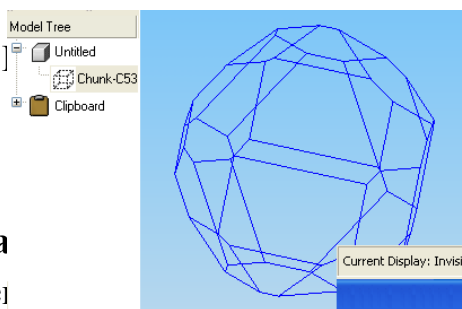


. В  по умолчанию установлен стиль отображения CPK.

Изменение стиля по умолчанию. Что бы изменить стиль установленный по умолчанию нужно щелкнуть *Edit => Preferences* на Панели меню. Когда появится меню Preferences, щелкните на Modes Tab. В появившемся (в правом верхнем углу) окне Default Display Mode, вы можете выбрать желаемый стиль по умолчанию и щелкнуть кнопку ОК.

-  Invisible (Невидимый)

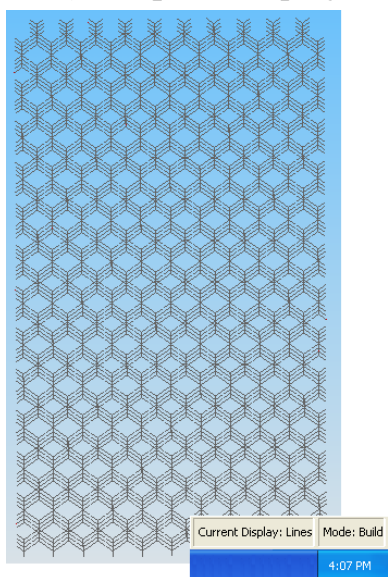
Выбрав **Invisible** из Display Menu выделенные атомы или части станут невидимы. Если не выделены атомы или части, то щелчок по этой кнопке изменит статус отображения модели (Model Display Status), рабочее пространство дисплея станет невидимым. Все атомы или части, для которых не установлены индивидуальные параметры отображения, автоматически перейдут в невидимый режим отображения.



с выделенной невидимой частью, Model
овлен в режиме **Invisible**

Ка
не!

невидимы и вы не сможете по ним щелкнуть. Что бы сделать невидимый объект видимым, нужно в Древе модели (Model Tree) выбрать невидимый объект, а затем: правой кнопкой мыши кликнуть на ветвь (пункт в Древе моделей) и выберете пункт Properties из появившегося списка, затем щелкнете кнопку "Make Invisible Atoms Visible" и нажмете "ОК"; или можно из Панели меню (Menu Bar) выбрать *Display => Show Invisible Atoms*.



- Lines (Линии)

При выборе **Lines** из Display Menu выбранные атомы или части будет отображаться
цветными

линиями указывающими границы между атомами. Если не выделены атомы или части, то щелчок по этой кнопке изменит статус отображения модели (Model Display Status) на режим **Lines**. Все атомы или части, для которых не установлены индивидуальные параметры отображения, автоматически перейдут в режим отображения **Lines**.

Lines, Model Display Status
установлен как **Lines**.

- Tubes (Трубки)

Выбрав **Tubes** из Display Menu атомы или части будут отображаться в виде атомов и их связей в виде цветных трубок. Если не выделены атомы или части, то щелчок по этой

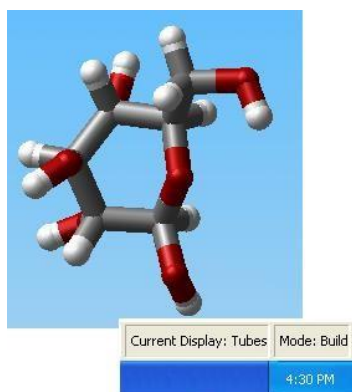


Рис. 6. Атомное представление глюкозы в режиме **Tubes**, Model Display Status установлен как **Tubes**.

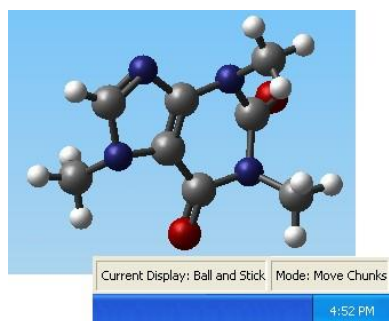


Рис. 7. Атомное представление кофеина в режиме **Ball and Stick**, Model Display Status установлен как **Ball and Stick**.

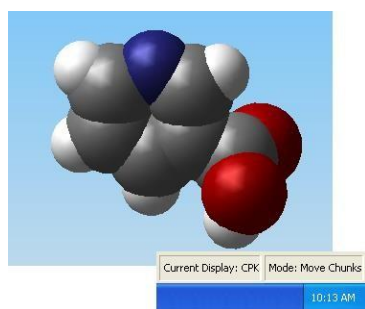


Рис. 8. Атомное представление Ниацина (никотиновая кислота) в **CPK** режиме.

кнопке изменит статус отображения модели (Model Display Status) на режим **Tubes**. Все атомы или части, для которых не установлены индивидуальные параметры отображения, автоматически перейдут в режим отображения **Tubes**.

- **Ball and Stick** (Шары и бруски)

При выборе **Ball and Stick** из Display Menu атомы и части будут отображаться в виде цветных сфер и их связей в виде тонких цилиндров. Если не выделены атомы или части, то щелчок по этой кнопке изменит статус отображения модели (Model Display Status) на режим **Ball and Stick**. Все атомы или части, для которых не установлены индивидуальные параметры отображения, автоматически перейдут в режим отображения **Ball and Stick**.

Для того, что бы изменить масштаб сфер и цилиндров, нужно зайти в Preferences с помощью Панели меню (Menu Bar) **Edit => Preferences**. Затем выбрать Atoms Tab, что бы изменить масштаб сфер и Bonds Tab, что бы изменить масштаб цилиндров.

- **CPK**

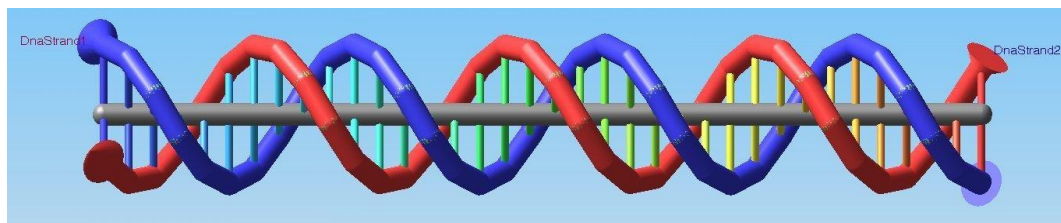
При выборе **CPK** из Display Menu атомы и части будут отображаться в виде цветных сфер с размером равным 0,78 их VdW радиуса, соответствующего контактному усилию приблизительно 0,1 nN (нано ньютон) с соседними несвязанными атомами. Связи не отображаются в **CPK** режиме. Если не выделены атомы или части, то щелчок по этой кнопке изменит статус отображения модели (Model Display Status) на режим **CPK**. Все атомы или части, для которых не установлены индивидуальные параметры отображения, автоматически перейдут в режим отображения

СРК.

Для того, что бы изменить масштаб отображения сфер, нужно зайти в Preferences с помощью Панели меню (Menu Bar) **Edit => Preferences**. Затем выбрать Atoms Tab, что бы изменить масштаб сфер.

- Cylinder (Цилиндр)

Выбор режима **Cylinder** изменяет отображение выбранных частей, части отображаются как цилиндры, чей вид зависит от значений указанных в пользовательских настройках (User Preferences).



- Perspective Projection (Перспективная проекция)

Perspective Projection - начертание объектов тем шире, чем ближе наблюдатель.

- Orthographic Projection (Ортогональная проекция)

Устанавливает проекцию без перспективы (или параллельности), т.е. без ракурса.

- QuteMol

QuteMol - это высококачественная система молекулярной визуализации, с открытым кодом (GPL - лицензия для свободного ПО). QuteMol использует современные возможности с помощью массы инновационных визуальных эффектов OpenGL. Технические возможности QuteMol преследуют своей целью улучшить доходчивость и облегчить понимание трёхмерных форм и структур больших молекул или сложных белков.

- POV-Ray

POV-Ray (Persistence of Vision Raytracer) - это программа трассировки лучей (чертежник). **Raytrace Scene** обеспечивает удобный способ предварительного просмотра кадров воспроизводимых в POV-Ray. Для этого POV-Ray должна быть предварительно установлена. Воспроизведенные изображения в формате .png, наряду с POV-Ray файлом, сохраняются в домашней директории пользователя (user's home directory) (~ \Nanorex\POV-

Ray\raytracescene.png). Текстовый файл настроек POV-Ray может быть отредактирован, если необходимо изменить освещение или другие элементы сцены.

- **Modify Menu (Меню модификации)**

Modify Menu содержит команды, которые позволяют изменять ориентировку рабочего пространства.

-  Ориентировка задается из всплывающего меню, которое содержит следующие стандартные опции обзора:

Set View  Normal To

Ориентирует обзор по вектору нормали (перпендикулярно) к плоскости, заданной с помощью трёх или более выделенных атомов или отметок осей (jig's axis).

 Set View Parallel To

Ориентирует обзор параллельно вектору, заданному с помощью двух выделенных атомов.

 Front View (Вид спереди)  Back

View (Вид сзади)  Left View (Вид

слева)  Right View (Вид справа)

 Top View (Вид сверху)  Bottom

View (Вид снизу)

 Rotate View 180 (Повернуть обзор на 180°)  Rotate

View 90 (Повернуть обзор на 90°)

 Rotate View -90 (Повернуть обзор на 90° против часовой стрелки) 

Isometric (Изометрический вид, т.е. в перспективе)

-  Zoom to Fit (*Ctrl+F*) (Подогнать под экран)

Изменяет текущий вид таким образом, что модель целиком подгоняется под Графическую область (Graphics Area).

-  Zoom to Selection (Увеличить выделенное)

- Zoom About Screen Center (Увеличить по центру экрана)

-  Zoom Tool (*scrl up, scrl down OR ", " / ". "*) (Инструмент увеличения)

Позволяет пользователю увеличить конкретную область модели, с помощью точно заданной прямоугольной области. Что бы задать область нужно удерживая левую кнопку мыши отметить необходимую область и отпустить кнопку.

Другие способы увеличения/уменьшения:

- Используя колесо мыши.
- На некоторых ноутбуках с сенсорной панелью вместо мыши, нажатие двумя пальцами вместе имитирует колесо мыши.
- Используя клавиатуру:
 - Для **увеличения** нажмите клавишу "точка" (".").
 - Для **уменьшения** нажмите клавишу "запятая" (",").

-  **Recenter** (*Ctrl+R*) (Перецентрировка)

Recenter позволяет регулировать центр обзора и увеличения Графической области (Graphics Area), который в исходном состоянии находится в центре экрана.

-  **Rotate Tool** (удерживая среднюю кнопку мыши)
(Инструмент вращения)
-  **Pan Tool** (*Shift*+удерживая среднюю кнопку мыши)
(Инструмент панорамирования)

Инструмент панорамирования (Pan tool) доступен как из панели инструментов, так и может быть использован с помощью указанных выше клавиш. Он позволяет пользователю прокручивать изображение в трехмерной графической области.

-  **Home** (кнопка "Home")

Home изменяет текущий вид дисплея, на тот вид который установлен по умолчанию как **Home**.

- Когда программа будет запущена, перед вами предстанет вид заданный как **Home**.
- Вы можете изменить текущий вид **Home** используя Set Home View To Current View.
- Set Home View To Current View

Set Home View To Current View позволяет задать текущий вид экрана как Home.

-  **Save Named View** (Сохранить Обозначенный вид)

Сохраняет текущий вид как стандартный обозначенный вид **Named View** и располагает его в Древе модели (Model Tree). Этот вид может быть восстановлен в любое время с помощью простого выбора в Model Tree.

- **Insert Menu (Меню Вставки)**

Reference Geometry (Геометрические функции)

-  Plane (Плоскость)
-  Grid Plane (Решетка плоскости)

Grid Plane позволит вам вставить 2-х мерную решетку в 3-х мерную модель.

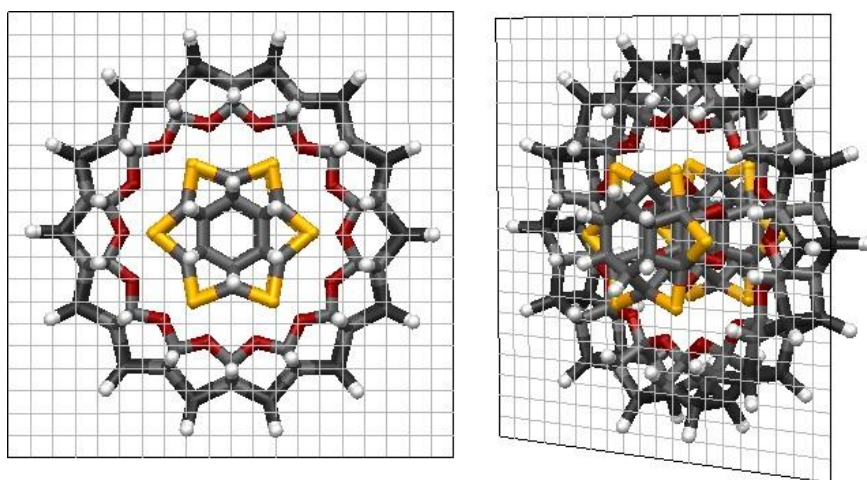


Рис. 9. Вид спереди и изометрический вид малого подшипника (Small Bearing) с решеткой плоскости (Grid Plane).

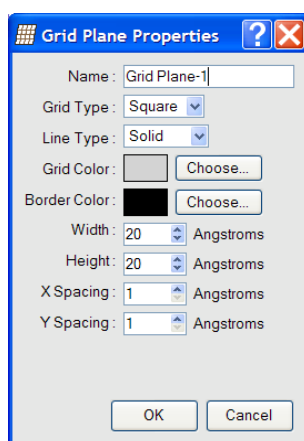


Рис. 10. Параметры решетки плоскости в диалоговом меню

Создание решетки плоскости.

Что бы вставить решетку плоскости вы должны быть в режиме **Build**, затем нужно выделить 3 или более атомов и выбрать **Jigs > Grid Plane**. Появится диалоговое меню решетки плоскости, где вы можете задать тип и размер решетки.

Когда вы кликните кнопку **OK** решетка плоскости создастся параллельно плоскости заданной с помощью выбранных атомов.

Перемещение и переориентация решеточной плоскости

После создания решетки плоскости, часто возникает необходимость слегка

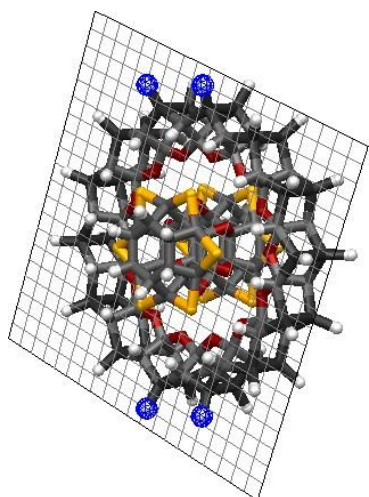


Рис. 11. Перемещение и переориентация решеточной плоскости

переместить или/и повернуть её. Для перемещения решетки плоскости просто выделите и перетащите её с помощью мыши. Будьте внимательны при перемещении решетки в плоскости экрана, которая может не совпадать с исходной плоскостью заданной путем выделения атомов. Для уверенности, что перемещенная решетка останется в исходной плоскости, выделите решетку и выберите **View > Normal To**. Это изменит текущий вид на вид который перпендикулярен к оси плоскости решетки. Теперь, при

перемещении решетки она будет

оставаться в исходной плоскости. Для поворота решетки в более удобную ориентацию относительно модели нужно перейти в режим Move Chunks и выделить решетку, затем зажать Shift и перетащить мышью. Иногда бывает удобно свободно вращать решетку вокруг её центра. Для этого надо перейти в режим Move Chunks, выделить решетку и удерживая Ctrl перетащить мышью для свободного вращения решеткой. Помните, что если вы совершите ошибку при перемещении или переориентировки решетки, то просто щелкните Undo (отмена) и попробуйте снова.

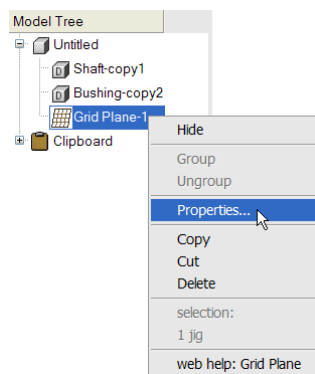


Рис. 12. Вызов диалогового окна **Properties...** из Model Tree

Изменение решеточной плоскости

Для изменения типа, размера, цвета и т.п. параметров существующей решетки, нужно открыть диалоговое окно **Properties...** из контекстного меню, которое можно легко вызвать из Древа модели.

Также, доступ к параметрам можно получить в режиме **Build**, когда решетка выделена надо щелкнуть на неё правой кнопкой и из появившегося контекстного меню выбрать **Properties....**

• Atom Set

Atom Set используется для закрепления выбранной группы атомов, состав этой группы можно в последующем изменить. Для

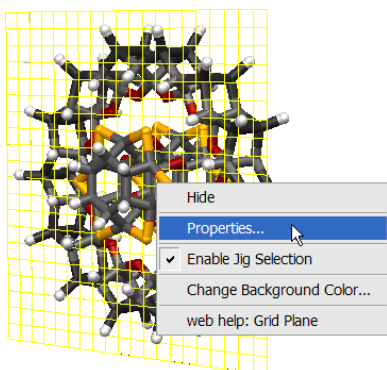


Рис. 13. Доступ к параметрам решетки в режиме Build

группировки атомов сначала нужно войти в режим Build, выделить нужные атомы и выбрать **Jigs => Atom Set** из Menu Bar (панели меню). Atom Set группировка отображается как прямоугольный каркас огораживающий каждый атом в отдельности.

Выбор атомов из группы Atom Set

Для выбора атомов из Atom Set группировки, сначала выберите ветвь группировки из Древа модели (Model Tree). Это вызовет, вновь, появление прямоугольного каркаса вокруг атомов связанных в группу. Затем кликнете правой кнопкой мыши на ветвь группы и выберете "select this jig's x atoms" из контекстного меню, где x это число атомов содержащихся в группе. Атомы связанные в группу теперь будут выделены.

- Part... (Часть)
-  Comment (Комментарий)
Вставляет комментарий в текущую часть.

• Tools Menu (Меню инструментов)

-  Adjust Selection

Позволяет регулировать положение (выбранных) атома и связи, для того что бы сделать их геометрию более реалистичной. Эта операция используется для передвижения атомов и связей приближенно к методам молекулярной механики.

-  Adjust All

Аналогично, позволяет регулировать положение атома и связи, но уже для части в целом.

-  Minimize Energy (Минимизация энергии)

Потенциальная энергия химической структуры является функцией зависящей от положений атомов. Получение значения этой энергии с абсолютной точностью сопровождается значительными затратами компьютерного времени на квантово механические вычисления, которые практически не могут быть выполнены персональном компьютере. Для получения приблизительного значения потенциальной энергии без этих вычислений, мы представляем энергию как ряд слагаемых включающих геометрические

параметры структуры: длина химических связей, угол между двойной и тройной химическими связями и т.п.

В общем случае, для физической системы градиент потенциальной энергии представляет собой силы действующие на различные частицы. Атомы стремятся двигаться в направлении уменьшающем их потенциальную энергию. Минимизация энергии это процесс регулирования положений атома с целью найти глобальный минимум потенциальной энергии. Каждый атом имеет три переменных (координаты x , y , z), таким образом искомое положение является многомерным. Глобальный минимум энергии это такая конфигурация при которой каждый атом расположен таким образом, как если бы температура уменьшилась до нуля градусов по Кельвину.

- **Альтернативное объяснение**

Минимизация энергии (The Minimize Energy) и запуск динамики (Run Dynamics) это операции действующие с помощью приблизительных расчётов сил воздействующих на атомы. Они симулируют приложение упругих сил, которые толкают и тянут атомы к идеальным для них длинам и углам связей, в то же время как другие силы толкают атомы друг от друга, если они слишком близко расположены к друг другу и при этом не имеют связи между собой. В свою очередь, другие, более слабые силы тянут отдаленные атомы к друг другу, что обусловлено вращением вокруг атомных связей и т.д. Такое приближенное представление атомного устройства получило название "молекулярно механическая" модель.

Run Dynamics прикладывает эти симулированные силы к атомам, заставляя их вибрировать и вращаться согласно ньютоновским законам.

Minimize Energy двигает атомы в направлении, которое уменьшает их симулированную энергию структуры. Энергия достигает минимума, когда атомы находятся в позициях, где все силы сбалансированы. Примечательно что, когда структура модели изменяется от одной формы к другой, то это изменяет симулированную энергию приблизительно таким же образом, как и для реальной структуры с атомами и связями.

Практическое занятие №12

Меню построения структур

 **Atoms (Атомы)**

Build Atoms (также может называться "Build Mode") это основная команда для

построения молекул и/или редактирования модели на атомном уровне.

Создать простую молекулу довольно легко. Следуя данной инструкции можно построить молекулу этана (C_2H_6):

1. Двойной клик в графическую область добавляет одиночный атом С (углерод).
2. Пока курсор находится над атомом С, щелкните на отметку связи (bondpoints, красного цвета). Это добавит второй атом С, который соединится с первым.
3. Кликните кнопку **H** в MMKit (набор для молекулярного моделирования) (или нажмите клавишу **H**) для того, что бы переключиться на водород (Hydrogen).
4. Щелкните на каждую из шести оставшихся точек связи (bondpoints).

- **The Molecular Modeling Kit (MMKit) (Набор для молекулярного моделирования)**

Создание атомов предполагает использование **Molecular Modeling Kit (MMKit)** который имеет интуитивно понятный интерфейс, что позволяет точно определить какого типа объект вставляется в модель. MMKit включает в себя **Elemental atoms** (элементарные атомы), **PAM3 Pseudo atoms** и **PAM5 Pseudo atoms**. Эти типы атомов могут быть выбраны из выпадающего списка в окне **Atom Chooser**.

Маленькая графическая область в верхней части MMKit называется трёхмерным миниатюрным обзором (**3D thumbnail view**) и обеспечивает трёхмерный предварительный просмотр выбранного атома. Объект можно вращать удерживая среднюю кнопку мыши и перемещая мышь в пределах мини окна. Можно менять увеличение в мини окне с помощью вращения колеса мыши (если оно есть).

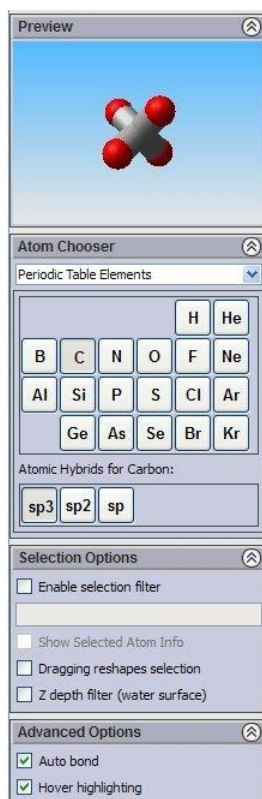


Рис. 14. Режим Periodic Table Elements

- **Periodic Table Elements**
(Периодическая таблица элементов)

Она позволяет выбрать из 19 типов атомов (15 не металлов и 4 инертных газов). Для выбора нужного типа атома, просто кликните на соответствующую кнопку. Также можно воспользоваться клавишами быстрого вызова, например нажав S для выбора атома серы.

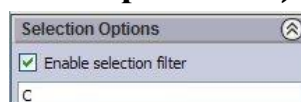
- **PAM5 Pseudo atoms**

Предоставляет доступ к трем типам псевдо атомов, которые содержат PAM5. PAM5 это уменьшенная модель B-DNA спиралей и сопряжений, которые могут быть отрегулированы под экспериментально полученные значения геометрических и упругих параметров. PAM5 представляет собой пять базовых пар 5 псевдо- атомов в стиле молекулярно-механического силового поля.

- **PAM3**

Предоставляет доступ к двум типам псевдо атомов, которые содержат PAM3.

- **Atom Selection Filter (Фильтр выбора атомов)**



Если поставлена галочка на включение данного фильтра, то для выбора будут доступны только элементы, которые присутствуют в списке фильтра (*Atom Selection Filter List*). Для добавления элементов в список, удерживая клавишу **Shift** выберите типы элементов из MMKit. Для удаления элементов из списка, удерживая клавишу **Ctrl** выберите типы элементов из MMKit.

- **Show Selected Atom's Info**
(Показывать информацию о выбранном атоме)

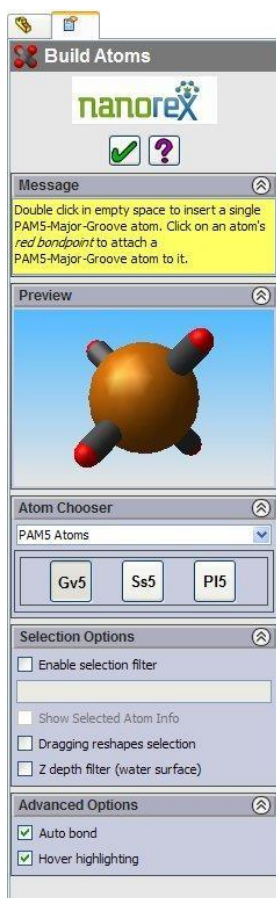


Рис. 15. Режим PAM5

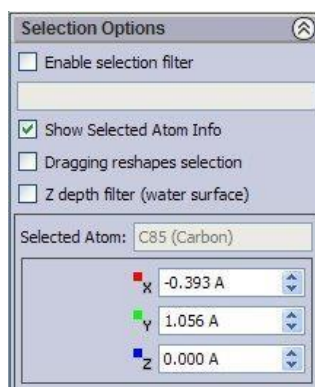


Рис. 16. Show Selected Atom's Info

Показывает координаты положения атома в трехмерной графической области. Координаты атома могут изменены с помощью соответствующих кнопок прокрутки координат.

Transmute Button (Кнопка превращения)

Расположена среди инструментов управления (Command Toolbar). Transmute button позволяет превратить текущий выбранный атом (или атомы) в тот тип атомов, который сейчас выбран в MMKit.

'Force to Keep Bonds' Checkbox (Силы связей сохраняются)

Когда этот пункт отмечен галочкой, то силы всех существующих связей останутся прежними после превращения атомов в другой тип, даже если это будет противоречить правилам валентности для превращенных атомов.

Autobond Checkbox (Автосвязь)

Позволяет включить (если стоит галочка) или отключить автосвязывание (**Autobonding**). Когда эта функция включена, то дополнительные связи будут образовываться с депонированным атомом автоматически в том случае, если какая-нибудь точка связи близлежащего атома находится в пределах VdW радиуса и атом имеет доступную лишнюю связь. Когда же функция отключена, то связь с добавленным атомом будет образовываться только с помощью клика на точку связи этого атома.

- **Highlighting Checkbox (Подсвечивание)**

Когда эта функция включена, то атомы и связи под курсором будут подсвечиваться, указывая на то, что они могут быть выбраны если пользователь щелкнет левой кнопкой мыши.

Связи не могут быть выбраны, если подсвечивание (Highlighting) отключено. А также, контекстное меню для атома или группы не работает, когда Highlighting отключено. Это некоторые из известных дефектов программы.

- **Water Checkbox**

Включает или отключает фильтр Водной поверхности (**Water Surface**). Когда этот параметр включен, то отображается полупрозрачная поверхность воды. Водная поверхность служит своеобразным фильтром. Подсвечиваются

и могут быть выбраны только те атомы и связи, которые находятся над поверхностью воды.

Глубина водной поверхности может быть изменена, для этого надо удерживать Shift+Control и нажав среднюю кнопку мыши тянуть мышь вперед и назад.

Двухмерная область и группировка не могут быть отфильтрованы Water Surface. Это один из известных дефектов программы.

Клавиши быстрого вызова доступные в режиме Build Atoms:

А - Алюминий, В - Бор, С - Углерод, F - Фтор, Н - Водород, L - Хлор, N - Азот, О - Кислород, Р - Фосфор, Q - Кремний, S - Сера, 1 - **sp** гибрид текущего атомного типа (только для углерода и азота), 2 - **sp2** гибрид текущего атомного типа (только для углерода, азота, кислорода и серы), 3 - **sp3** гибрид текущего атомного типа (только для углерода, азота, кислорода и серы), 4 - **графи-товый** гибрид текущего атомного типа (только для азота).

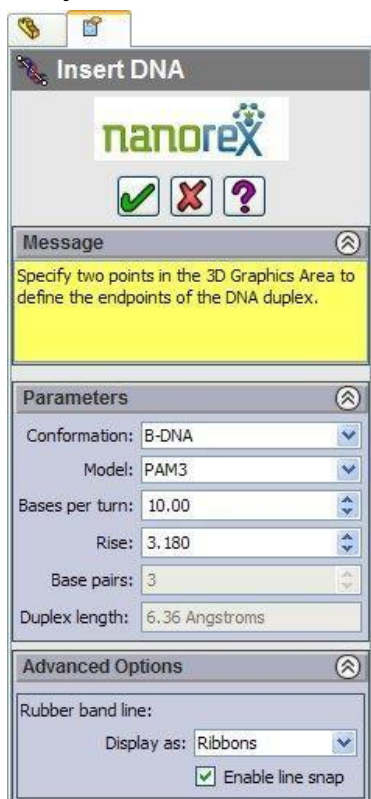


Рис. 17. Добавление ДНК

DNA (ДНК)

Build DNA позволяет задать различные параметры формы и модели, которыми будет обладать создаваемая ДНК.

- **Conformation (Структура молекулы):** На данный момент доступна только B-DNA.
- **Model:** Здесь вы можете выбирать из PAM3, PAM3+5 и PAM5 уменьшенных ДНК моделей.
- **Bases per turn:** Задается количество базовых пар на один поворот спирали.
- **Rise:** Устанавливает расстояние между соседними базовыми парами (в ангстремах).

Вы можете также выбрать стиль отображения спирали в виде ленты (Ribbons) или лесенки (Ladder).

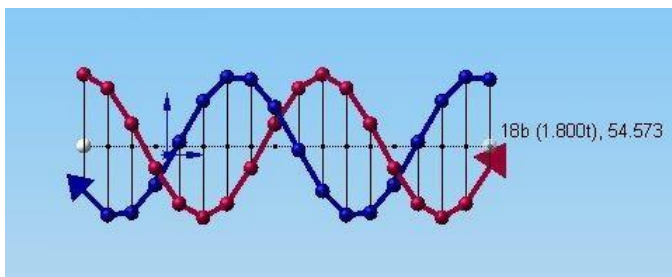


Рис.18. Вставка двойной скрученной ДНК

На рис. 18. происходит вставка двойной скрученной ДНК в трёхмерную область экрана. Примечательно, что число базовых пар, витков и удвоенная длина отображаются следом за курсором. Стиль отображения лента (Ribbons) и тип модели РАМЗ.

Nanotube (Нанотрубка)

Позволяет создать обычную нанотрубку (**Nanotube**) с заданными параметрами хиральности (m , n) и длины. Нанотрубка представляет собой одиночный слой графена (двухмерный аналог графита), который свернут в трубку.

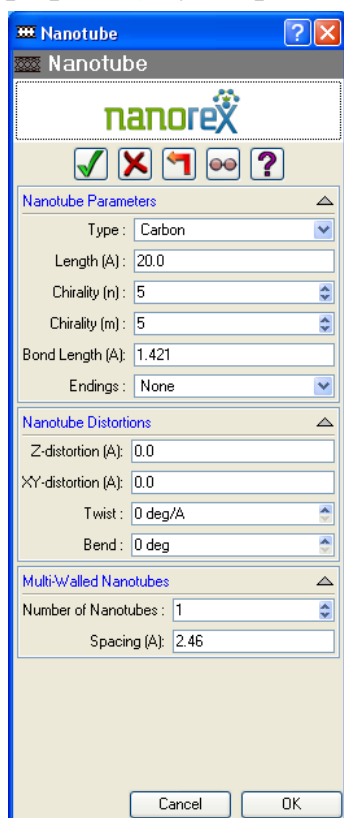


Рис. 19. Вид диалогового окна создания нанотрубки (**Insert Nanotube**)

- Управляющие кнопки:

Подтверждает создание нанотрубки



Отменяет создание нанотрубки



Сбрасывает все установки, возвращая их к значениям по умолчанию



Предварительный просмотр нанотрубки, согласно заданным значениям



Изменяет курсор мыши в состояние "Что это?"



- Nanotube Parameters (Параметры нанотрубки):

+ Type (Тип) - Позволяет выбрать тип атомов нанотрубки. Значения: Carbon (углерод), Boron Nitride (нитрид бора).

+ Length (Длина) - Определяет длину (в ангстремах) нанотрубки.

+ Chirality (n) (m) (Хиральность) - Задаёт значения "n" и "m" хиральности.

+ Bond Length (Длина связи) - Задаёт длину (в ангстремах) связей между атомами в

нанотрубке.

+ Endings (Окончание) - Если необходимо, то позволяет выбрать тип атомов присоединяемых к нанотрубке со свободными точками связи. Значения: None (ничего), Hydrogen (водород), Nitrogen (азот).

- Nanotube Distortions (Искажения нанотрубки, все значения в ангстремах)

+ Z-distortion - Количественно определяет искажение вдоль оси Z.

+ XY-distortion - Количественно определяет искажение вдоль XY-оси.

+ Twist (Кручение) - Задаёт степень скручивания нанотрубки.

+ Bend (Изгиб) - Задаёт степень изгиба нанотрубки.

- Multi-Walled Nanotubes (многослойная нанотрубка).

+ Number of Nanotubes - Задаёт количество слоев нанотрубки.

+ Spacing - Задаёт расстояние (в ангстремах) между концентрическими слоями.

Graphene

Добавляет обычный графеновый слой согласно заданным параметрам ширины, высоты и длины связи. Графен представляет собой ароматический одиночный слой sp^2 -связанных атомов углерода. Графен это двухмерный аналог трехмерного графита.

Crystal

- **Build Crystal Mode (Режим кристалла)**

Build Crystal Mode это инструмент для создания многослойных форм из слоев алмаза или лонсдейлита (минерал).

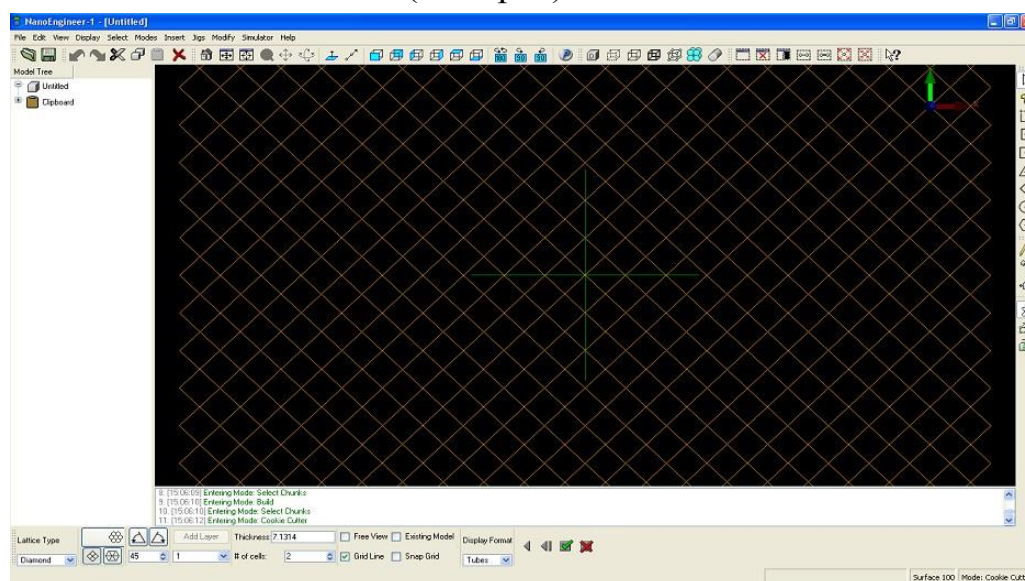
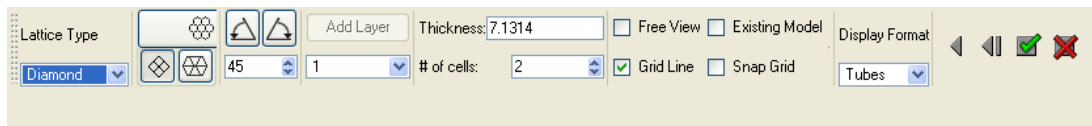


Рис. 20. Режим **Build Crystal Mode**

- **Использование приборной панели**

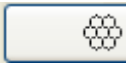


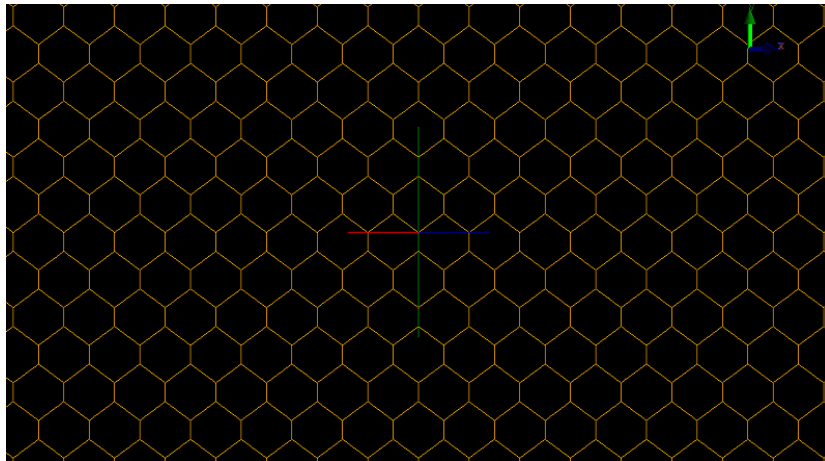
La (тип решетки)

Въ кристаллической решетки либо алмаз, либо лонсдейлит.

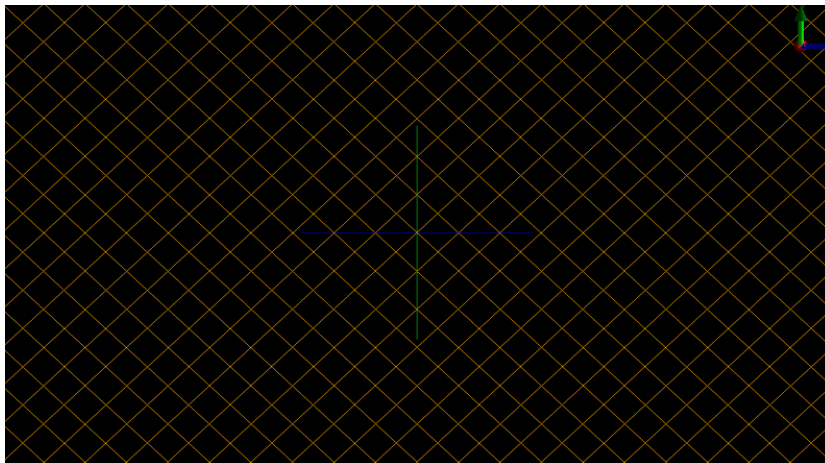
- **Взор решетки**

Рядом с "Lattice Type" находятся три кнопки, с помощью которых можно выбрать тип плоскости решетки:

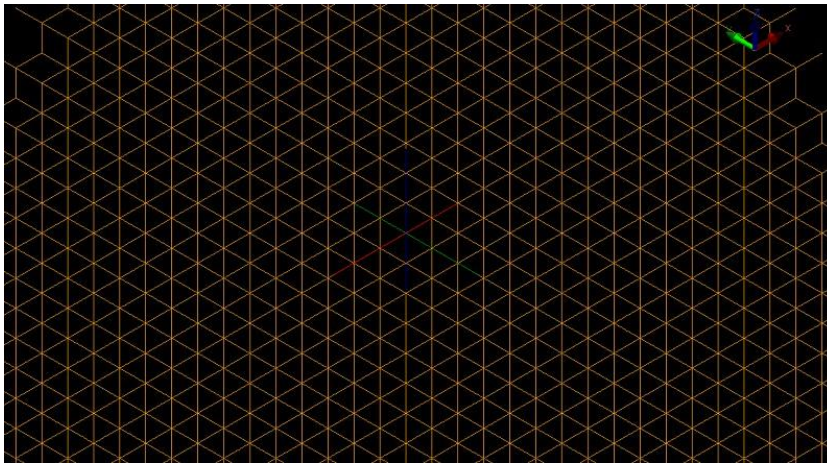
Surface 110  На экране появиться вид решетки в плоскости 110:



- **Surface 100**  Вид решетки в плоскости 100:



Surface 111  Вид кристаллической решётки в плоскости 111:



- **Rotation (Вращение)**

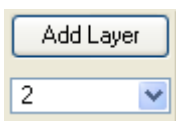
- Первая кнопка поворачивает текущий вид против часовой стрелки.



- Вторая кнопка поворачивает по часовой стрелке.



- В данном поле задается значение угла на который происходит вращение указанными кнопками.



- **Layers (Слои)**
- Позволяет создавать множество слоев.

- Кнопка "Add Layer" добавляет очередной слой. (Будет доступна, когда выделен текущий слой).

- Под кнопкой задается номер слоя, который будет выбран текущим.

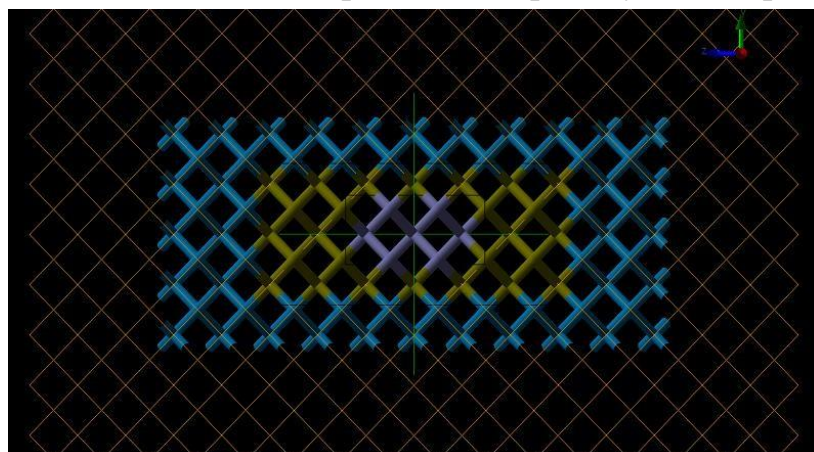


Рис. 21. Три слоя с убывающим размером: первый слой синий, второй зеленый, а третий фиолетовый.

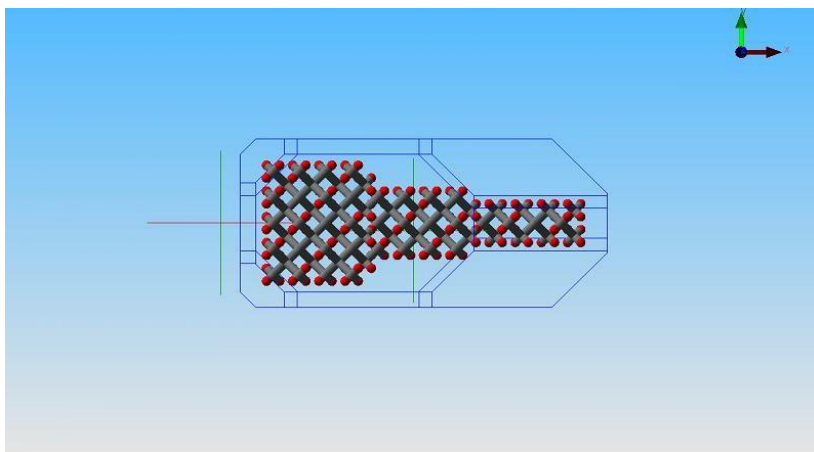


Рис 22. На данной картинке показаны три слоя с предыдущего рисунка, видсбоку.

Thickness:

of cells:

- **Thickness (Толщина)**

- Позволяет отрегулировать толщину или количество ячеек.

- В поле "Thickness" показано текущее значение толщины.
- "# of cells" позволяет увеличить или уменьшить толщину или количество ячеек.

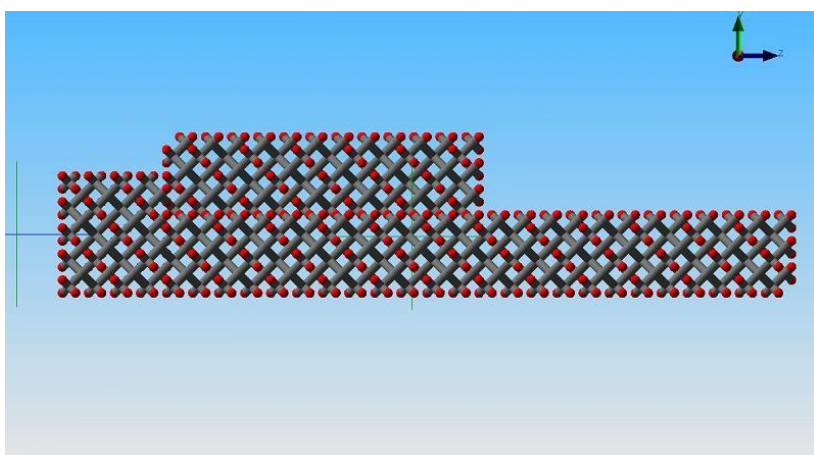


Рис. 22. Два слоя решетки алмаза, в которых второй слой имеет два блока с различной толщиной

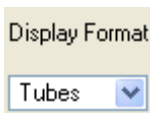
☐ Free View ☐ Existing Model

☒ Grid Line ☐ Snap Grid

- **Опции**

Прожит область опций

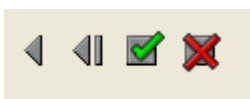
- "Free View" (свободный обзор) позволяет обозревать текущую кристаллическую структуру под любым углом, с помощью средней кнопки мыши. При включении становится невозможным выделение.
- "Existing Model" позволяет обозревать текущую модель из области сверху над решёткой.
- "Grid Line" позволяет включать/отключать оранжевые линии сетки
- "Snap Grid" приводит в соответствие выбранную решетку с линиями сетки



- **Display Format (Формат дисплея)**

- "Tubes" отображение в виде трубок

- "Spheres" отображение в виде сфер



- **Основные функции**

- В конце приборной панели находятся кнопки общего управления:



- Кнопка "Back Up" отменяет последнее действие



- Кнопка "Start Over" отменяет все предыдущие действия, возвращая в первоначальное состояние



- Кнопкой "Done" вы подтверждаете произведённые изменения и переходите в основной экран (Graphics Area)



- Кнопка "Cancel" отменяет все действия и возвращает в режим BuildMode

- **Использование инструментов выделения**

В правой верхней части экрана находятся следующие инструменты:

- **Обычное выделение**



- и **Выделение лас**



Принцип работы с этими двумя инструментами следующий: нажмите левую кнопку мыши и выделяйте, отпустите левую кнопку для подтверждения выделения, нажмите клавишу (*Esc*) для отмены выделения.

- **Прямоугольные уголки**



Прямоугольный центр



- Позволяет создать прямоугольное выделение вокруг точки на которую вы кликнете на кристаллической решетке. Остальные инструменты имеют аналогичное предназначение, но с выделением разной геометрической формы.

- **Квадратный центр**



- Треугольный центр**



- Ромб**



- Окружность**



- Гексагон**



Принцип действия с вышеупомянутыми инструментами: левым кликом мыши выберете центр, ещё раз левым кликом подтвердите выделение, нажмите (*Esc*) для отмены выделения.

- **Инструменты построения (Build Tools)**

(Hydrogenate) Гидратация (*Ctrl+Shift+H*)

Кнопка **Гидратации** добавляет атом водорода к каждому выделенному атому, соединяя атом водорода с каждой свободной точкой связи.

 (Dehydrogenate) Дегидратация

Позволяет удалить все атомы водорода из выделенной области, оставляя открытой точку связи у тех атомов которые были соединены водородом.

 (Passivate) Пассивация (*Ctrl+P*)

Изменяет тип неправильно соединенных атомов на атомы с правильным числом связей используя атомы с наилучшим атомным радиусом.

 Cut Bonds (Разрыв связей)

Удаляет все связи которые находятся на внешней оболочке выделенной области, т.е. отделяя выделенную часть от всей структуры. Это не значит, что создается новый объект вне выделения. Для создания нового объекта, т.е. что бы отделить какую-то часть от большого объекта в отдельный объект, нужно воспользоваться функцией **Отделение** (Separate).

 Separate (Отделение)

Создает новый объект из выделенных атомов. 

Combine (Объединение)

Объединяет два или более объектов в один.

 Align To Common Axis (Выравнивание по общей оси)

Эта команда выравнивает оси одного или более объектов по оси самого первого выделенного объекта. Для использования этой команды необходимо выделить как минимум два объекта.

Center On Common Axis (Центрирование по общей оси)

Переносит и выстраивает выделенные объекты совмещая их с позицией "опорного" объекта. Первый выделенный объект автоматически становится "опорным".

Extrude () Вытягивание)

 Fuse Chunks (Слияние объектов) Mirror

(Зеркало) 

Invert () Переворот)

Данная команда переворачивает выделенные атомы объекта.

Stretch () Удлинение)

Позволяет увеличить длину атомных связей содержащихся в выделенных объектах.

- **Dimensions Menu (Меню измерений)**

Measure Distance (Измерение расстояния)

Данный инструмент отображает расстояние между двумя атомами (в ангстремах). Для измерения необходимо выделить два атома, а затем кликнуть кнопку Measure Distance. После чего вокруг выделенных атомов появятся квадратные контуры которые будут соединены размерной линией, над линией

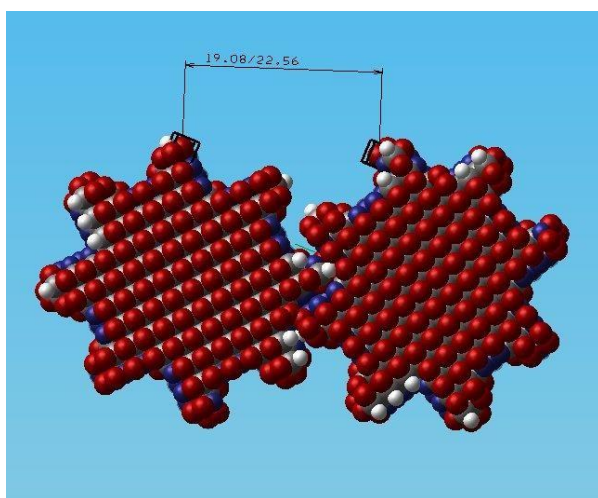


Рис. 23. Измерение расстояния

будет написан размер. Первое число отражает расстояние между VdW (атомными оболочками) радиусами атомов (значение может быть отрицательным для атомов которые находятся слишком близко к друг другу). Второе число отражает расстояние между центрами атомных ядер.

Измеренное расстояние будет записано в двух значениях в файл трассировки для каждого кадра симуляции и может быть представлено графически с помощью Plot Tool.

Measure Angle (Измерение угла)

Используется для измерения угла между двумя атомными связями.

Measure Dihedral (Измерение двугранного угла) Применяется для измерения угла между двумя плоскостями атомов.

- **Selection Menu (Меню выделения)**

Меню выделения содержит следующие команды:  Select

All (Выделить все) (*Ctrl+A*)

 Select None (Отмена выделения) (*Ctrl+N*)

 Select Invert (Инвертировать выделение) (*Ctrl+Shift+I*)

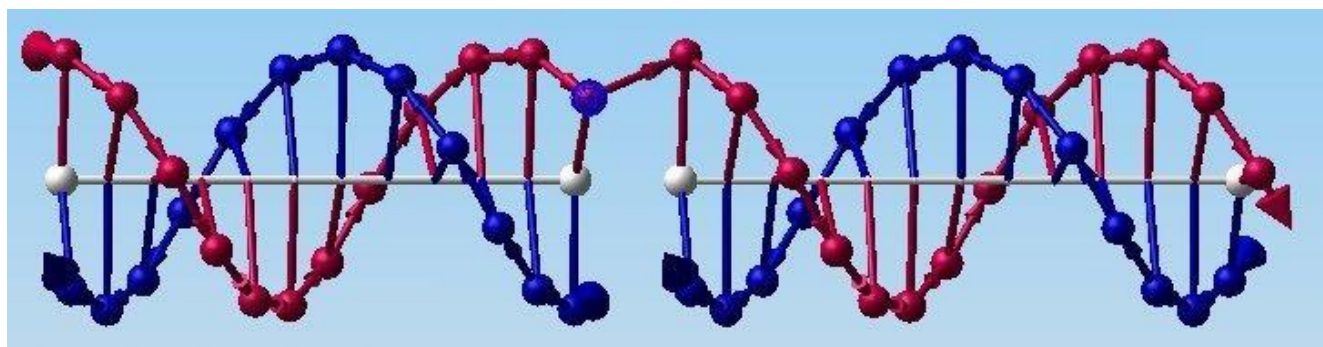
 Select Connected (Выделение соединенных) (*Ctrl+Shift+C*)

Select Connected выделяет все атомы которые в пределах досягаемости текущих выделенных атомов. **Select Connected** выделяет только те атомы, которые соединены с помощью связей с исходными атомами.

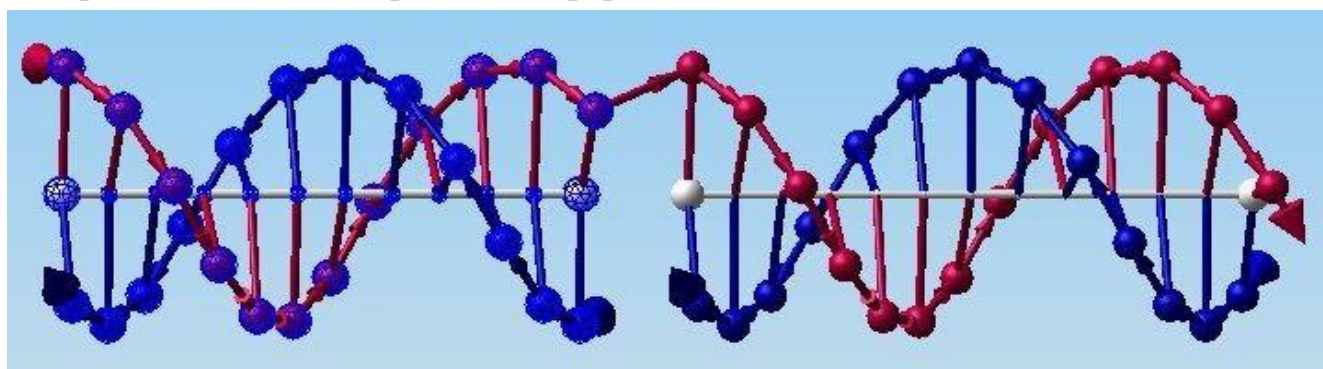
В режиме Build Mode вы можете выделить все атомы с помощью двойного щелчка на один атом.

Select Doubly (Выделение двойных)

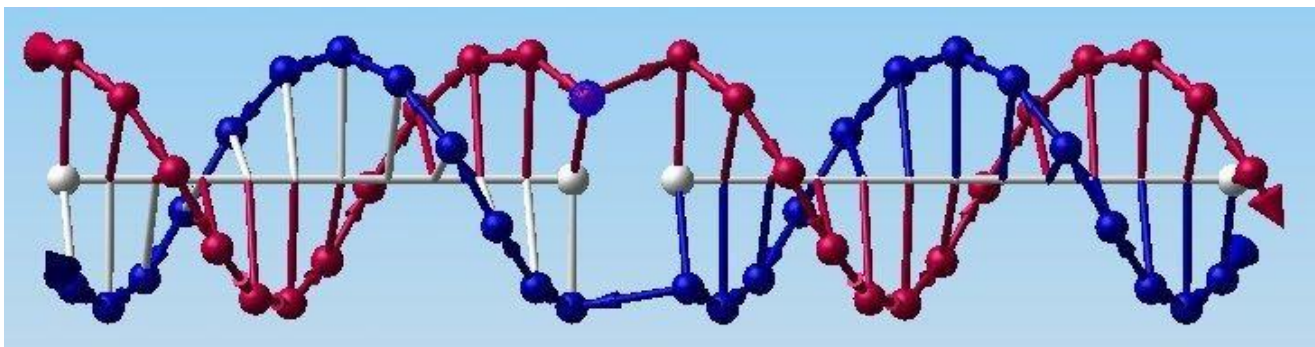
Выделяет все атомы которые находятся в пределах досягаемости выделенного атома через две отдельные непрерывные цепочки связей.



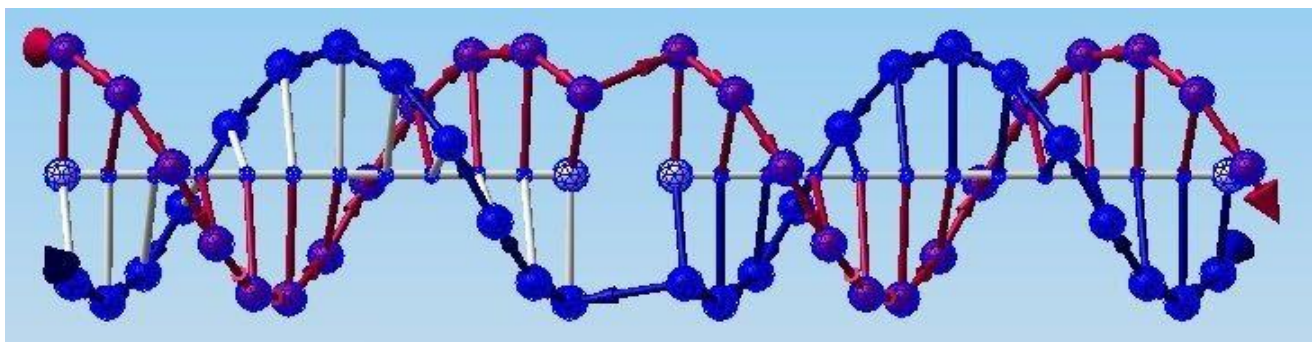
В центре рисунка находится выделенный атом, который соединен красными линиями. Кликнув Select Doubly выделятся все атомы которые соединены с этим центральным атомом через две непрерывные цепи связей:



Сейчас, соединим обе части двойной связью:



После этого, кликнув Select Doubly будут выделены все атомы.



 **Expand Selection** (Расширить выделение) (*Ctrl+D*)

Expand Selection selects выделяет все атомы, которые непосредственно окружают текущий выделенный атом (или атомы). Таким образом, выделение расширяется за счёт дополнительного выделения атомов, которые касаются текущего атома (или атомов).

 **Contract Selection** (Сузить выделение) (*Ctrl+Shift+D*)

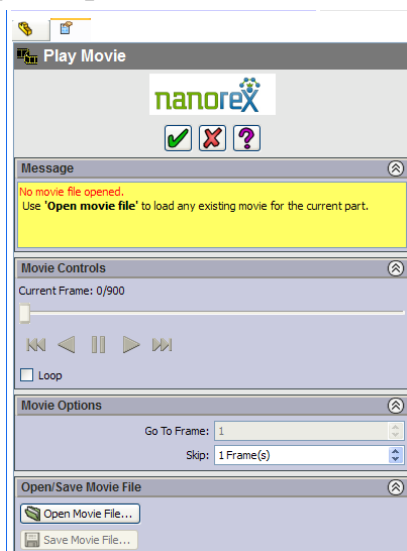
Contract Selection отменяет выделение любого атома (или атомов), который связан с невыделенным атомом (или атомами). Таким образом, **Contract Selection** на порядок уменьшает количество выделенных атомов.

- **Simulation Menu (Меню симуляции)**

Содержит различные инструменты и режимы симуляции модели:

- **Run Dynamics** (Запуск динамики)

Данная команда вызывает диалоговое окно Run Dynamics, где можно задать параметры динамической молекулярной симуляции.



- **Play Movie** (Проиграть кино)

Play Movie позволяет увидеть результаты динамической молекулярной симуляции. Здесь вы можете использовать привычный интерфейс для просмотра видеофильма. Также присутствует дополнительные команды для перемещения к определенному кадру или для пропуска некоторого числа кадров при проигрывании.

Также, вы можете загрузить уже существующий кинофильм, сохранить новый кинофильм или сохранить файл в виде POV-ray последовательности кадров использованных в анимации.

Рис. 24 Параметры проигрывания видеофильма

- **Rotary Motor (Вращающий мотор)**

Позволяет присоединить **Rotary Motor** к необходимым атомам для вращения части модели во время запуска симуляции. Для создания вращающего мотора, войдите в режим выделения атомов. Выделите атомы к которым вы хотите присоединить мотор и затем нажмите **Rotary Motor**. Вы увидите диалоговое окно с несколькими параметрами, которые вы можете задать. Если нужно, то можно изменить эти параметры позднее, просто кликнув правой кнопкой мыши на вращающий мотор и выбрав *Properties*.

- **Name (Имя)** - Каждому предмету в модели задается уникальное имя, на которое можно будет ссылаться.
- **Torque (Вращающий момент)** - Это величина определяет мощность мотора. Единица измерения наноньютон на нанометр (или 10^{-18} ньютонов на метр). Выбор разумного значения мощности может быть довольно сложен.
- **Initial speed (Начальная скорость)** - Скорость мотора, измеряемая в гигагерцах, или количество вращений в наносекунду. Если начальная скорость не равна нулю, то вращение будет неравномерным, вернее постепенно нарастающим (рекомендуется нулевое значение).
- **Final speed (Конечная скорость)** - Это скорость которую мотор стремиться достичь. Это скорость в отсутствии нагрузки. Механическая нагрузка будет сообщать определенный тормозящий момент, который будет замедлять мотор.
- **Enable in minimize** - Режим при котором мотор будет включен в режиме минимизации энергии (не рекомендуется).
- **Motor length, Motor radius (Длина и радиус мотора)** - Мотор представляет собой цилиндрическое тело. Вы можете задать размеры цилиндра в ангстремах.
- **Spoke radius (Радиус спиц)** - Атомы присоединяются к мотору с помощью спиц, радиус которых можно задать в ангстремах.
- **Color (Цвет)** - Вы можете изменить цвет тела мотора и спиц. Это может быть удобно, если имеется несколько моторов и желательно, что бы они визуально отличались.

- **Linear Motor (Линейный мотор)** - **Linear Motor** прикладывает линейную силу к атомам во время симуляции.

- **Создание Linear Motor**

Для создания Linear Motor выделите атомы к которым вы хотите присоединить мотор и нажмите на команду **Linear Motor**. Вы увидите диалоговое меню с несколькими параметрами. Если нужно, то можно изменить эти параметры позднее, просто кликнув правой кнопкой мыши на мотор и выбрав *Properties*.

- **Name (Имя)** - Каждому предмету в модели задается уникальное имя, на которое можно будет ссылаться.
- **Force (Сила)** - Это значение мощности мотора. Единица измерения наноньютон (или 10^{-9} ньютонов).
- **Stiffness (Коэффициент жесткости)** - Если не равен нулю, то сила мотора будет изменяться в зависимости от положения мотора, не смотря на то, что мотор будет упругим (пружинистым).
- **Motor length, Motor width (Длина и ширина мотора)** - Мотор изображен в виде прямоугольного твердого тела с наибольшим размером в направлении действия мотора. Размеры тела измеряются в ангстремах.
- **Spoke radius (Радиус спиц)** - Атомы присоединяются к мотору с помощью спиц, радиус которых можно задать в ангстремах.
- **Color (Цвет)** - Вы можете изменить цвет тела мотора и спиц. Это может быть удобно, если имеется несколько моторов и желательно, чтобы они визуально отличались.
- **Значения коэффициента жесткости (Stiffness) и силы (Force)**

Когда $Stiffness = 0$, то сила мотора постоянна, имеет одно направление и не меняет значение в зависимости от расположения атомов.

Когда $Stiffness$ не равно нулю, то мотор ведет себя как пружина. На каждый шаг симуляции рассчитывается положение атомов, к которым присоединен линейный мотор, согласно приложенной силы. Положение изменяется по закону Гука: Перемещение (x) = - Сила (F) / Коэффициент жесткости (k). Знак минуса указывает на то, что сила прилагается мотором "пружиной" в направлении противоположном направлению смещения. Она называется "возвращающей силой", так как она стремится вернуть систему в равновесие. Заметим, что "пружина" в изначальном положении натянута, хотя визуальное представление показывает, что мотор закреплен в центре атома.

Пример:

$Force = 1$, $Stiffness = 0$: Мотор будет неограниченно ускорять свободные атомы;

Force = 1, Stiffness = 0.01: Мотор будет колебать свободные атомы назад вперед на расстоянии около 2 ангстремов. (При Stiffness = Force длина колебания будет около 0,02 ангстремов);

Force = 0, Stiffness = 1: Мотор будет вести себя как якорь с небольшим растяжением вдоль оси.

- Anchor (Якорь)

Якорь используется для фиксации атомов в пространстве. Прикрепленный атом не перемещается во время минимизации энергии или симуляции. Для создания якоря надо выделить атом (или атомы) и нажать кнопку Anchor. Якоря изображаются в виде черных каркасных кубов вокруг каждого атома.

- Thermostat (Термостат)

Присоединение термостата Ланжевена к одиночному атому означает связь термостата с целой молекулой в которой находится атом. Пользователь устанавливает температуру в Кельвинах. Термостат Ланжевена используется для установки и поддержания температуры молекулы во время симуляции. Для создания термостата нужно выделить атом и нажать кнопку **Thermostat**. Термостат изображается в виде голубого кубического контура вокруг атома.

- Thermometer (Термометр)

Эта функция записывает температуру указанного атома в Кельвинах. Записанные температурные данные могут быть извлечены специальной функцией. Допускается множество термометров для модели.

- **What's This Help Button (Кнопка Что это?)**

Если вы кликнете на кнопку What's This, то курсор приобретет вопросительный знак и когда вы кликнете на область или кнопку, то появится подсказка об этой функции.

Практическое занятие №13

Создание моделей органических соединений с различным типом углерод-углеродных связей

Цель: Ознакомиться с методами создания моделей органических соединений с различным типом углеродных связей в программной среде NanoEngineer-1 v1.1.1.

1. Теоретическое обоснование

Электронная конфигурация основного состояния атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$, т.е. углерод должен проявлять валентность, равную двум, так как на внешнем электронном уровне находится два неспаренных электрона. Как известно, в большинстве органических соединений углерод четырехвалентен, поскольку в процессе образования связей атом углерода переходит в возбужденное состояние. В возбужденном состоянии валентные электроны не равноценны. Согласно экспериментальным данным в молекуле метана все четыре связи атома углерода с атомами водорода одинаковы. Противоречие между теорией и экспериментом было разрешено введением понятия гибридизация орбиталей.

Для атома углерода характерно три валентных состояния, т.е. три типа гибридизации.

В зависимости от типа гибридизации между атомами углерода могут образовываться два типа ковалентной связи: σ - и π .

σ -Связь образуется при перекрывании валентных орбиталей по прямой, соединяющей центры реагирующих атомов. В зависимости от природы атомов образующих эту связь она может быть полярной и неполярной.

π -Связь образуется за счет двойного перекрывания р-электронных орбиталей, располагающихся на параллельных осях. π -связь в отличие от σ -связи способна поляризоваться, т.е. изменять распределение электронной плотности в момент реакции. Таблица 1 - Характеристики ковалентной связи

Тип связи	Валентный угол	Длина, нм	Энергия, кДж/моль
C-C (σ)	109°28'	0,154	335
C=C ($\sigma + \pi$)	120°	0,134	628

$C \equiv C (\sigma + 2\pi)$	180°	0,121	837
------------------------------	-------------	-------	-----

Предельными углеводородами (алканами) называются соединения, состоящие из атомов углерода и водорода, соединенных между собой только σ -связями. В алканах атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации (рисунок 1).

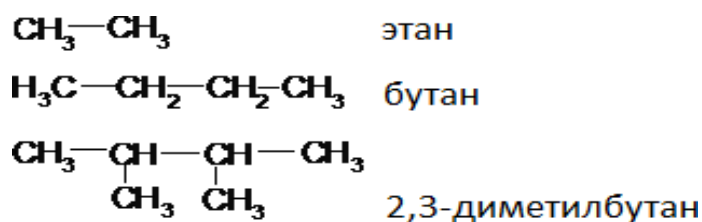


Рисунок 1 – Химические формулы некоторых предельных углеводородов

Углеводороды, в молекулах которых помимо одинарных углерод-углеродных σ -связей имеются π -связи, называются непредельными. Углеводороды, содержащие одну углерод-углеродную π -связь (то есть двойную связь), называются алкенами или олефинами. Общая формула членов гомологического ряда этиленовых углеводородов C_nH_{2n} . Родоначальник ряда – этилен $CH_2=CH_2$.

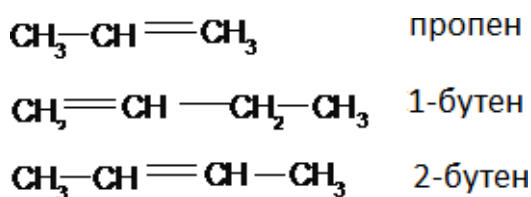


Рисунок 2 - Химические формулы некоторых алкенов

Диеновые углеводороды имеют две двойные связи в молекуле и отвечают общей формуле C_nH_{2n-2} .

В зависимости от взаимного расположения двойных связей диеновые углеводороды можно разделить на три основных типа:

1) углеводороды с кумулированными (примыкающими к одному атому углерода) двойными связями – аллен и его гомологи;

2) углеводороды с сопряженными (конъюгированными) двойными связями – дивинил и его гомологи;

3) углеводороды с изолированными двойными связями.

Положение двойных связей, показывают цифрами (рисунок 3).

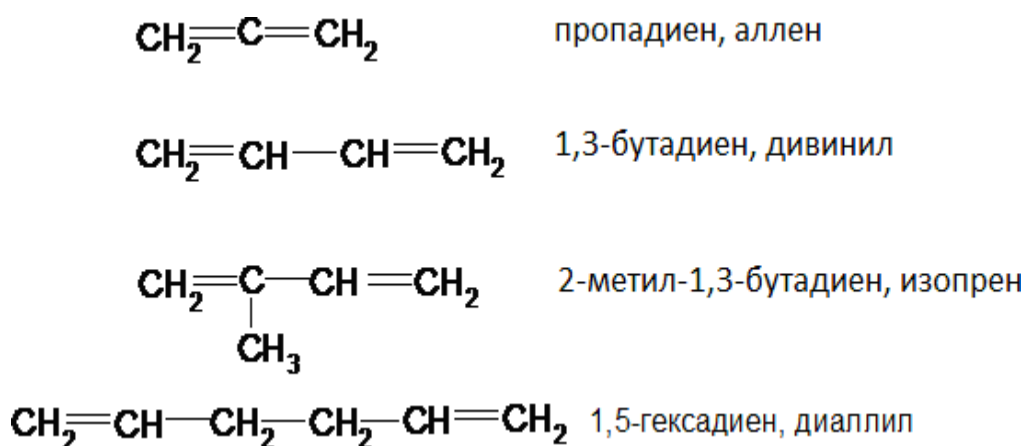


Рисунок 3 – Химические формулы некоторых алкадиенов

Алкинами называют углеводороды, содержащие кроме σ -связей две π -связи (тройную связь) у одной пары углеродных атомов. Общая формула гомологического ряда ацетиленовых углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Родоначальником этого ряда является ацетилен. Химические формулы некоторых алкинов представлены на рисунке 4.



Рисунок 4 - Химические формулы некоторых алкинов

К алициклическому ряду относятся карбоциклические соединения, не обладающие ароматическим характером, в частности, не содержащие бензольных колец.

Простейшими соединениями алициклического ряда являются циклоалканы. Их называют также циклопарафинами, полиметиленовыми углеводородами или нафтенами.

Наряду с циклоалканами существуют циклоалкены, циклоалкины.

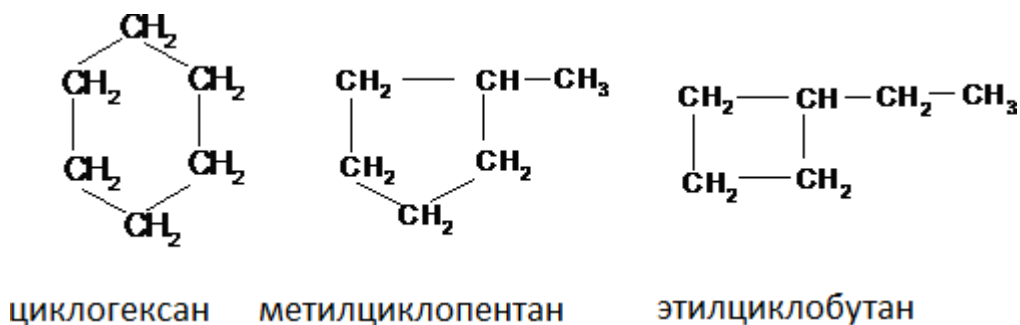


Рисунок 5 – Примеры карбоциклических соединений

Ароматические углеводороды составляют многочисленный класс циклических углеводородов с делокализованными π -электронами. Эта делокализация обусловлена сопряжением двойных связей. Простейшие из них содержат одно бензольное кольцо (C₆H₆), которое принято обозначать правильным шестиугольником с чередующимися простыми и двойными связями или шестиугольником с внутренней окружностью, символизирующей делокализацию π -электронов.

Эта группировка атомов оказывает влияние на физические и химические свойства ароматических соединений, т.е. определяет так называемый «ароматический характер».

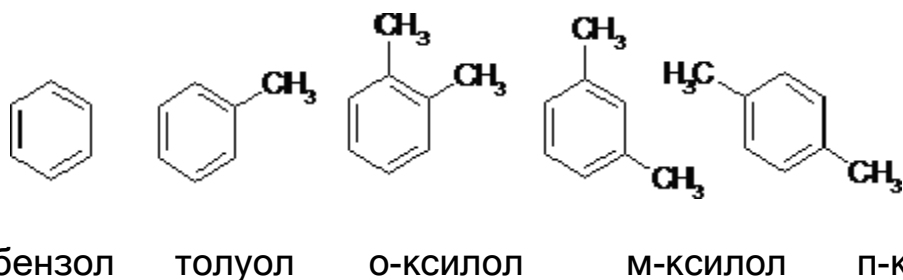
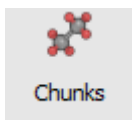


Рисунок 6 – Некоторые представители ароматических соединений

2.Методика и порядок выполнения работы

Программная среда NanoEngineer-1 v1.1.1 позволяет осуществлять моделирование всевозможных молекул с различным типом связи углерод-углерод. В качестве примера рассмотрим этапы создания модели молекулы бензола с последующей оптимизацией по энергии:

3. Для выбора атомов необходимого элемента на панели инструментов



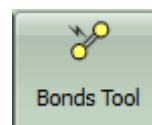
следует выбрать кнопку . Также возможен выбор гибридизации атомов C, S и N.

4. Построение молекулы. Для этого необходимо отдельные атомы углерода соединить связями при помощи курсора мыши, наводя на красные сферы, обозначающие свободные связи атома, как это показано на рисунке 7.

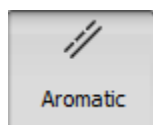


Рисунок 7 – Построение молекулы бензола на этапе 2

5. Создание ароматических связей. Выбор типа связи осуществляется



на панели управления Chunks нажатием кнопки с последующим выбором необходимого типа связи или разрыва связи. Выбрав ароматический



тип связи кнопкой , необходимо преобразовать существующие

связи в модели молекулы в соответствующий тип наведением курсора на связь и нажатием левой клавиши (рисунок 8).

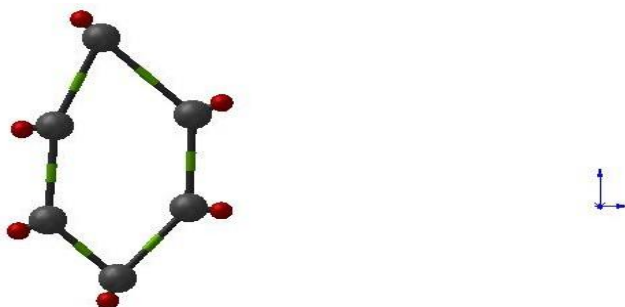
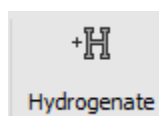


Рисунок 8 – Выбор ароматического типа связи углерод-углерод

6. Гидрогенизирование построенной модели заключается в заполнении свободных связей атомов углерода атомами водорода. Для этого следует

выделить атомы молекулы и нажать кнопку



(рисунок 9).



Рисунок 9 – Гидрогенизирование модели

7. Оптимизация построенной модели по энергии. Оптимизация по энергии в программной среде NanoEngineer-1 v1.1.1 проводится различными

методами: NanoDynamics-1, GROMACS with ND1 Force Field, Background GROMACS with ND1 Force Field. Для оптимизации необходимо нажать кнопку . В диалоговом окне (рисунок 10) выбираются нужные параметры оптимизации.

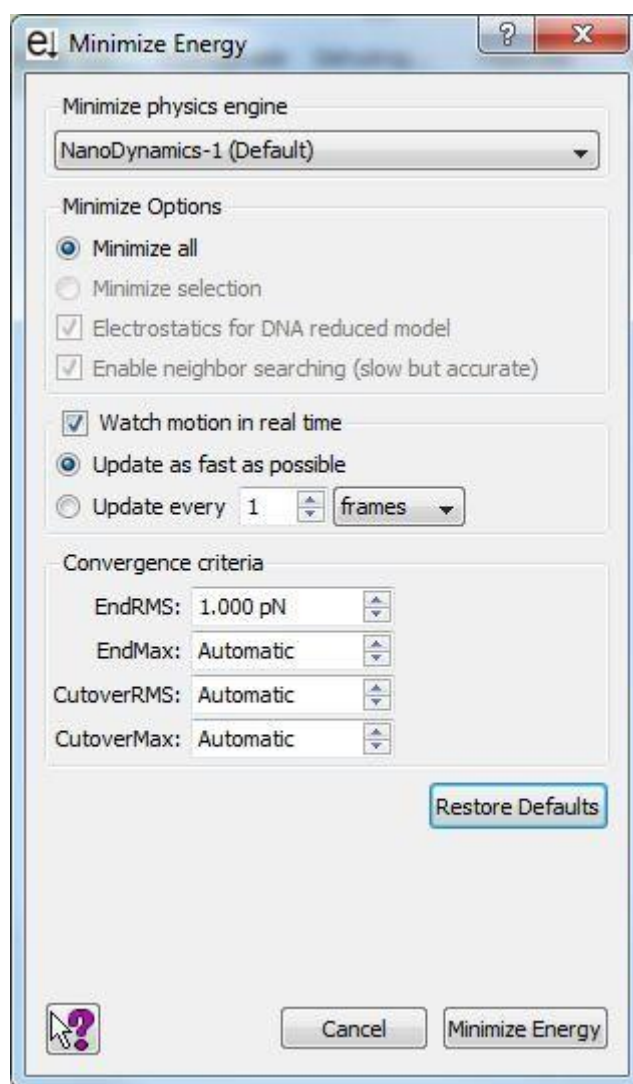


Рисунок 10 – Диалоговое окно оптимизации по энергии

В результате оптимизации построенная модель приобретает конфигурацию, отвечающую минимуму свободной энергии системы.

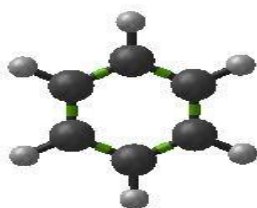


Рисунок 11 – Модель молекулы бензола

8. Многовариантное задание

Постройте модель соединения, согласно вашему варианту (таблица 2), с последующей оптимизацией по энергии.

Таблица 2 – Варианты заданий

Вариант	Соединение
1	4-метил-1-гептен
2	п-ксиол
3	1,4-пентадиен
4	4-метил-2-пентин
5	2-пентен
6	2-метил-1,3-бутадиен
7	о-ксиол
8	2-метил-3-гепсен
9	1,5-гексадиен
10	толуол
11	5-метил-2-гексин
12	фенол

Практическое занятие №14

Построение молекул лигандов

Цель работы: ознакомиться с различными видами пассивирующих наночастицы соединениями, построить модель молекулы лиганда и определить его характеристики.

1. Теоретическое обоснование.

В настоящее время в связи с бурным развитием нанотехнологий и, в частности, методов и способов получения наночастиц, все большее значение приобретает проблема сохранения свойств полученных наноматериалов (нанопорошков металлов, полупроводников, диэлектриков; различных катализаторов; композитов) – активности, реакционной способности, электронной структуры, т. е. консервации или пассивации наночастиц. Одним из способов решения данной проблемы является покрытие, пассивация поверхности наноматериалов (например, кластеров) *лигандами*.

Лиганд (от латинского *ligo* – *связываю*) – атом, ион или молекула, непосредственно связанная с одним или несколькими центральными (комплексообразующими) атомами металла в комплексном соединении. Чаще всего такое связывание происходит с образованием так называемой «координационной» донорно-акцепторной связи, где лиганды выступают в роли основания Льюиса, то есть являются донорами электронной пары. При присоединении лигандов к центральному атому химические свойства комплексообразователя и самих лигандов часто претерпевают значительные изменения.

2. Характеристики

лигандов Электронное строение

Собственно, важнейшая характеристика лиганда, позволяющая оценить и спрогнозировать его способности к комплексообразованию и саморазрушению D-орбитали. В первом приближении включает в себя количество электронных пар, которые лиганд способен выделить на создание координационных связей и электроотрицательность донирующего атома или

функциональной группы.

1. Дентатность

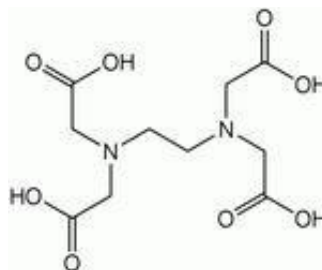


Рисунок 1 – молекула EDTA

Число занимаемых лигандом координационных мест центрального атома (или атомов), называется дентатностью (от латинского *dens, dent-* – зуб). Лиганды, занимающие одно координационное место, называются *монодентатными* (например, NH_3), два – *бидентатными* (оксалат-анион $[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]^{2-}$). Лиганды, способные занять большее количество мест, обычно обозначают как *полидентатные*. Например, этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), способная занять шесть координационных мест.

Кроме дентатности, существует характеристика, отражающая количество атомов лиганда, связанных с одним координационным местом центрального атома. Устоявшегося русского термина она, по-видимому, не имеет, в английской же литературе обозначается словом *hapticity* и имеет номенклатурное обозначение η . Как пример, можно привести циклопентадиенильный лиганд в металлоцентровых комплексах, занимающий одно координационное место (то есть, являющийся монодентатным) и связанный через все пять атомов углерода: $\eta^5-[\text{C}_5\text{H}_5]^-$.

2. Способы координации

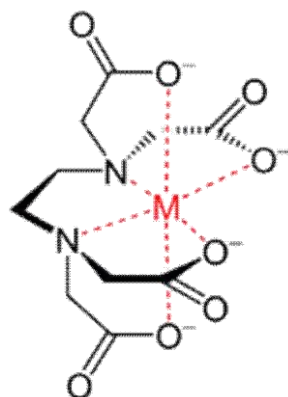


Рисунок 2 – Хелатный комплекс EDTA^{4-}

Лиганды с дентатностью больше двух способны образовывать *хелатные комплексы* (греч. Χηλή – коготь) – комплексы, где центральный атом включен в один или более циклов с молекулой лиганда. Такие лиганды называются *хелатирующими*. Как пример можно привести комплексы тетрааниона той же EDTA, обратив внимание, что несколько из четырёх связей $\text{M}-\text{O}$ в нём могут формально являться *ионными*.

При образовании хелатных комплексов часто наблюдается *хелатный эффект* – большая их стабильность по сравнению с аналогичными комплексами нехелатирующих лигандов. Он достигается за счет большего экранирования центрального атома от замещающих воздействий и энтропийного эффекта.

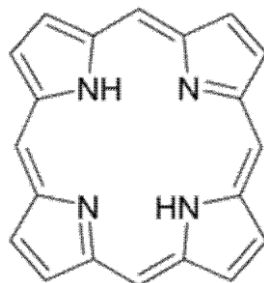


Рисунок 3 – Порфириновый цикл

Среди хелатирующих лигандов можно выделить класс

макроциклических лигандов – молекул с достаточным для помещения атома комплексообразователя размером внутрициклического пространства. Примером таких соединений могут служить порфириновые основания – основы важнейших биохимических комплексов, таких, как гемоглобин, хлорофилл и бактериохлорофилл.

Лиганды также могут являться мостиковыми, образуя связи между различными центральными атомами в би- или полиядерных комплексах.

На рисунке 4 представлена структура гигантского кластера палладия, связанного с бидентатно координированными лигандами фенантролина (phen).

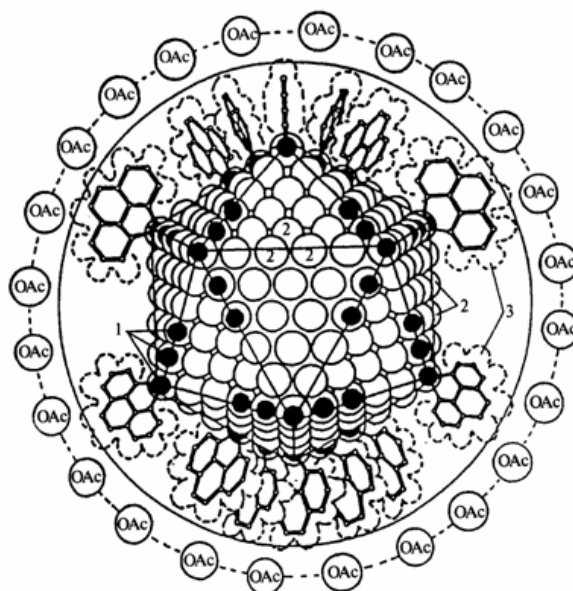


Рисунок 4 – Структура гигантского кластера палладия: 1 – атомы Pd поверхностного слоя металлоостова, связанные с бидентатно координированными лигандами phen; 2 – атомы Pd поверхностного слоя металлоостова, не связанные с лигандами phen; 3 – лиганды phen

1. Методика и порядок выполнения работы:

2. Запустите программу NanoEngineer-1.

Далее нажмите на панели Build кнопку Chunks



3. Затем на появившейся левой боковой панели выберите нужный элемент и тип гибридизации, например углерод (C, sp³).

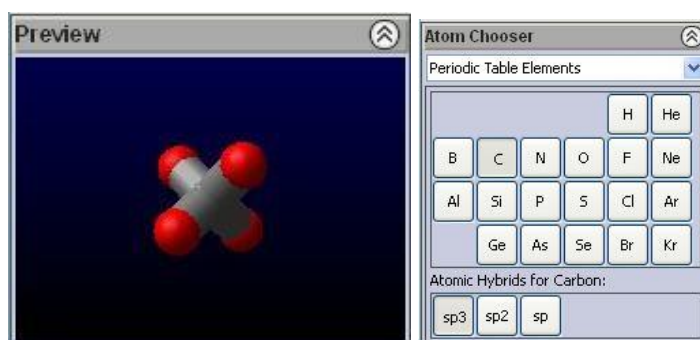
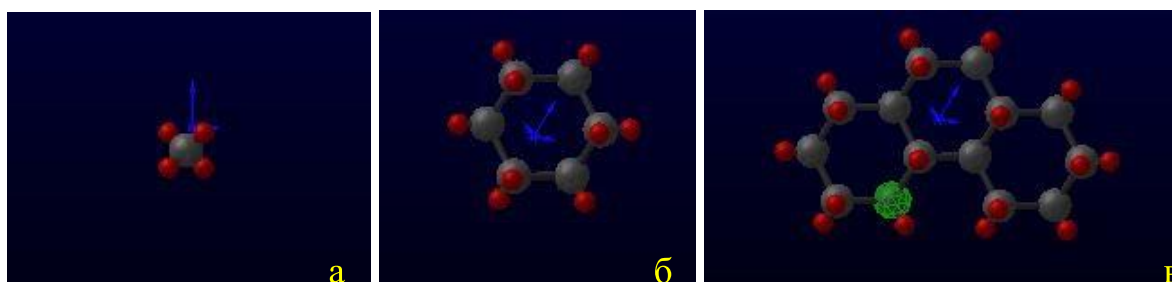


Рисунок 5 – окна Preview и Atom Chooser на боковой панели

4. После этого щелкните два раза по полю среды построения. Появится атом углерода с 4-мя разорванными связями (рисунок 6а), последовательно постройте молекулу, состоящую из 3-х 6-ти атомных углеродных колец, для удобства можно развернуть её, нажав кнопку Rotate  (рисунок 6б, 6в). Выделите атом углерода левой кнопкой мыши и замените на молекулу азота (N, sp³), как показано на рисунках 6в и 6г. А затем гидрогенизируйте атомы с помощью функции Hydrogenate, выделите все молекулы (Ctrl + A) и нажмите  (рисунок 6д). В итоге должна получиться модель молекулы 1,10-фенантролина (Phen) – (рисунок 6е).



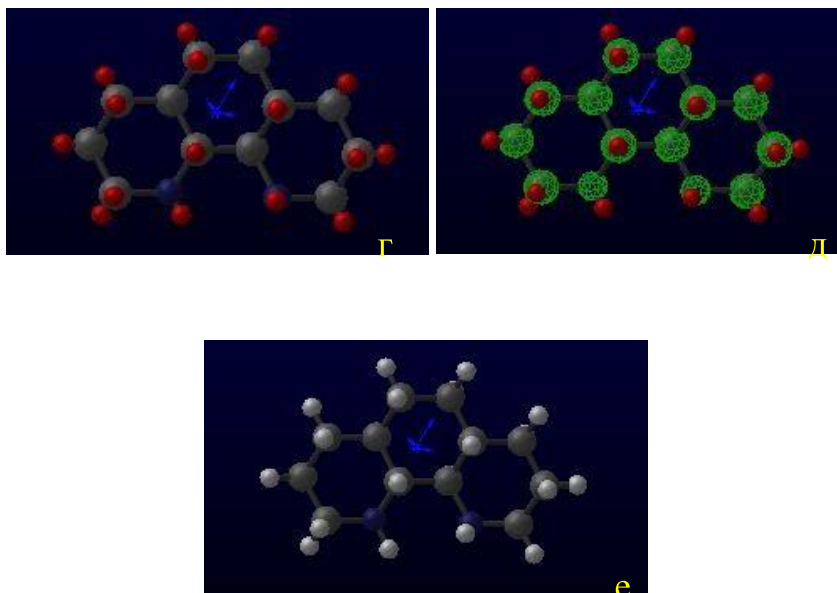


Рисунок 6 – Построение модели молекулы 1,10-фенантролина (*Phen*)

5. Построив модель молекулы необходимо её оптимизировать. Выбираем закладку Minimize Energy  на верхней панели. В ней задаем NanoDynamics-1 (Default) и оптимизируем построенный лиганд.

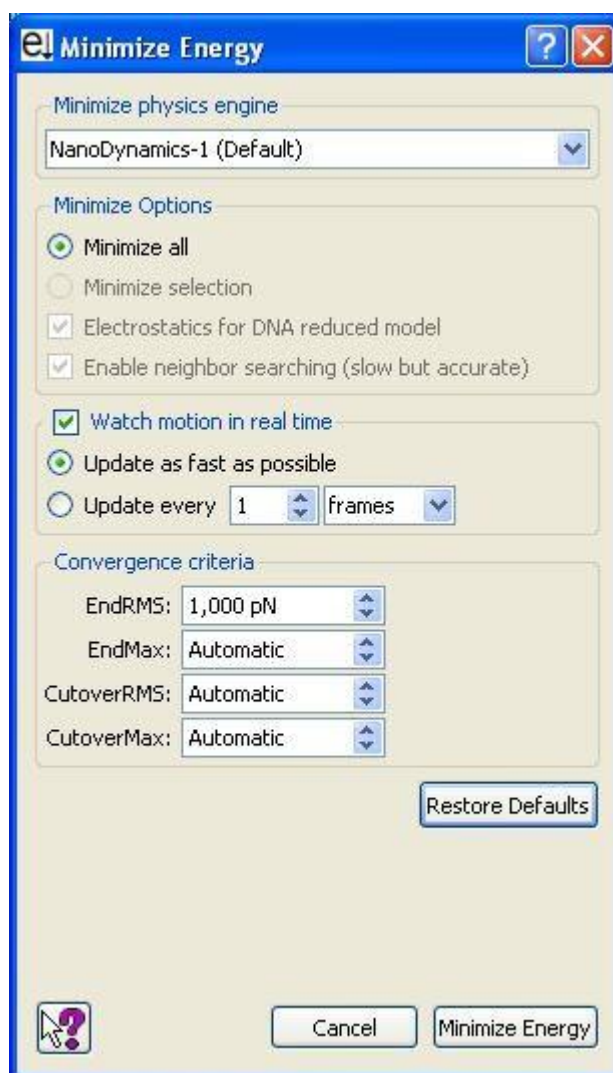


Рисунок 7 – Вид диалогового окна Minimize Energy

После оптимизации получаем следующие значения параметров, отображенные в нижнем окне Reports:

Final forces: rms 82.814445 pN,
 high 205.132067 pN,
 model energy: 1.381e-001 aJ evals: 4564,2272.

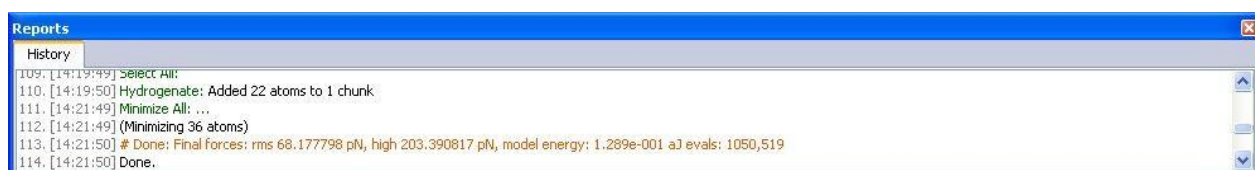


Рисунок 8 – Вид окна Reports

Для выхода из раздела Build нажмите Exit Chunks .

6. Можно посмотреть динамику молекулы. Для этого необходимо выбрать раздел Simulation  и нажать кнопку Run Dynamics . Установив необходимые параметры, нажмите Run Simulation.

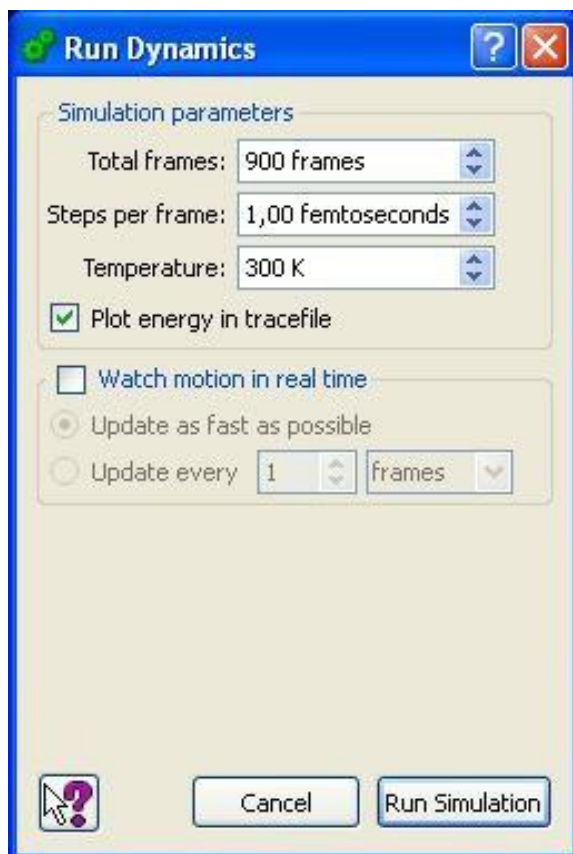
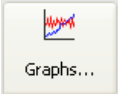


Рисунок 9 – Вид диалогового окна Run Dynamics

Для просмотра динамики нужно нажать на вкладку Play Movie  и на появившейся боковой панели Play Movie – Movie Control запустить динамику . Также можно посмотреть график потенциальной энергии молекулы после проведения динамики. Нажмите кнопку , в появившемся диалоговом окне Make Graphs выберите закладку Structure: potential energy (attojoules) и кликните на Make Graphs. В результате получите

распределение, показанное на рисунке 12.



Рисунок 10 – Вид боковой панели Play Movie



Рисунок 11 – Вид диалогового окна Make Graphs

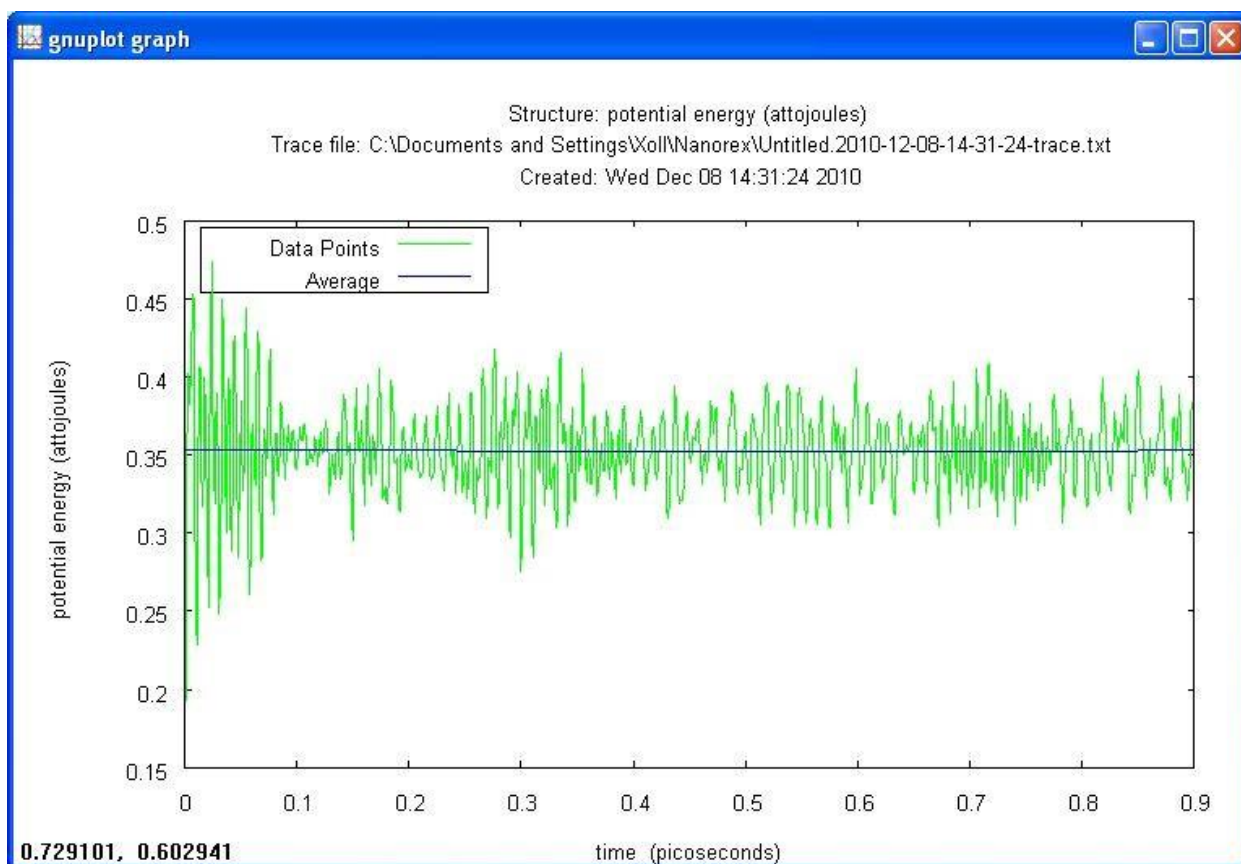
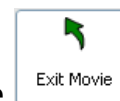


Рисунок 12 – График потенциальной энергии молекулы 1,10-фенантролина (Phen)

Для выхода из раздела Simulation нужно нажать Exit Movie

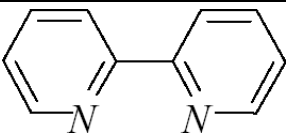
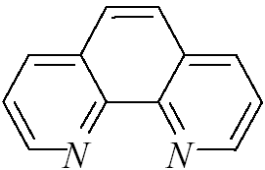
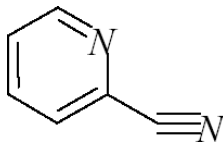
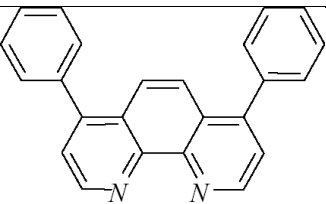
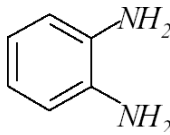
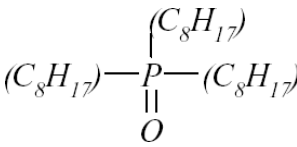
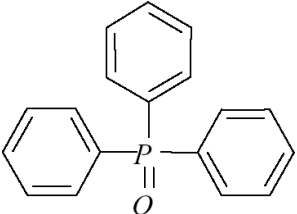
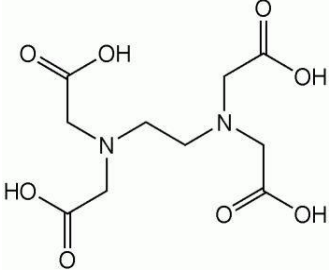
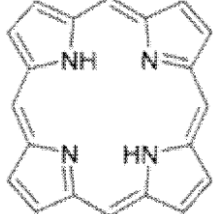


7. Многовариантное задание.

Постройте модель соединения, согласно вашему варианту (таблица 1), оптимизировать её, повести динамику молекулы и проанализировать полученный график потенциальной энергии.

Таблица 1 – Варианты заданий

Вариант задания	Название лиганда	Формула соединения
1	дитизон (1,5-дифенилтиокарбазон)	

2	2,2`-дипиридил (Dipy)	
3	1,10-фенантролин (Phen)	
4	2-цианопиридин (сурур)	
5	бата-фенантролин (Bath)	
6	о-фенилендиамин (OFDA)	
7	три (н-октил) фосфин оксид (ТОРО)	
8	трифенилфосфин оксид (ТРРО)	
9	этилендиаминтетрауксусна я кислота (EDTA)	
10	порфириновый цикл	

Практическое занятие №15

Моделирование закрытых нанотрубок в программе NanoEngineer

Цель работы: Научиться моделировать закрытые нанотрубки в программе Nanoengineer.

1. Теоретическое обоснование

Углеродные нанотрубки (тубулены) — это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров [1], состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена [2].

СТРУКТУРА НАНОТРУБОК

Идеальная нанотрубка представляет собой свёрнутую в цилиндр графитовую плоскость, то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации, в свою очередь, задаёт хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, её электрические характеристики [3].

Хиральность нанотрубок обозначается набором символов (m, n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат.

Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла α между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Однако в этом случае для полного описания геометрии нанотрубки необходимо указать её диаметр [4]. Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют её диаметр D . Указанная связь имеет следующий вид:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} * \sqrt{3}d_0 / \pi$$

Где $d_0=0,142$ нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности (m, n) и углом α даётся соотношением:

$$\sin \alpha = 3m / 2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}$$

Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются те, для которых совмещение шестиугольника (m, n) с началом координат не требует искажения его структуры. Этим направлениям соответствуют, в частности, углы $\alpha = 0$ (armchair конфигурация) и $\alpha = 30^\circ$ (zigzag конфигурация). Указанные конфигурации отвечают хиральностям $(m, 0)$ и $(2n, n)$ соответственно.

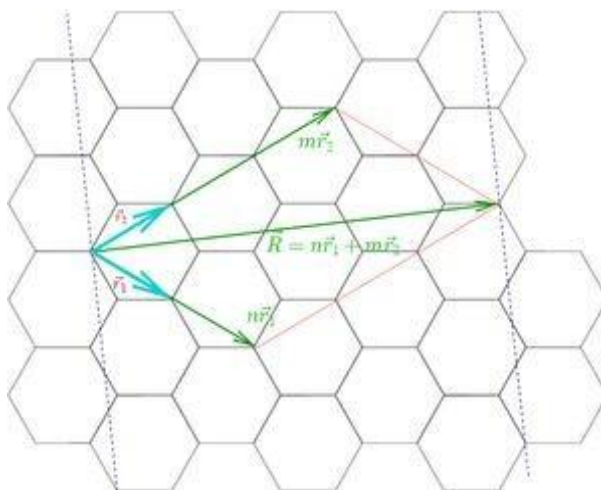


Рисунок 1 – Структура графитовой плоскости

ОДНОСТЕННЫЕ НАНОТРУБКИ

Структура одностенных (single-walled) нанотрубок, наблюдаемых экспериментально, во многих отношениях отличается от представленной выше идеализированной картины. Прежде всего это касается вершин нанотрубки, форма которых, как следует из наблюдений, далека от идеальной полусферы [5].

Особое место среди одностенных нанотрубок занимают так называемые armchair-нанотрубки или нанотрубки с хиральностью $(10, 10)$. В нанотрубках такого типа две из C-C-связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки. Нанотрубки с подобной структурой должны обладать чисто металлической структурой [6].

МНОГОСТЕННЫЕ НАНОТРУБКИ

Многостенные (multi-walled) нанотрубки отличаются от одностенных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении.

Структура типа «русской матрёшки» (russian dolls) (рис. 2а) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга цилиндрических трубок. Другая

разновидность этой структуры (рис. 2б) представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Наконец, последняя из приведённых структур (рис. 2в) напоминает свиток (scroll). Для всех структур на рис. характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита [7].



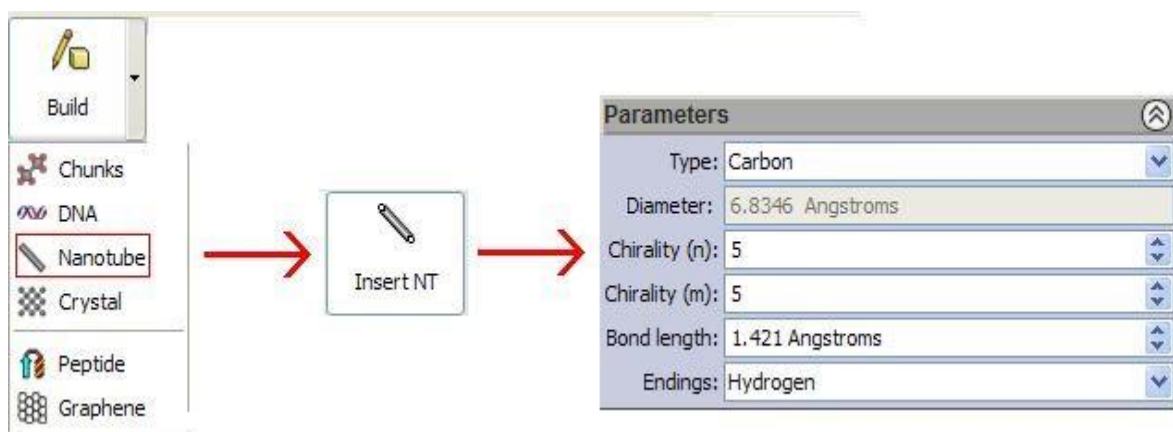
Рисунок 2 - Разновидности многостенных нанотрубок

Реализация той или иной структуры многостенных нанотрубок в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза. Анализ имеющихся экспериментальных данных указывает, что наиболее типичной структурой многостенных нанотрубок является структура с попеременно расположенными по длине участками типа «русской матрёшки» и «папье-маше». При этом «трубки» меньшего размера последовательно вложены в трубки большего размера [7]. В пользу такой модели говорят, например, факты по интеркалированию калия или хлорида железа в «межтрубочное» пространство и образование структур типа «бусы».

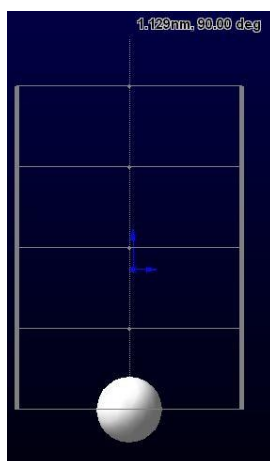
2. Ход работы

3. Запустить программу Nanoengineer
4. Во вкладке «Build» выбирать пункт «Nanotube», нажать кнопку «Insert NT»

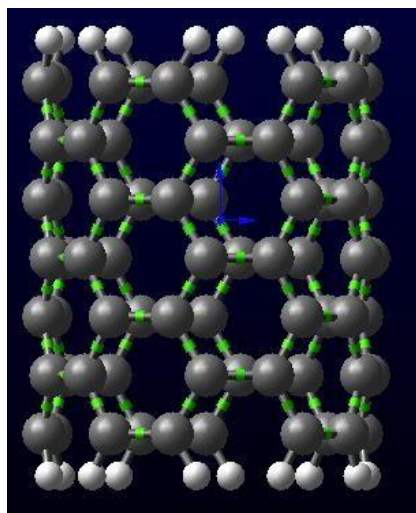
5. В появившемся меню можно настроить параметры нанотрубок (тип нанотрубки, хиральность, длина связи и т.д.)



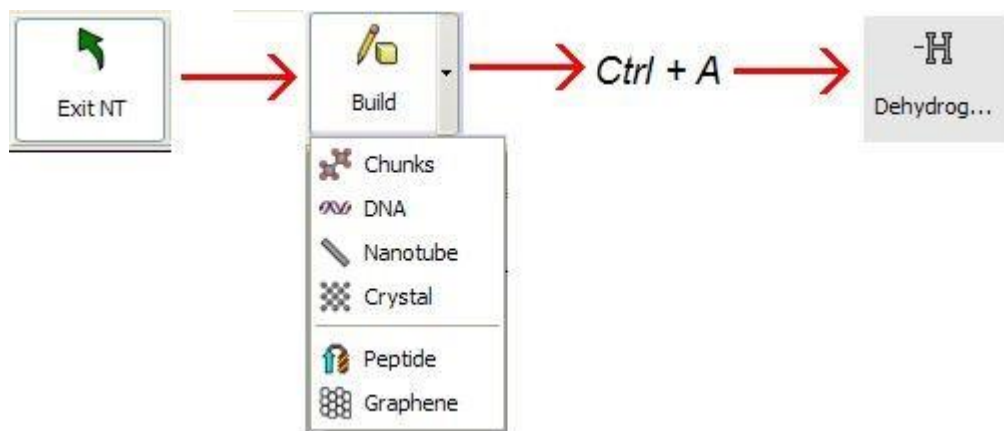
6. Нажать левой кнопкой мыши в рабочем пространстве и растянуть нанотрубку до нужной длины



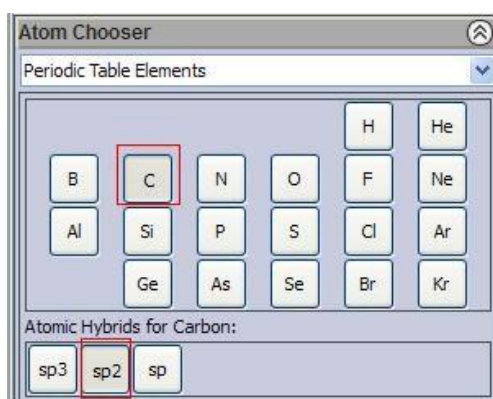
Чтобы зафиксировать размер нанотрубки, нажать еще раз кнопку мыши и кнопку «Done».



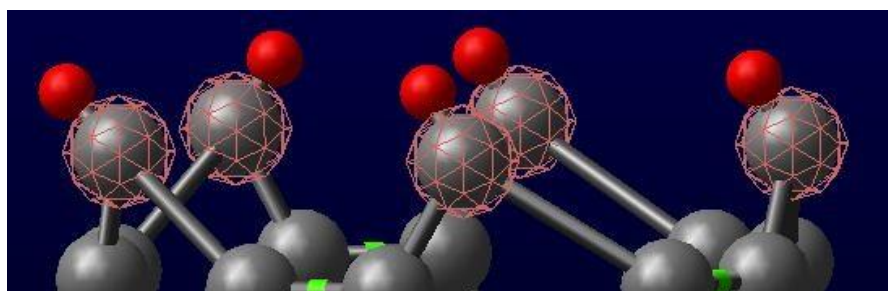
7. Далее необходимо нажать кнопку «Exit NT» и во вкладке «Build» выбираем пункт «Chunks»
8. Дегидрогенизируем структуру нажав Ctrl-A и выбрав пункт «Dehydrogenate».



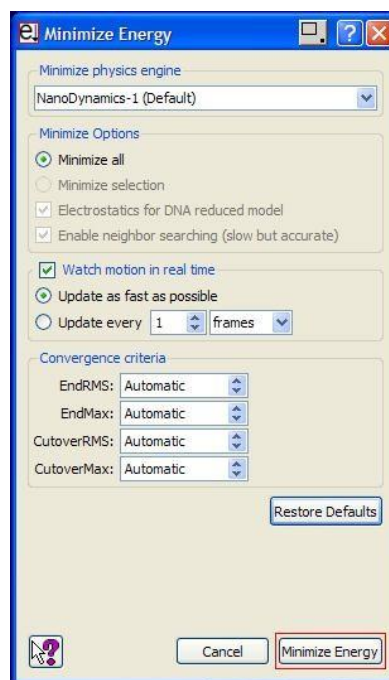
9. Теперь необходимо закрыть нанотрубку. В качестве рабочего элемента выбираем углерод и sp² гибридизацию.



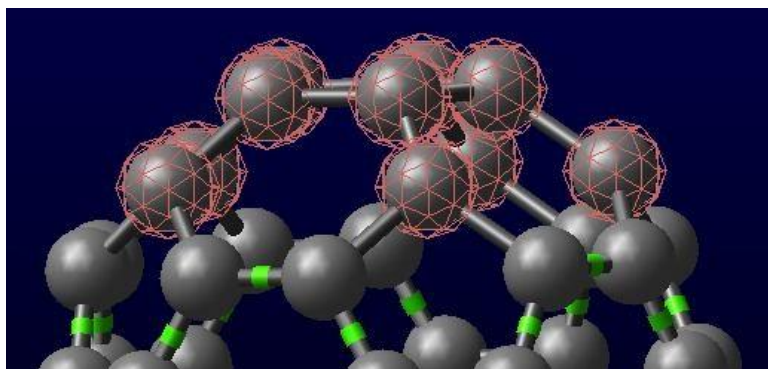
Достраиваем первый ряд пятиугольников,



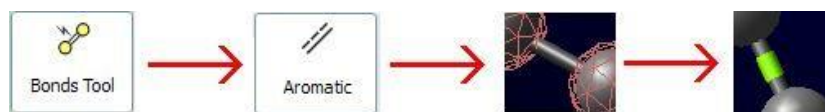
после чего оптимизируем систему, нажав кнопку «Minimize Energy».



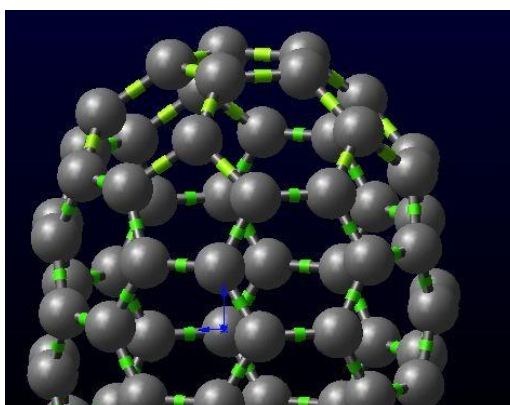
Достраиваем ряд шестиугольников и оптимизируем структуру.



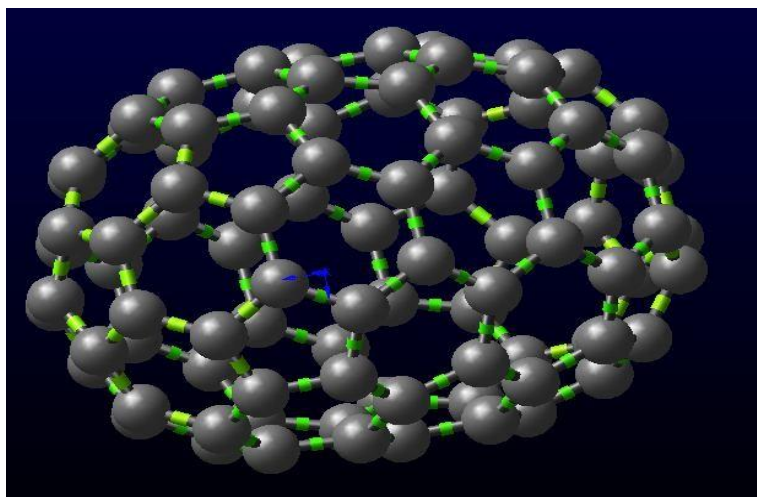
После чего нажимаем кнопку «Bonds tool» и заменяем получившиеся связи на ароматические кнопкой «Aromatic»



Получаем закрытый конец нанотрубки



10. Повторяем пункт 7 для другой стороны нанотрубки и получаем закрытую нанотрубку



Тема 5. Создание, редактирование и определение геометрических параметров молекулярной модели органического соединения в программной среде NE

Цель работы: Ознакомиться с интерфейсом программного пакета NANOENGINEER. Изучить средства для создания и редактирования двумерных и трёхмерных моделей молекул, научиться определять их геометрические параметры.

1) *Методика и порядок выполнения работы*

Основным способом создания молекулярных структур в NANOENGINEER является отрисовка их из простейших элементов или редактирование заготовок из базы данных непосредственно в окне визуализации. Порядок создания новой трехмерной модели следующий. Сначала в поле визуализации из атомов, составляющих скелет молекулы (углерод, кислород, азот и т. д.). создается двумерная модель. При этом можно не слишком заботиться о геометрической форме молекулы, длинах связей и валентных углах. Главное, чтобы была воспроизведена правильная топологическая структура.

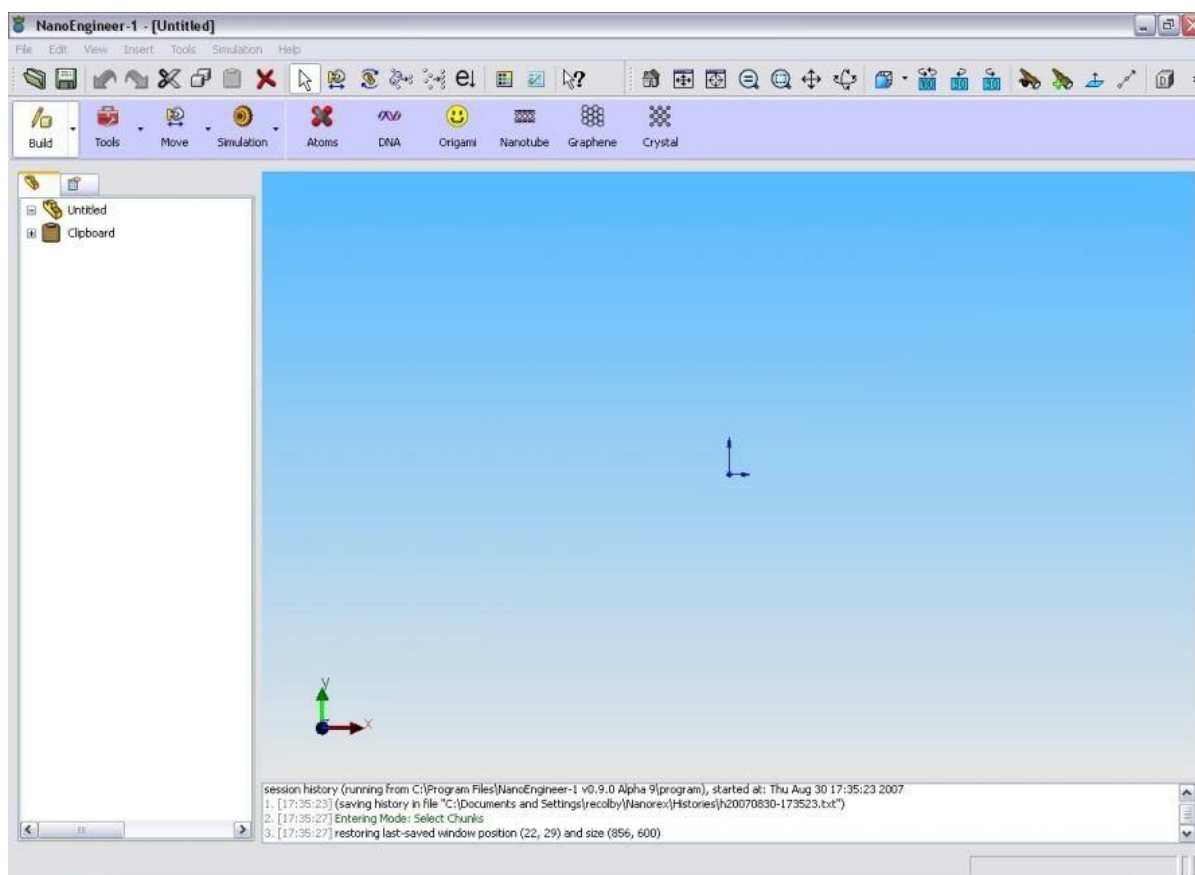


Рисунок 1 – Интерфейс окна программы Есть три панели

инструментов в верхней части экрана:

1) Выпадающее меню - оно содержит одни из самых основных функций (Сохранить, Открыть, Закреть, Сохранить как, вырезать, копировать, удалить и т.д.), а также более конкретные функции (те, которые позволяют изменять вид молекулы, минимизации энергию и т.д.) Меню "Справка" содержит дополнительную функцию "Что это такое?". Функция "Что это такое?" позволяет, не нажимая на пункт меню или кнопку, посмотреть в всплывающем окне краткую справку о интересующей функции.

2) Панель иконок №1 - Все в значок баре также можно найти в выпадающем меню. Значок бар просто ставит функций, где они более доступны.

3) Панель иконок №1 – содержит все инструменты и функции, которые позволят Вам создавать и манипулировать нано- и ДНК-структурами, молекулярной динамикой.



Рисунок 2 – Панели инструментов

Рабочая область. Это большая синяя область занимаемая большую часть экрана. Основная область для построения наномашин или молекул. Отличительная особенность рабочей области наличие осей координат в левом нижнем углу. При повороте экрана, система координат также вращается.

Журнал действий. Журнал действий расположен вдоль нижней части экрана, записи в нём характеризуют каждый вид деятельности, который вы использовали в программе, в том числе сохраняет, удаляет блоки разделения, открытие файлов, закрытие файла, и т.д.

Файлы, созданные в программе имеют расширение ".mmp". Эти файлы, который содержат оригинальные части машины, и всю информацию о структуре.

Моделирование файлы имеют расширение ".dpb ". Программа автоматически сохраняет эти файлы при запуске молекулярной динамики.

Две самые полезных кнопки в программе:

Сохранить - сохранить вашу работу. Используйте сохранить как, если вы хотите сохранить модификации файла без перезаписи оригинального файла.

Отмена - позволяет создавать резервные копии и отменить то, что вы только что сделали. Это важная кнопка, потому что если вы сделаете ошибку, вам не придется начинать с нуля.

Практическое занятие №16

Создание простых моделей и измерение углов

Строительство H₂O

1. Открыть NanoEngineer
2. Нажмите кнопку Построить на панели

иконок №2, а затем кнопку добавления атомов.



Когда вы сделаете, на панели появится вкладка меню с названием "Build". Прокрутки вниз откроет подраздел называемый "MMKit", (см. рисунок 3), которая позволит вам выбрать различные атомы и связи типа.

3. Сборка молекулы H₂O. Во-первых, выберите атом кислорода (O) из окна MMkit. Затем дважды щелкните на строительство окна место атома. Обратите внимание на два красных концами по обе стороны от атома. Это свободные связи. Для завершения построения молекулы, выберите атом

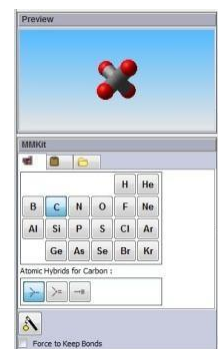


Рисунок 3



Рисунок 4



Рисунок 5

водорода (H), нажатием кнопки на свободной связи. Теперь у вас должна быть завершена молекулы H₂O (рис. 4).

4. Есть несколько вариантов для просмотра молекулы. Все варианты, чтобы в правой части панели иконок №1 на начало строительства окна. Они также могут быть найдены в раскрывающемся меню View → Display. Нажмите и удерживайте на белом фоне окна строительства и перетащите указатель мыши на молекулу, чтобы выбрать все атомы. Вы также можете выбрать индивидуально нужные атомы, нажав на них (кнопка SELECT). Чтобы выбрать более одного атома, нужно удерживать нажатой клавишу SELECT выбирая атомы. Затем выберите другой режим отображения, выбрав одно из кнопок в верхней части экрана. Рисунок 4 показывает, различные виды отображения

молекулы. Поэкспериментируйте с различными вариантами. Кроме того, вы можете вращать молекулу и изменить вид с помощью кнопки рядом с кнопками дисплей модели. Эксперимент пока не ознакомится с процедурой для манипулирования молекулами.

5. Выделить все три атома в молекуле. Вы должны выбрать их в порядке (НОН) Выберите Select Simulation → Measurements → Measure Angle. Это позволяет измерить пространственный угол молекулы (рис. 5).

6. Сохраните модель молекулы.

2) Построение этилена

1. Построение молекулы этана (рис. 6).

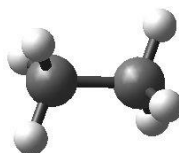


Рисунок 6

Начните с использованием двух sp^3 атомов углерода. Добавить два атома водорода к каждому углероду.

2. Добавить измерение двугранный угла молекулы, выбрав атомы Н-С-С-Н, а затем нажав Simulation → Measurements → Measure Dihedral.

Двугранный угол между двумя плоскостями определяется четырьмя атомами (рис. 7). Первым определяется угол Н-С-С и вторым угол С-С-Н. Запишите значения углов.

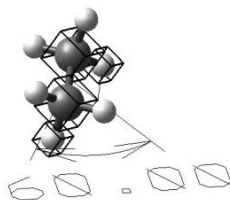


Рисунок 7

3. Построим молекулу этилена (рис. 8) путем преобразования простой С-С связи в двойную связь. Чтобы сделать двойную связь, выберите связь между двумя атомами углерода. Щелкните правой кнопкой мыши по связи и

затем выберите " double bond." Теперь сделайте другой двугранный угол и запишите его значение.

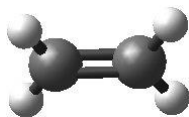


Рисунок 8

4. Сохраните молекулу.

Задание

1. Открыть новый файл.
2. Построить ниже следующие молекулы
 - 1) Метан: CH_4
 - 2) Ацетилен: $\text{HC} \equiv \text{CH}$ (имеется тройная связь)
 - 3) Аммиак: NH_3
 - 4) Циклобутана: C_4H_8
 - 5) 3-бром-1-пропанол: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

3. Минимизировать энергию по всем структурам. Нажмите на кнопку минимизации энергии . Это позволит свести к минимуму энергии связи и перемещения атомов так, что все связи имели правильную длину.

4. После минимизации для каждой молекулы, измерить углы между связями. Некоторые углы будут повторяться (в силу симметрии). Вам нужно всего лишь записывать по одному из углов, которые отличаются. Кроме того, записать последовательности атомов использующиеся для нахождения угла. Пример: $105,00^\circ$ Н-О-Н. Найти количество различных углов

3) Упражнение 2 - Объединение двух молекул

Некоторые из молекул вы имеют шаблоны.

1. Выберите кнопку Build → Atoms 



2. Во вкладках меню, прокрутите вниз до появления "MMKit." Есть три вкладки под MMKit. Выберите ту, которая выглядит как папка с файлами. После этого появится список папок, содержащих шаблоны молекул. Найдите бензол через последовательность Organic → Aromatic → Benzene.mmp. Нажмите на файл benzene.mmp. Затем дважды щелкните на рабочей области, появится

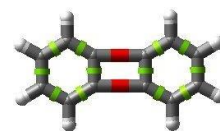


Рисунок 9



Рисунок 10

молекула бензола. Повторите это действие, чтобы появились две молекулы бензола.

3. Удалите водород на одной стороне одного из бензола, рядом с другими бензола. Удалить соседние атомы водорода на у второй молекулы бензола (рис. 9).

4. Нажмите и удерживайте на красной пустой связи на одной из молекул бензола и перетащить его на пустой связь на другой молекулы бензола. Соедините связи. (Рис. 10).

5. Нажмите кнопку "Exit Atoms" кнопку.

6. Теперь, в меню вкладок, вы увидите список всех отдельных кусков молекул или молекул, которые вы разместили. Есть два бензола в этом списке. Нажмите на одну из молекул бензола, чтобы выбрать этот кусок. Выберите Move → Translate.

7. Минимизация энергии структуры.

4) Требования к отчету

Отчет должен содержать:

1. Краткий конспект лабораторной работы;

2. Решение упражнения

Упражнение 1 - Создание простых моделей и измерение двухгранного угла

Заполните в таблице ниже.

Молекулы	Угол	Атомы	Угол	Атомы	Угол	Атомы	Угол	Атомы
CH ₄								
H-C≡C-H								
C ₄ H ₈								
NH ₃								
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ Br								

5) Вопросы для защиты лабораторной работы

- 6) Перечислите возможности программной среды.
- 7) Опишите панель управления.
- 8) Какова последовательность действий при построении модели?
- 9) Каким образом измеряют двухгранные углы молекулы
- 10) Каким образом объединяют молекулы.

Практическое занятие №17

Построение модели молекулярного подшипника в программной среде Nanoengineer

1. Цель и содержание: Изучить теоретические сведения о молекулярных машинах: принципы создания, пути развития, существующие примеры. Ознакомиться с принципом работы естественного молекулярного мотора АТФ-синтазы. Построить модель малого молекулярного подшипника в программной среде NanoEngineer.

2. Теоретическое обоснование: Краткие сведения о молекулярных машинах.

Молекулярные машины – молекулярные системы, способные преобразовывать энергию одного вида в другой; составленные из молекул – функциональных и строительных блоков, и действующие аналогично макро- размерным системам. (С) Черкашин М.Н., 2010

Введение

Проектирование структур на уровне элементов, создание и эксплуатация приборов и машин на молекулярном уровне представляют огромный интерес для нанонауки и поразительные перспективы для нанотехнологий.

Наиболее привлекательными кандидатами для этих целей представляются сблокированные молекулярные компоненты. В последнее время развитие структурного и функционального проектирования таких систем привело к созданию и использованию сложных молекулярных приборов и машин, которые способны в целом ряде случаев выполнять особые задачи.

Атомные структуры

Перспектива *создания таких машин из атомов* была впервые озвучена Фейнманом («Принципы физики не отвергают возможности маневрирования объектами на атомном уровне», R.P. Feynman, «The principles of physics donot speak against the possibility of maneuvering things atom by atom», 1960) и

затем изображена Дрекслером («Машины создания», K.E. Drexler «Engines of Creation – The Coming Era of Nanotechnology», 1986).

Однако большинством исследователей эта идея воспринимается скептически по следующим причинам:

1. «Пальцы» «руки» гипотетического манипулятора сами должны быть созданы из атомов, а это означает, что они будут слишком толстыми, чтобы осуществлять управление химическими процессами в наноразмерной области;
2. Такие «пальцы» также будут слишком липкими – атомы рук манипулятора будут прилипать к атомам, которые будут ими перемещаться, так, что будет невозможно поместить их в нужное положение;
3. Постоянное встряхивание, которому подвергается каждая наноразмерная структура из-за столкновений с окружающими молекулами, создаст помехи точности наноинжиниринга.

Молекулярные структуры

В конце семидесятых годов, в рамках супрамолекулярной химии, начали проводить исследования молекулярных электронных машин, и в недрах некоторых лабораторий родилась идея о том, что *молекулы могут быть значительно более удобными строительными элементами*, чем атомы, при создании наноразмерных машин и приборов. Эта идея основывается на следующих положениях:

1. Молекулы являются стабильными образованиями, в то время как с атомами справиться нелегко;
2. В природе используются молекулы, а не атомы для строительства большого числа разнообразных наноприборов и наномашин, которые поддерживают жизнь;
3. Большинство лабораторных химических процессов имеет дело с молекулами, а не атомами;
4. Молекулы являются объектами, уже обладающими четкими формами и имеющими свойства, необходимые для работы таких машин

(например, свойства, которыми можно манипулировать фотохимическими и электромеханическими методами);

5. Молекулы могут собираться самостоятельно или же их можно соединять для образования более крупных структур.

Характеристика молекулярных приборов

Молекулярный прибор может быть определен как соединение дискретного количества молекулярных компонентов, предназначенных для выполнения специальных функций. Каждый молекулярный компонент выполняет одно действие, в то время как вся супрамолекулярная конструкция выполняет более сложную функцию, которая реализуется в результате взаимодействия различных компонентов. Молекулярная машина это особый вид молекулярного прибора, в котором компоненты могут менять свое положение относительно друг друга в результате воздействия какого-либо внешнего фактора.

Энергия, необходимая для функционирования молекулярного прибора или машины, может поставляться в виде

1. Химического реактива,
2. Поглощенного фотона,
3. Добавления или удаления электрона.

Молекулярные приборы и машины могут выполнять очень разнообразные функции. Они могут участвовать в передаче сигналов (в виде энергии, электронов, протонов и т. д.), обработке информации (например, с помощью логической схемы молекулярного уровня), преобразовании энергии (например, преобразовании света в электрохимический потенциал или химическое топливо), и в целом ряде процессов механического типа (например, перемещении вещества через мембрану).

Сообщается о попытках разработки набора компонентов молекулярного уровня для обработки информации, эти химические соединения способные играть роль проводов, выключателей, элементов памяти, сенсоров, антенн, вилок-розеток, систем удлинительных кабелей, и логических схем для наноразмерных машин.

Варианты реализации молекулярных машин

В принципе, молекулярные машины можно проектировать на основе нескольких видов молекулярных и супрамолекулярных систем, включая ДНК. Тем не менее, по указанным ниже причинам, большинство сконструированных на сегодняшний день искусственных систем основано на взаимосвязанных молекулярных соединениях, таких как ротаксаны, катенаны и родственные им соединения

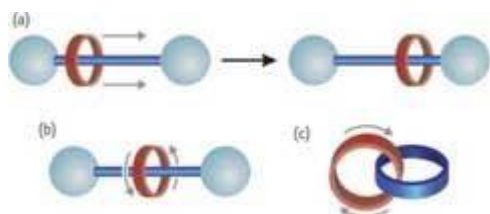


Рисунок 1 – Схематическое изображение межкомпонентного движения, которое можно получить с помощью простых архитектур взаимосвязанных молекул: круговое челночное движение в ротаксанах (a), кольцевое движение в ротаксанах (b) и катенанах (c).

Ротаксаны и катенаны являются очень привлекательными системами для построения молекулярных машин, поскольку:

1. Механическая связь предоставляет большие возможности для создания взаимных расположений молекулярных компонентов, придавая, в то же время, стабильность системе;
2. Взаимосвязанная архитектура ограничивает амплитуду межкомпонентного движения в трех направлениях;
3. Стабильность специального расположения (соконформация) определяется прочностью межкомпонентных взаимодействий;
4. Такие взаимодействия могут регулироваться внешним стимулированием.

Движение с большой амплитудой, которое можно получить при использовании ротаксанов и катенанов, схематически изображено на рисунке

1. В частности, два представляющих интерес вида движения можно рассмотреть на ротаксанах, а именно

- перемещение, т. е. челночное перемещение, кольца вдоль оси,
- вращение кольца вокруг оси.

По этой причине ротаксаны являются хорошими прототипами для построения как линейных, так и вращающихся молекулярных двигателей. Системы первого типа, называемые молекулярными челноками, рис 1а, представляют собой наиболее распространенное применение концепции молекулярных машин с ротаксанами.

Для ряда применений, необходимо обеспечить их связь с макроскопическим миром путем какого-либо их упорядочения, например, путем прикрепления к поверхностям так, чтобы они могли вести себя либо синхронно, либо последовательно. Недавно было доказано, что коллективное использование искусственных наномашин в тщательно сконструированных расположенных на поверхности монослоях может дать механическую работу большего масштаба.

Быстрый рост этой области исследования внушает некоторый оптимизм, что практическое использование молекулярных приборов и машин произойдет в не столь отдаленном будущем. В этом плане, есть надежда, что нанонаука и нанотехнология внесут свой вклад в дело решения четырех основных проблем, которые стоят перед большей частью населения Земли: продукты питания, здоровье, энергия и окружающая среда.

Принцип работы естественной молекулярной машины – АТФ-синтазы

В качестве примера функционирования молекулярной машины, рассмотрим механизм синтеза АТФ: $ADP + P \rightarrow ATP + H_2O$

В 1961 г. английский ученый Питер Митчелл предложил хемиосмотическую теорию данного процесса. Она заключается в том, что вода, которая образуется в процессе окисления, образуется не в виде молекулы воды, а виде протона H^+ и иона гидроксила OH^- .

Питер Митчелл первый высказал предположение о том, что химические

реакции в клетке пространственно упорядочены, и продукты реакции распределяются асимметрично: протон в одну сторону, гидроксил в другую. За счет этого появляется электрохимический потенциал на мембране (обозначается $\Delta\mu$). Он состоит из химической (ΔpH – разница в концентрации протонов) и электрической ($\Delta\phi$ – разница в величине заряда) компоненты $\Delta\mu = \Delta pH + \Delta\phi$. Электрохимический потенциал на мембране митохондрий – универсальная форма запасания энергии клеткой. Если протон «падает» сквозь мембрану внутрь митохондрии, при этом его потенциальная энергия уменьшается, так как он «падает» в электрическом поле от положительного заряда к отрицательному, и вдобавок по градиенту концентрации. Эта энергия и используется для синтеза АТФ.

Синтезом АТФ занимается молекулярная машина, которая называется АТФ-синтаза. Она состоит из двух частей. Первая погружена в мембрану и называется F_0 (статор, рисунок 2, помечен синим цветом). Она представляет собой протонный канал, то есть область в мембране, через которую протон может попасть внутрь митохондрии. Он попадает внутрь с потерей энергии, которую улавливает вторая часть молекулярной машины, которая называется F_1 (ротор, на рисунке помечен красным). Эта часть АТФ-синтазы находится внутри митохондрии и использует энергию «падающих» через F_0 протонов для того, чтобы аденозиндифосфат соединился с фосфатом посредством макроэргической связи и образовал молекулу АТФ.

Статор состоит из трех альфа субъединиц и трех бета субъединиц – они занимаются химической частью работы: синтезом АТФ из АДФ и фосфата. В собранном состоянии все вместе эти субъединицы по форме напоминают слегка приплюснутый шар 8 нм в высоту и 10 нм в диаметре.

К ним примыкает дельта субъединица, и вместе эта система образует F_1 субъединицу молекулярной машины. Здесь же есть опора, которая является «якорем» системы в мембране. Как известно, мембрана сделана из фосфолипидов (на рисунке показаны желтым). Гидрофильные «головки»

фосфолипидов обращены в водную поверхность, а гидрофобные «хвосты» погружены внутрь мембраны, и именно они препятствуют перемещению заряженных частиц через мембрану.

Вращающаяся часть машины, ротор, состоит из гамма и эpsilon субъединиц. Эта конструкция погружена в структуру, состоящую из одинаковых белков, они обозначаются буквой *c*. Статор держится в мембране, а ротор крутится. И энергия протона используется на то, чтобы прокрутить ротор этой машины.

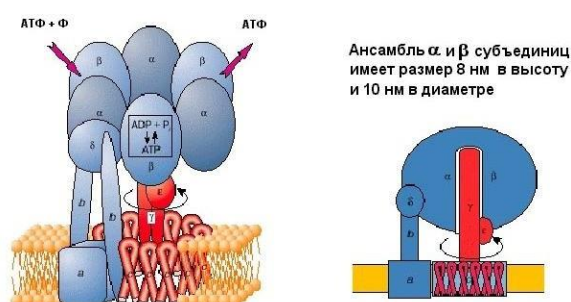


Рисунок 2 – схема строения АТФ-синтазы

Оказалось, что протонный канал статора, через который поступают протоны, не сплошной. Если бы этот канал пронизывал всю мембрану насквозь, то из-за разницы потенциалов все протоны потекли бы внутрь митохондрии, и произошла бы деэнергетизация мембраны, то есть она бы разрядилась. Но канал состоит из двух половинок (полу-каналов), которые, к тому же, смещены одна относительно другой (рисунок 3).

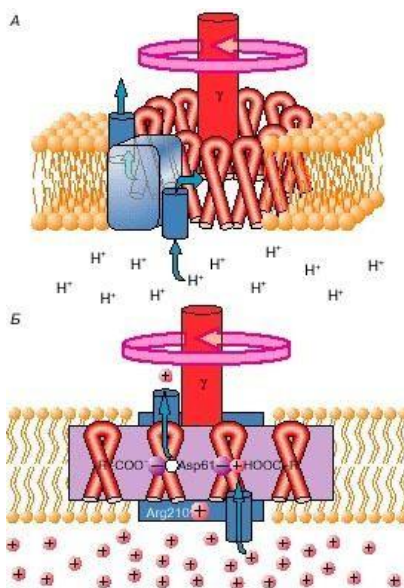


Рисунок 3 – Схема проникновения протона через полу-каналы статора

Структура этой машины такова, что протон проваливается через полуканал с наружной стороны митохондриальной мембраны, попадает на аминокислоту ротора и её протонирует, то есть на аминокислоте появляется дополнительный положительный заряд. Заряды в роторе и статоре расположены таким образом, что протонирование – депротонирование приводит к повороту машины.

Затем, когда протонированная аминокислота на вращающемся роторе доедет до следующей половинки канала, ведущей внутрь митохондрии, протон наконец попадает внутрь и аминокислота освобождается от положительного заряда. Таким образом, протон в два приема проваливается внутрь митохондрии, и за счет этого мотор проворачивается.

Молекулярная машина работает в обе стороны (так же как и катализаторы, которые проводят реакцию как в прямом, так и в обратном направлении). Если течет протонный ток с наружной мембраны внутрь, то синтезируется АТФ; если же протонного потенциала нет, но подать с внутренней стороны АТФ, то машина начнет «выкачивать» протоны, создавая протонный потенциал. При этом ротор также вращается.

Доказательство поворота субъединицы F_0 АТФ-синтазы

Для того, чтобы доказать, что в АТФ-синтазе вращается часть машины, F_1 фрагмент перевернули, «пришили» к неподвижной подложке, а к гамма-субъединице присоединили искусственным образом нить актина (длинный белок, помеченный флуоресцентной меткой, который можно было увидеть в микроскоп). Затем подали к этой системе энергию в виде АТФ, и оказалось, что при наличии АТФ гамма субъединица начала крутиться. Было зарегистрировано вращение флуоресцентная метка на актиновом хвостике, и было показано, что действительно происходит вращение во время работы этой молекулярной машины (рисунок 4).

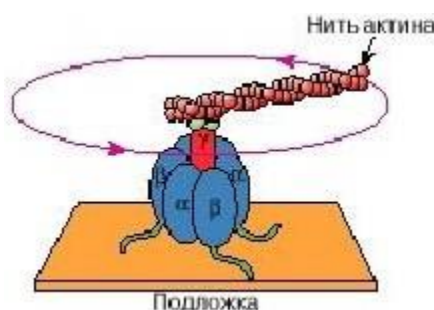


Рисунок 4 – Схема эксперимента по подтверждению гипотезы о вращении субъединицы F1 АТФ-синтазы

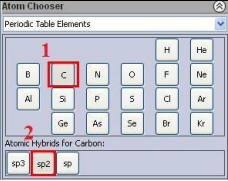
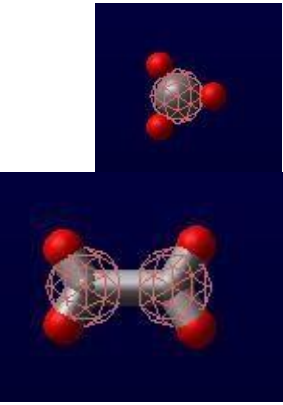
За объяснение ферментативного механизма, лежащего в основе синтеза АТФ, два исследователя получили Нобелевскую премию: Пол Д. Бойер, США и Джон Э. Уолкер, Великобритания (Нобелевская премия 1997 года).

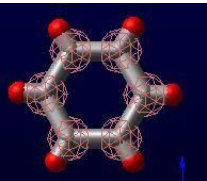
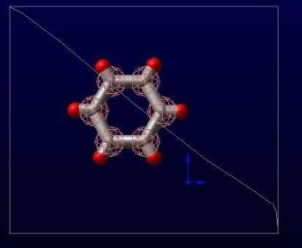
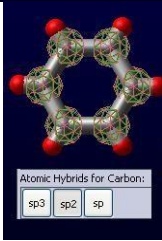
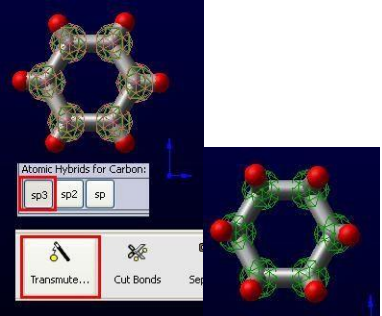
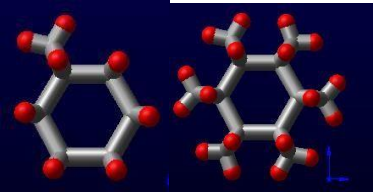
Таким образом, за счет электрохимического потенциала на внутренней мембране митохондрий внутри клетки или митохондрий совершается механическая работа, сопряженная с химическим синтезом.

Практическое занятие №18

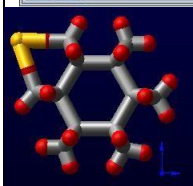
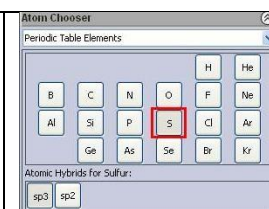
Построение моделей молекулярного подшипника

Построение модели малого молекулярного подшипника в программной среде NanoEngineer выполняется студентами самостоятельно в следующем порядке.

1. Для выбора и построения атомов необходимо войти в меню Chunks (атомные структуры)	
2. Выбрать в появившемся слева меню тип атомов – углерод C, тип гибридизации атомов – sp²	
3. Для удобства выполнения дальнейших операций можно воспользоваться переключателем типов отображения структуры, расположенным в правом нижнем углу окна программы	
4. Разместить атом углерода на свободном поле. Указанный тип гибридизации обеспечивает расположение трех валентных связей в одной плоскости (показаны красными сферами). Щелчок левой кнопкой мыши (ЛКМ) на одной из них приведет к добавлению ещё одного атома и образованию связи между ними.	

5. Добавлением новых атомов углерода построить гексагон. Выделение атомов красной сеткой показывает, что валентные орбитали атома не задействованы в образовании связей (может быть отключено)	
6. Выделить получившийся гексагон для преобразования типа гибридизации атомов. sp²-гибридизация атомов приводит к образованию плоской кольцевой структуры Выделенные атомы окружены зеленой сеткой	 
7. Для преобразования атомов на панели слева выбрать тип гибридизации – sp³ и на панели инструментов нажать кнопку Transmute (Преобразовать). sp³-гибридизация атомов приводит к образованию кольцевой структуры, атомы которой имеют по две свободные орбитали, расположенные под одинаковым углом к плоскости кольца	
8. К каждой связи, направленной к наблюдателю, добавить по атому углерода, до образования структуры, напоминающей снежинку	

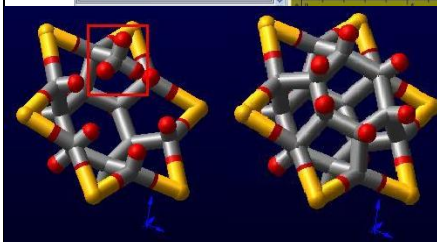
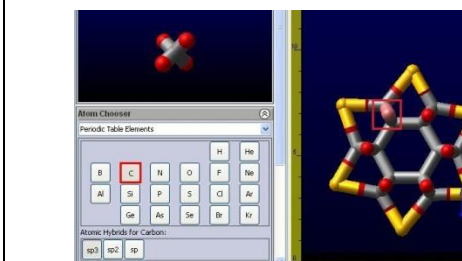
9. Выбрать в меню слева тип атомов – сера S. Тип гибридизации по умолчанию – sp^3 . Присоединить атом серы к внешним свободным орбиталям системы. При этом образуются связи с двумя атомами углерода.



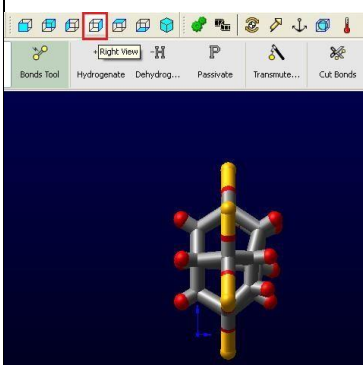
10. Заполнить все пары внешних орбиталей до образования структуры «звезда»



11. Присоединить атомы углерода sp^3 типа гибридизации к ближайшим к наблюдателю свободным орбиталям атомов углерода структуры (по месту выделения). Для удобства обзора направление осей координат может быть сдвинуто произвольным образом. Для этого необходимо нажав на среднюю кнопку мыши (колесико) перемещать указатель до получения требуемого угла обзора



12. Для преобразования отображения рассматриваемой системы можно также использовать кнопки на панели инструментов. Далее удобнее будет работать в режиме вида справа. Для перехода в него необходимо нажать соответствующую кнопку



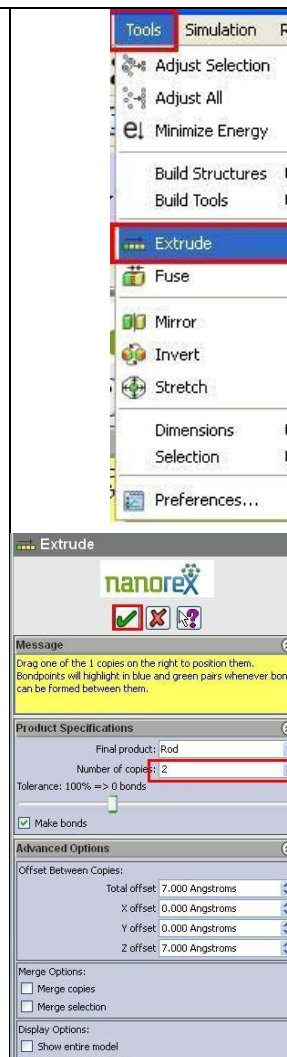
13. Далее необходимо войти в меню *Tools* (Инструменты) и выбрать команду *Extrude* (эструдировать, шприцевать). Эта команда позволяет

реплицировать имеющуюся структуру необходимым образом.

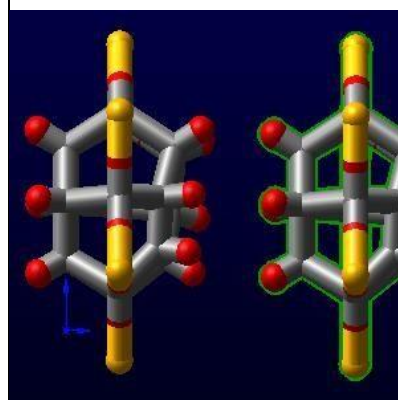
Количество копий структуры задается параметром *Number of copies*.

Для сохранения изменений и выхода необходимо воспользоваться одной из соответствующих кнопок.

Выйти из диалога создания атомной структуры можно аналогичным образом, либо нажав кнопку *Exit Chunks*

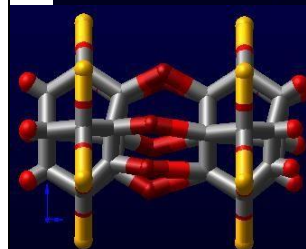
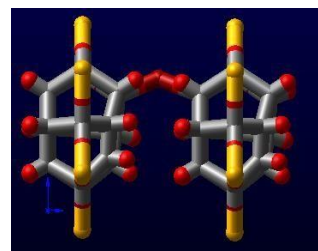
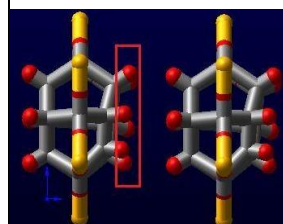


14. Покинув диалог атомных структур, можно выделить всю структуру одним щелчком ЛКМ на любой её части. Следует обратить внимание, что при необходимости выделения отдельного атома или их группы будет необходимо снова войтив это меню. Методом Drag&Drop передвинуть образовавшуюся структуру ближе к исходной, не допуская одновременно образования связей между краевыми атомами углерода



15. Указанные атомы углерода необходимо соединить промежуточными атомами кислорода. Для этого войти в меню *Chunks*, выбрать тип атомов – кислород *O*, присоединить по атому кислорода к каждому из указанных маркером атомов углерода. При этом автоматически будут образованы вторые связи – с соответствующими атомами углерода правой структуры.

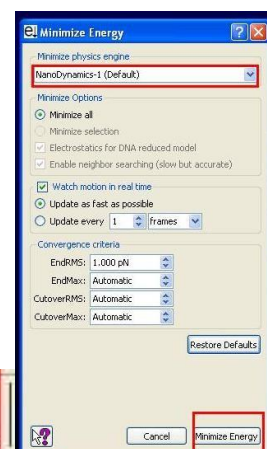
По умолчанию автоматическое образование связей включено (параметр можно изменить в настройках программы). В случае, если оно отключено или структуры оказались недостаточно близко для автоматического образования связи, создать вторую связь можно, «потянув» одну свободную орбиталь к другой



16. Осуществить оптимизацию системы – привести её состоянию с минимальной энергией. Запуск процедуры можно произвести кнопкой на панели инструментов, либо из меню *Tools – Minimize Energy*

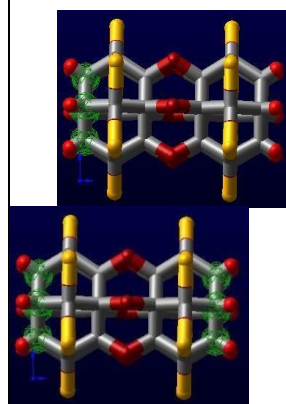
Доступны различные методы оптимизации: NanoDynamics-1, GROMACS with ND1 Force Field, Background GROMACS with ND1 Force Field.

Необходимые параметры оптимизации можно установить в появившемся диалоговом окне



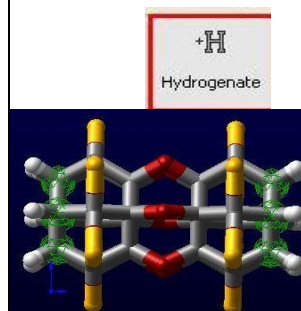
17. Итак, структура оптимизирована.

Необходимо выделить атомы углерода, имеющие свободные орбитали: войти в меню Chunks, выделить атомы слева, затем, зажав клавишу Shift для выделения нескольких частей структуры, выделить атомы углерода с правой стороны.



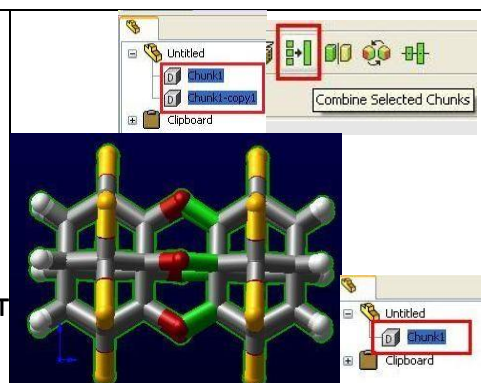
18. Заполнить свободные орбитали

краевых атомов углерода водородом – гидрогенизировать их можно нажатием кнопки Hydrogenate (Гидрогенизировать). Выделенные атомы будут гидрогенизированы.



Для удобства необходимо указать, что вся имеющаяся структура является целостной атомной структурой. Для этого необходимо

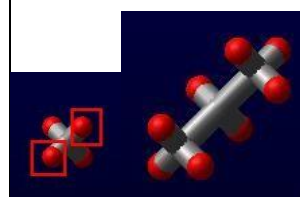
выделить её (Слева в диспетчере объектов будут помечены выделением, например, объекты *Chunk1* и *Chunk1-copy1*) и воспользоваться командой *Combine Selected Chunks*. После этого система будет рассматриваться как единое целое



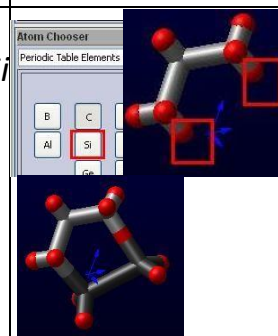
19. Построение внутренней части молекулярного подшипника завершено. Оптимизацию структуры можно произвести ещё раз. Сохранить созданную структуру можно, выбрав соответствующие команды меню



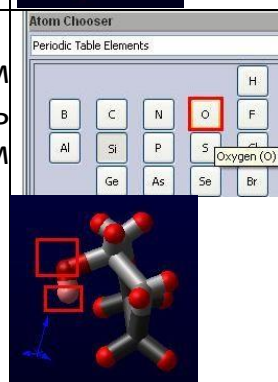
20. Построение внешней части молекулярного подшипника начинаем с размещения атома углерода sp^3 гибридизации. Затем необходимо присоединить атомы углерода по указанным орбиталям.



21. Поворачиваем структуру. Атомы кремния присоединяем по указанным маркерам орбиталям.



22. Вновь поворачиваем структуру. Присоединяем по указанной орбитали атом кислорода, его свободную орбиталь поворачиваем, «потянув» её в необходимом направлении



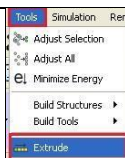
23. Выходим из меню *Chunks* и

поворачиваем структуру.

Вызываем

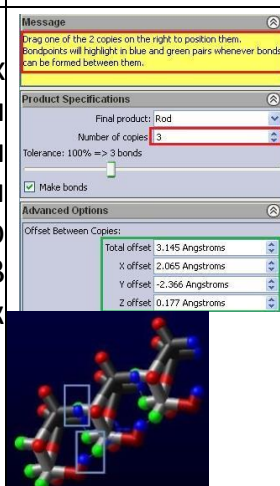
функцию
Extrude для

репликации созданной атомной структуры



24. Методом Drag&Drop потянув за одну из появившихся структур, перемещаем их к основной до тех пор, пока красные маркеры свободных орбиталей не станут синими и зелеными – это означает, что данные орбитали могут образовать связь. Для этого параметр *Make bonds* должен быть активирован. В случае если перетягивание не приводит к перемещению структур

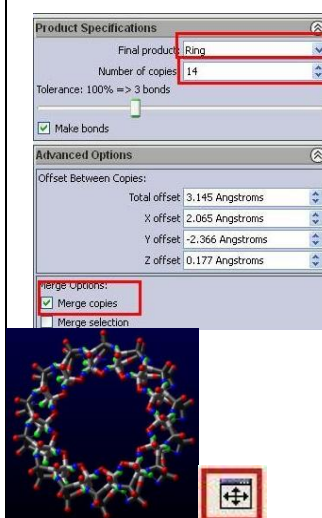
необходимо воспользоваться группой параметров *Offset Between Copies* – подобрать значения таким образом, чтобы образование связей стало возможным.



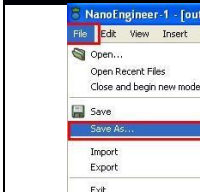
25. Убедившись, что образование

связей возможно, устанавливаем параметры копирования: *Final Product* – *Ring* (Конечный продукт - кольцо), *Number of copies* – 14

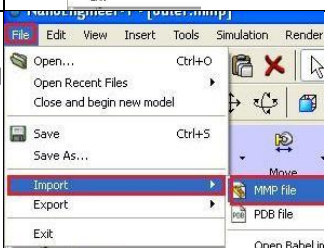
Активируем параметр *Merge copies* для объединения полученных реплик в единую атомную структуру. Для того, чтобы вся получаемая структура была отображена на экране, нажимаем соответствующую кнопку на панели инструментов



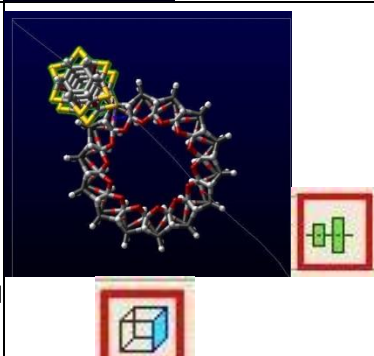
26. Гидрогенизуем полученную структуру. Производим оптимизацию системы. Структуру сохраняем. Построение внешней части молекулярного подшипника окончено.



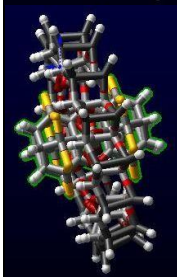
27. Для совмещения построенных частиц производим импорт внутренней части подшипника.



28. Выделяем обе части подшипника и вызываем команду Allign to Common Axis для установки одинаковой ориентации структур относительно осей координат. Совмещаем структуры таким образом, чтобы они располагались на одной оси.



29. Переходим в режим вида справа. Совмещаем структуры так, чтобы плоскость, перпендикулярная основной оси пересекала обе по центру

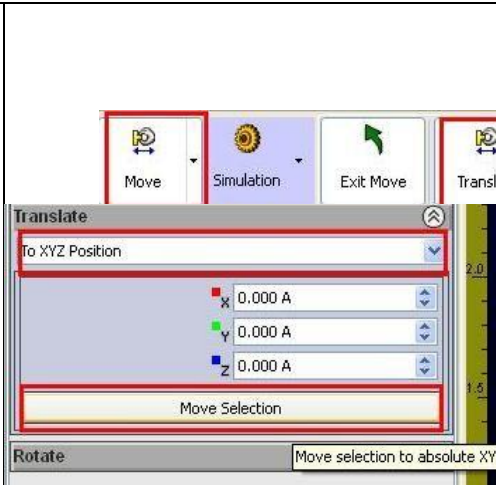


30. Входим в режим движения объектов – кнопка Move на 20 панели

инструментов, затем – режим перемещения – кнопка *Translate*

Выделяем обе структуры, устанавливаем параметры перемещения: параметр *To XYZ position* позволяет переместить выделенную структуру в конкретную точку системы координат

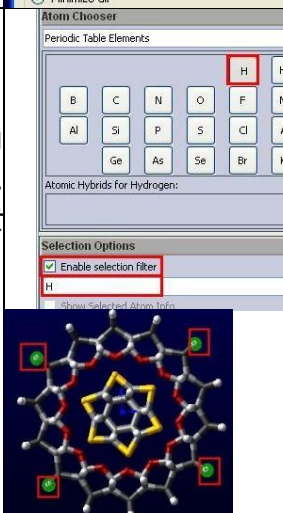
Нажимаем *Move Selection*. В данном случае выделенные структуры перемещаются в начало координат. Это способствует более точному их совмещению друг относительно друга



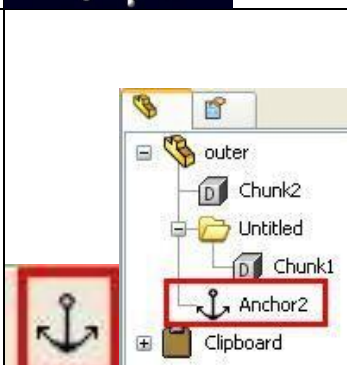
31. Производим оптимизацию системы методом *GROMACS with ND1 Force Field*



32. Выделяем атомы водорода, расположенные по углам. В меню *Chunks* настраиваем параметры фильтра выбора – только водород. Одновременно с нажатием клавиши *Shift* выделяем необходимые атомы



33. Нажатием на кнопку *Anchor* создаем при указанных атомах «якорь» системы. Это означает, что их положение в процессе моделирования системы в динамике будет постоянным. Атомы будут выделены черной сеткой, в меню объектов слева появится соответствующий объект



34. Выделяем атомы водорода, наиболее близкие к наблюдателю, нажимаем на кнопку Rotary Motor для добавления к ним поворотного мотора.

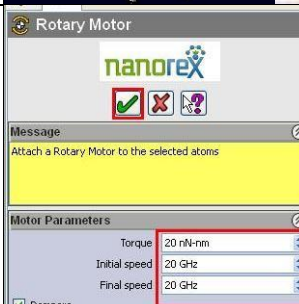


35. Устанавливаем требуемые параметры мотора:

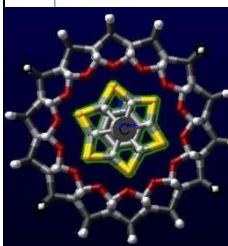
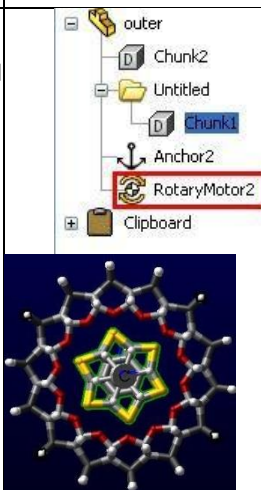
Torque (Вращательный момент) – 20 nN·nm

Initial speed (Начальная скорость) – 20 GHz

Final speed (Конечная скорость) – 20 GHz



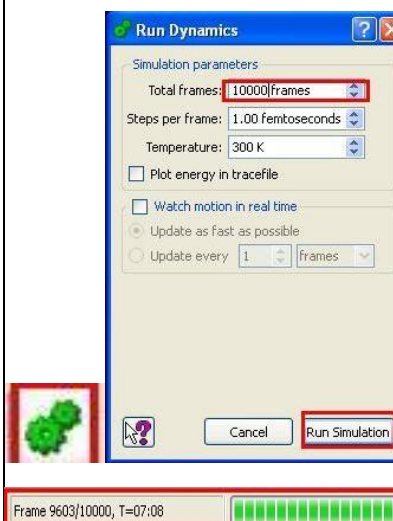
36. В систему будет добавлен поворотный мотор, он будет указан в диспетчере объектов слева

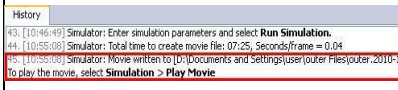
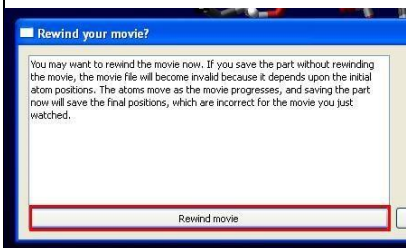
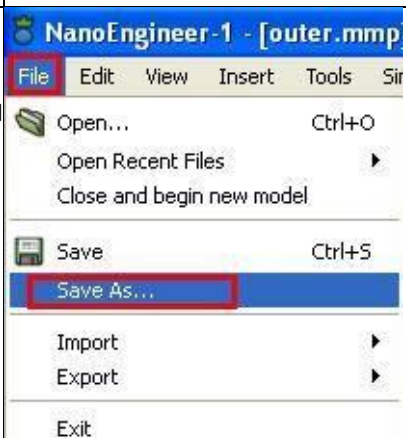


37. Нажатием на кнопку *Run Dynamics* – запускаем моделирование системы в динамике. В появившемся диалоговом окне устанавливаем необходимые параметры.

Ждем окончания процесса моделирования.

Если активировать параметр *Watch motion in real time*, изображение на экране будет обновляться синхронно с моделированием. Однако с точки зрения удобства просмотра видео, более предпочтительно сделать это после



окончания процесса моделирования	
38. По окончании моделирования в окне истории (<i>History</i>) появится сообщение об окончании моделирования и возможности просмотра полученного видео	
39. Записанное в ходе моделирования видео можно просмотреть, войдя в меню <i>Simulation – Play Movie</i>	
40. В появившемся меню слева можно настроить параметры воспроизведения видео:	
41. При выходе из просмотра видео Вы получите запрос на его перемотку на начало. В случае, если предполагается его дальнейшее использование – нажмите <i>Rewind Movie</i> иначе оно станет неработоспособным	
42. После окончания всех работ сохраните построенную модель молекулярного подшипника, используя соответствующие команды меню	

1. *Литература:*

2. Сайт NanoEngineer-1

http://nanoengineer-1.net/mediawiki/index.php?title=Main_Page

3. Новые химические технологии – Молекулярные машины http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=411

4. Факультет молекулярной и биологической химии МФТИ.

Лекции по биологии. Лекция № 3

<http://bio.fizteh.ru/student/files/biology/biolections/lection03.html>

5. Новости химии – Молекулярные машины меняют свой облик <http://www.chemport.ru/datenews.php?news=1714>

6. Молекулярные машины Эрика Дрекслера
<http://www.transhumanism-russia.ru/content/view/500/116/>

Теоретическое обоснование скомпилировано в основном на базе источников [2,3].

Их локальная версия находится по адресу: [Дополнительный материал](#)

Более крупные иллюстрации: [Иллюстрации](#)

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Компьютерное моделирование и обработка результатов эксперимента

Методические указания для обучающихся по организации и проведению
самостоятельной работы

Направление подготовки 28.03.02 «Наноинженерия»
Направленность (профиль)
«Диагностика материалов и наносистем в промышленности»

Ставрополь
2026

Цель и задачи освоения дисциплины

Цель изучения дисциплины «Компьютерное моделирование и обработка результатов эксперимента» формирование набора общекультурных и профессиональных компетенций будущего бакалавра, путем освоения возможностей использования средств современной вычислительной техники и программного обеспечения для исследования и управления систем и процессов в естествознании с учетом общекультурных компетенций специалистов по материаловедению и технологии наноматериалов и наносистем. Предметом изучения дисциплины являются физико-математические модели процессов получение, образование и рост наноструктур и методы компьютерного моделирования этих процессов.

Задачей обучения является обучение методам моделирования наноструктур - молекулярных и супрамолекулярных систем, кластеров и кристаллов, принципам алгоритмизации задач, умению проводить поиск в базах структурных, термодинамических данных и самостоятельно выполнять расчеты с использованием современных компьютерных программных комплексов.

Приведенный ниже перечень планируемых результатов обучения по дисциплине в полном объеме связан с результатами самостоятельной работы студента:

Наименование компетенции

Код, формулировка компетенции	Код, формулировка индикатора	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), характеризующие этапы формирования компетенций, индикаторов
УК-1. Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач	И-1 УК-1 выделяет проблемную ситуацию, осуществляет ее анализ и диагностику на основе системного подхода	Способен выделять проблемную ситуацию и осуществить анализ на основе системного подхода
	И-2 УК-1 осуществляет поиск, отбор и систематизацию информации для определения альтернативных вариантов стратегических решений в проблемной ситуации	Готов осуществлять поиск, отбор и систематизацию информации для определения альтернативных вариантов стратегических решений проблемной ситуации в области нанотехнологий
	И-3 УК-1 определяет и оценивает риски возможных вариантов решений проблемной ситуации, выбирает оптимальный вариант её решения	Умеет определять и оценивать риски возможных вариантов решений проблемной ситуации

		ситуации, выбирает оптимальный вариант её решения.
ОПК-1. Способен решать задачи профессиональной деятельности на основе применения естественнонаучных и общетехнических знаний, методов математического анализа и моделирования	ИД-1 _{ОПК-1} Использует математический аппарат, для описания, анализа, теоретического и экспериментального исследования и моделирования физических и химических систем, явлений и процессов, использования в обучении и профессиональной деятельности	Знать методы моделирования физических, химических и биологических процессов в наносистемах
	ИД-2 _{ОПК-1} Использует физические законы и принципы в своей профессиональной деятельности	Использовать основы модельных и натуральных экспериментов по изучению структуры нанообъектов
	ИД-3 _{ОПК-1} Использует основные экспериментальные методы определения физико-химических свойств материалов и изделий из них	Знает методы диагностики, используемые при изучении нанообъектов
	ИД-4 _{ОПК-1} Использует прикладные программы и средства автоматизированного проектирования при решении инженерных задач	Применять прикладные программы для изучения нано объектов
ОПК 4. Способен понимать принципы работы современных информационных технологий и использовать их для решения задач профессиональной деятельности	ИД-1 _{ОПК-4} Проводит литературный и патентный поиск в профессиональной области	Способен проводить литературный и патентный поиск в профессиональной области
	ИД-2 _{ОПК-4} Определяет перечень ресурсов и программного обеспечения для использования в профессиональной деятельности с учетом требований информационной безопасности	Умеет определять перечень ресурсов и программного обеспечения для использования в профессиональной деятельности с учетом требований информационной безопасности

Структура и компонентный состав компетенции

Самостоятельная работа охватывает все темы дисциплины и составляет 54 часов астрономической нагрузки. Распределение самостоятельно работы по разделам представлено в таблице.

Виды и содержание самостоятельной работы студента; формы контроля

На первом этапе необходимо ознакомиться с рабочей программой дисциплины, в которой рассмотрено содержание тем дисциплины лекционного курса, взаимосвязь тем лекций с лабораторными, темы и виды самостоятельной

работы. По каждому виду самостоятельной работы предусмотрены определённые формы отчетности.

Технологическая карта самостоятельной работы студента

Коды реализуемых компетенций , индикатора(ов)	Вид деятельности студентов	Средства и технологии оценки	Объем часов, в том числе		
			СРС	Контактная работа с преподавателем	Всего
7 семестр					
И-1 УК-1 И-2 УК-1 И-3 УК-1 ИД-1 _{ОПК-1} ИД-2 _{ОПК-1} ИД-3 _{ОПК-1} ИД-4 _{ОПК-1} ИД-1 _{ОПК-4} ИД-2 _{ОПК-4}	Подготовка к практической работе	Отчет к практической работе	26,00	1,00	27,00
И-1 УК-1 И-2 УК-1 И-3 УК-1 ИД-1 _{ОПК-1} ИД-2 _{ОПК-1} ИД-3 _{ОПК-1} ИД-4 _{ОПК-1} ИД-1 _{ОПК-4} ИД-2 _{ОПК-4}	Самостоятельное изучение литературы	Конспект	26,00	1,00	15,00
И-1 УК-1 И-2 УК-1 И-3 УК-1 ИД-1 _{ОПК-1} ИД-2 _{ОПК-1} ИД-3 _{ОПК-1} ИД-4 _{ОПК-1} ИД-1 _{ОПК-4} ИД-2 _{ОПК-4}	Подготовка к экзамену	Оценивание экзамена	48,00	6,00	54,00
Итого за _7_ семестр			100,00	8,00	108,00
Итого			100,00	8,00	108,00

Работа с литературой

Для успешного освоения дисциплины, необходимо самостоятельно детально изучить представленные темы по рекомендуемым источникам информации:

№ п/п	Темы для самостоятельного изучения	Рекомендуемые источники информации (№ источника)			
		Основная	Дополнительная	Методическая	Интернет-ресурсы
1	Методология компьютерного моделирования наносистем	1	2, 3		
2	Компьютерная графика	1	2, 3		

3	Особенности моделирования и визуализации наноразмерных структур	1	2, 3		
---	---	---	------	--	--

В структуры самостоятельной работы студентов входит:

1) Подготовка к лекционным занятиям: изучение теоретического материала, выявление основных законов, уравнений и соотношений, используемых при получении основных законов по указанной теме;

2) Подготовка к лабораторным занятиям: изучение теоретического материала, ознакомление с методикой и порядком выполнения лабораторных работ, выполнение расчетов и обработка экспериментальных данных, оформление отчетов по выполняемой лабораторной работе;

3) Самостоятельное изучение тем: изучение теоретического материала, подготовка письменного обзора по темам, выносимым на самостоятельное изучение. Подготовленный обзор студенты предоставляют в виде сообщения на обсуждение, проводимого в рамках изучения дисциплины;

4) Подготовка к экзаменам: изучение теоретического материала по полному курсу изучаемой дисциплины, подготовка по вопросам, выносимым на эк-
замен.

Подготовка к лекциям

Подготовка к лекционным занятиям включает в себя, прежде всего работу с теоретическим материалом. Студент должен прийти на лекцию по данной теме, усвоив материал предыдущей, так как внутренняя структура дисциплины

«Компьютерное моделирование и обработка результатов эксперимента» базируется на взаимосвязи понятий и явлений. Также после лекции по теме студент должен дополнить свой собственный конспект лекции, используя источники литературы, рекомендованные преподавателем. После проработки материала, его дополнения и осмысления, необходимо провести самопроверку. Ниже приведены вопросы для самопроверки по всему курсу дисциплины «Компьютерное моделирование и обработка результатов эксперимента».

Методология компьютерного моделирования наносистем
Общие принципы компьютерного моделирования
Методологические основы вычислительной нанотехнологии
Квантовое описание структуры атомного мира

Предпосылки создания квантовой механики

Основные понятия и математический аппарат квантовой механики

Свойства одноэлектронных атомов

Моделирование строения многоэлектронных атомов

Электронная теория строения атомов

Метод Хартри-Фока

Атомные обитали

Теория функционала плотности

Моделирование молекулярных систем

Физико-химические закономерности строения молекул
Теория химической связи.

Приближение Бора-Оппенгеймера
Метод валентных схем

Метод молекулярных обитателей
Расчёт поверхности потенциальной энергии Межмолекулярные
взаимодействия Межмолекулярные силы
Потенциалы взаимодействия частиц Молекулярная механика Молекулярная
динамика
Моделирование методами Монте-Карло Механизм образования нано
структур Супрамолекулярные системы
Модели нанокластеров
Молекулярная самосборка
Многомасштабное моделирование материалов и процессов Концепция
многомасштабного моделирования Многомасштабное моделирование
энергетических процессов Моделирование в наномасштабной области
Моделирование макроскопических систем Программное обеспечение
моделирования наносистем Процедуры квантохимических расчетов
Программы расчета «из первых принципов» Программ полуэмпирических
методов расчета
Программы для моделирования в молекулярной динамике
Интегрированные пакеты программ
Программы моделирования наносистем

Подготовка к лабораторным занятиям

Подготовка к лабораторным работам включает изучение теоретического материала по теме лабораторной работы, подготовку и оформление отчета, подготовку к защите. Ниже приведены контрольные вопросы по усвоению теоретического материала и вопросы к защите лабораторной работы.

Что означает слово "modulus" в переводе с латинского? Что такое ранжирование?

Дайте характеристику численно-математических моделей; приведите их примеры.

Как развивалась методология моделирования до XX века?

К чему приводит отбрасывание значимых входных параметров при построении модели?

Дайте характеристику информационно-коммуникационных моделей; приведите их примеры.

Что понимают под моделированием в настоящее время?

Какие требования предъявляются к модели после ее "огрубления"? Дайте характеристику вербальных моделей; приведите их примеры. Как можно описать понятие "модель"?

Каков следующий за математическим описанием этап создания модели? Можно ли использовать компьютер в аналитическом математическом моделировании? Приведите примеры.

Перечислите основные цели компьютерного моделирования.

Что означает выражение "модель адекватна реальному процессу"? Аналитическое и численное решение: перечислите их преимущества и

недостатки. Приведите примеры.

Что такое абстрактные модели?

Что такое модель? Раскройте смысл фразы: "модель есть объект и средство эксперимента".

Что такое натурные модели? Приведите примеры. Приведите классификацию абстрактных моделей. Что значит структурная модель?

Приведите примеры объектов и возможных их моделей в своей предметной области.

В чем особенности применения компьютера в моделировании? Назовите общие классификационные признаки моделей.

Из каких этапов состоит процесс компьютерного моделирования? Приведите блок-схему.

Назовите и поясните три аспекта процесса моделирования.

Нужно ли стремиться к абсолютному подобию модели и оригинала?

Как можно выразить символически поведение объекта или процесса? Все ли зависимости в моделях носят функциональный характер? Приведите примеры.

Что такое функциональная модель?

Изложите классификацию моделей по характеру процессов, протекающих в моделируемых объектах.

Какими могут быть виды входных параметров математической модели? Приведите примеры.

Раскройте сущность математического моделирования и его основных классов: аналитического и имитационного.

Назовите этапы моделирования и дайте им краткую характеристику.

Перечислите и опишите внутренние свойства модели. Приведите примеры.

Что такое адекватность модели? Дайте понятия изоморфизма и изоморфизма.

Перечислите и опишите общие требования (внешние) к моделям. Обоснуйте необходимость моделирования. Дайте примеры.

Дайте определение метаигры, охарактеризуйте ее назначение и приведите пример.

Опишите модель Бертрона. Охарактеризуйте ее достоинства и недостатки, область применения.

ры.

Что такое кооперативная игра? Дайте определение и приведите приме-

Опишите смысл преобразования Хафа, области его применения в моделировании.

Опишите модель Чемберлина. Охарактеризуйте ее достоинства и недостатки, область применения.

Что такое параллельные и последовательные игры? Дайте определение и приведите примеры.

Опишите принцип нормального преобразования Радона, области его применения в моделировании.

Опишите принцип метода Эйлера, области его применения в моделировании, недостатки.

Что такое симметричная игра? Дайте определение и приведите примеры. Опишите принцип метода Гаусса - Йордана, области его применения в моделировании, недостатки.

Опишите модель Курно. Охарактеризуйте ее достоинства и недостатки, область применения.

Что такое некооперативная игра? Дайте определение и приведите примеры. Опишите принцип преобразования Радона, области его применения в моделировании.

Опишите модель Эджуорта. Охарактеризуйте ее достоинства и недостатки, область применения.

Что такое игра с нулевой суммой? Дайте определение и приведите примеры.

Опишите модель Штакельберга. Охарактеризуйте ее достоинства и недостатки, область применения.

Что такое представление и характеризующие признаки игр? Перечислите и объясните их значение. Дайте определение игры с бесконечным числом шагов, охарактеризуйте ее назначение и приведите пример.

Опишите основные виды томографического моделирования.

Опишите принцип преобразования Абеля, области его применения в моделировании, недостатки.

Что такое нормативный анализ? Приведите примеры его осуществления. Опишите области применения теории игр, значение компьютерного моделирования в теории игр.

Дайте характеристику основным классам алгоритмов томографического моделирования.

Дайте определение дифференциальной игры, охарактеризуйте ее назначение и приведите пример.

Опишите смысл линейного преобразования Радона, области его применения в моделировании.

Опишите принцип метода Рунге - Кутты, области его применения в моделировании, недостатки.

Что такое несимметричная игра? Дайте определение и приведите примеры.

Опишите смысл дискретного преобразования Радона, области его применения в моделировании.

Опишите связь преобразования Радона с преобразованием Фурье, их области применения в моделировании.

Что такое игра с ненулевой суммой? Дайте определение и приведите примеры.

Опишите принцип локального всеерного преобразования Радона, области его применения в моделировании.

Опишите принцип контурного преобразования, области его применения в моделировании.

Что такое полная и неполная информация в игре? Дайте определение и приведите примеры. Дайте описание математической теории катастроф, ее применения в компьютерном моделировании.

Опишите методы моделирования систем массового обслуживания и использование метода Монте-Карло в моделировании.

Что такое фрактальные методы моделирования? Дайте характеристику, охарактеризуйте области применения, приведите примеры.

Что такое сети Петри? Как они используются в компьютерном моделировании?

Что такое системы массового обслуживания? Как производится моделирование таких объектов?

Опишите иерархию информационных уровней моделей. Дайте примеры для каждого иерархического уровня.

Дайте понятие о GPSS и как он используется в компьютерном моделировании?

Как производится обработка результатов имитационного эксперимента? Опишите методы, которые при этом используются.

Что такое САПР? Дайте характеристику, охарактеризуйте области применения, приведите примеры.

Что такое параллельная виртуальная машина PVM? Как и для каких целей она используется в моделировании?

Опишите классификацию и основные свойства, и приемы моделирования систем массового обслуживания.

Опишите сущность и цели планирования эксперимента. Отличия вычислительного эксперимента от физического.

Что такое интерфейс передачи сообщений MPI, как и зачем он используется в компьютерном моделировании?

Опишите применение технологий компьютерной графики в моделировании.

Какие языки программирования используются в компьютерном моделировании? Охарактеризуйте их. Приведите примеры программирования. Что такое SDL (Specification and Description Language) и как он используется в компьютерном моделировании?

Опишите процесс формализации и алгоритмизации компьютерных моделей.

Опишите известные Вам инструментальные средства моделирования. Дайте их всесторонний сравнительный анализ.

Что такое UML (Unified Modeling Language) и как он используется в компьютерном моделировании?

Что такое системы массового обслуживания с отказами? Опишите их алгоритм и процесс моделирования.

Опишите виды сетей Петри, их свойства. Приведите конкретный пример сети Петри.

Подготовка письменного обзора по темам

В процессе изучения дисциплины «Компьютерное моделирование и обработка результатов эксперимента» по темам, вынесенным на самостоятельное изучение, студенты должны подготовить обзор, пользуясь научной литературой, учебниками, учебными пособиями, а также возможно использовать материалы электронных ресурсов сети "Интернет".

Самостоятельная работа с книгой может быть успешной, если текст не только прочитан, но и законспектирован. Существует несколько **форм записей**, но любая форма записи не даст нужного результата, если не будет пробуждать мысли того, кто ее ведет, если отсутствует активная работа ума и формирование своих выводов из прочитанного.

Выбор формы записи зависит от индивидуальных особенностей человека, его образованности и опыта. При этом не меньшую роль играет назначение записей, то есть то, какие задачи ставит перед собой человек (для самообразования, для выступления на семинаре, для использования в будущем).

Введение записей мобилизует наряду со зрительной памятью, также и моторную память. Кроме того, у человека, систематически ведущего записи изучаемой литературы, создается свой фонд материалов для быстрого повторения и мобилизации накопленных знаний.

Все записи должны быть убористыми и компактными. Интервалы между строками должны быть достаточными, чтобы вписывать дополнения. Рекомендуются вести записи ручкой, а карандашом или ручкой другого цвета пользоваться для отметок и выделений при последующей работе. Полезно также датировать записи.

Записи могут носить различный характер: план, выписки, тезисы, аннотирование, конспектирование, реферирование.

1. План - наиболее краткая формой записи. Это перечень вопросов, рассматриваемых в книге или статье. План обычно раскрывает структуру произведения, логику автора, способствует лучшей ориентации в содержании.

Так, составленным планом можно воспользоваться, чтобы вспомнить прочитанное или быстро отыскать в книге нужное место. Представление об основных пунктах плана дает оглавление книги, поэтому во многих случаях наименования глав и разделов можно использовать в качестве пунктов. Составление плана приучает логически мыслить, вырабатывать умение сжато и последовательно излагать суть вопроса в письменной и устной форме.

Существует два способа составления плана: работа над ним по ходу чтения и составление плана после ознакомления с произведением. При этом план получается более последовательным и стройным.

Трудность составления плана состоит в том, что надо выяснить для себя, прежде всего, построение изучаемого текста, ход мыслей автора и лишь затем изложить содержание работы кратко и ясно. При всей своей краткости план дает представление о содержании прочитанного. Следует учесть, что форма плана не исключает цитирования отдельных мет и обобщений. Различают простой и развернутый план. В отличие от простого плана развернутый план не только содержит перечисление вопросов, но и раскрывает основные идеи произведения, может включать выдержки из него, схемы, таблицы. Планом, особенно

развернутым, необходимо пользоваться при написании выступления или статьи.

В целом развернутый план дает гораздо большее представление о произведении, его основных идеях, задачах, которые в нем решаются. Он может включать положения, замечания, собственные мысли студента.

Важно знать, что составление планов помогает вырабатывать способность к отвлеченному, абстрактному мышлению, но наибольшую пользу составление плана даст подготовленным лицам, которые бывают достаточно лишь взглянуть на перечень основных вопросов, чтобы воспроизвести содержание прочитанного.

2. Тезисы – более сложная и совершенная форма записи, чем составление плана.

Это сжатое изложение основных мыслей прочитанного произведения или подготовляемого выступления. Особенностью тезисов является их утвердительный характер.

В них сосредотачивается самое главное, только выводы и обобщения, в них меньше доказательств, иллюстрации и пояснений. Тезисы не должны повторять дословно текст, но в ряде мест могут быть близки к нему, воспроизводя некоторые характерные выражения автора, важные для понимания хода его мыслей. Составление тезисов помогает глубже понять основные идеи произведения, выделить главное в нем; приучают сжато, точно и четко сформулировать свои мысли, повышает культуру речи и письма. При составлении тезисов учитывают следующее. Прежде всего, если произведение небольшое, необходимо внимательно изучать его в целом, если большое – изучать по главам и разделам. Затем, когда будут ясны основные идеи, кратко и последовательно излагать их в виде пунктов.

Различают простые и сложные, развернутые тезисы. Если записывают только утверждение чего – либо, такой тезис называют простым, а сложным тезисом будет выражение главной мысли, содержащее, кроме утверждения, еще и краткое ее доказательство.

Часто тезисы формулируются самим автором как выводы и обобщения в заключении книги или разделах книги. Нередко тезисы выделяются в тексте другим шрифтом.

Рекомендуется делать тезисные записи своими словами, причем можно записывать один абзац за другим, учитывая смысловую связь между ними. Но в большинстве случаев следует составлять сводный тезис, сложный по форме. При этом объединяется несколько утверждений, тесно связанных между собой.

Тезисы по содержанию очень близки к **конспекту**, но конспект носит более описательный характер, и его положения не столь категоричны, как в тезисах. Кроме того, конспект представляет собой более полную форму записи.

Следует отметить, что различие между формами записей условно, но в любой форме запись – важнейшая часть самостоятельной работы с книгой.

3. Выписки. Это записи текста из книги: теоретических положений, статистических данных, имеющих по мнению читателя важное значение.

Достоинство выписок состоит в точности воспроизведения текста книги, удобстве пользования записями при последующей работе, в накоплении

обобщений и фактического материала. Выписки полезны для повторения, освежения в памяти прочитанного, для быстрой мобилизации своих знаний, когда необходимо в короткий срок вспомнить материал. Выписки выделяют из текста самое главное и тем самым помогают глубже понять его. Без них трудно обойтись при подготовке доклада, реферата, выступления. Выписки следует рассматривать как составную часть тезисов и конспектов.

Выписывать текст можно и по ходу чтения и после его завершения. В последнем случае надо замечать места, которые потом будут выписаны. Необходимо каждую выписку снабжать ссылкой на источник с указанием соответствующей страницы. Это нужно, чтобы в последствии можно было быстро найти в книге соответствующее место. Целесообразно выписывать из текста только такие места, в которых содержится самое главное, суть вопроса. Выписки должны быть ориентированы на изучение произведения в целом, а не отдельных мест, поскольку положения, вырванные из общего контекста, понимаются нередко совсем не так, как этого хотел автор. Иначе говоря, отдельно взятые, лишённые пояснений выдержки могут быть не поняты или поняты неправильно.

Выписки бывают дословные (цитаты) и «свободные», когда мысли автора излагаются своими словами. Следует учесть, что большие отрывки, которые трудно цитировать, целесообразнее в краткой форме переложить своими словами, но «яркие» и важные места лучше выписывать дословно. Каждую цитату следует заключать в кавычки. Если ее берут из середины предложения, то после вводных кавычек ставят три точки. Ставят их и в конце цитаты, если из предложения опущены последние слова.

Следует знать, что какого-либо единого метода выписок, годного для всех случаев, не существует, поскольку у каждого человека свои особенности мышления и восприятия, свой подход к теме. Все это влияет на содержание и характер выписок.

Выписки рекомендуется хранить в картотеке, конвертах или папках, на которых следует обозначить общую тему.

4. Аннотация – еще одна форма записи, являющаяся кратким обобщением содержания книги. Ею удобно пользоваться, если имеется намерение вернуться к изучаемому произведению. Аннотация может быть необходима и для того, чтобы не забыть о нем.

Для составления аннотации надо сначала полностью прочитать и глубоко продумать произведение. При всей своей краткости аннотация может содержать отдельные фрагменты авторского текста, а не только оценку книги или статьи.

5. Резюме очень близко к аннотации. Это запись, являющаяся краткой оценкой прочитанного материала. Различие между ними состоит в том, что аннотация сжато характеризует произведение в целом, а резюме концентрирует внимание на его выводах, главных итогах.

6. Конспект – наиболее совершенная и наиболее сложная форма записи. Слово «конспект» происходит от латинского «conspectus», что означает «обзор, изложение». В правильно составленном конспекте обычно выделено самое основное в изучаемом тексте, сосредоточено внимание на наиболее

существенном, в кратких и четких формулировках обобщены важные теоретические положения.

Конспект представляет собой относительно подробное, последовательное изложение содержания прочитанного. На первых порах целесообразно в записях ближе держаться тексту, прибегая зачастую к прямому цитированию автора. В дальнейшем, по мере выработки навыков конспектирования, записи будут носить более свободный и сжатый характер.

Конспект книги обычно ведется в тетради. В самом начале конспекта указывается фамилия автора, полное название произведения, издательство, год и место издания. При цитировании обязательная ссылка на страницу книги. Если цитата взята из собрания сочинений, то необходимо указать соответствующий том. Следует помнить, что четкая ссылка на источник – непереносимое правило конспектирования. Если конспектируется статья, то указывается, где и когда она была напечатана.

Конспект подразделяется на части в соответствии с заранее продуманным планом. Пункты плана записываются в тексте или на полях конспекта. Писать его рекомендуется четко и разборчиво, так как небрежная запись с течением времени становится малопонятной для ее автора. Существует правило: конспект, составленный для себя, должен быть по возможности написан так, чтобы его легко прочитал, и кто-либо другой.

Формы конспекта могут быть разными и зависят от его целевого назначения (изучение материала в целом или под определенным углом зрения, подготовка к докладу, выступлению на занятии и т.д.), а также от характера произведения (монография, статья, документ и т.п.). Если речь идет просто об изложении содержания работы, текст конспекта может быть сплошным, с выделением особо важных положений подчеркиванием или различными значками.

В случае, когда не ограничиваются переложением содержания, а фиксируют в конспекте и свои собственные суждения по данному вопросу или дополняют конспект соответствующими материалами их других источников, следует отводить место для такого рода записей. Рекомендуется разделить страницы тетради пополам по вертикали и в левой части вести конспект произведения, а в правой свои дополнительные записи, совмещая их по содержанию.

Конспектирование в большей мере, чем другие виды записей, помогает вырабатывать навыки правильного изложения в письменной форме важные теоретических и практических вопросов, умение четко их формулировать и ясно излагать своими словами.

Таким образом, составление конспекта требует вдумчивой работы, затраты времени и труда. Зато во время конспектирования приобретаются знания, создается фонд записей.

Конспект может быть текстуальным или тематическим. В **текстуальном конспекте** сохраняется логика и структура изучаемого произведения, а запись ведется в соответствии с расположением материала в книге. За основу тематического конспекта берется не план произведения, а содержание какой-либо темы или проблемы.

Текстуальный конспект желательно начинать после того, как вся книга прочитана и продумана, но это, к сожалению, не всегда возможно. В первую очередь необходимо составить план произведения письменно или мысленно, поскольку в соответствии с этим планом строится дальнейшая работа. Конспект включает в себя тезисы, которые составляют его основу. Но, в отличие от тезисов, конспект содержит краткую запись не только выводов, но и доказательств, вплоть до фактического материала. Иначе говоря, конспект – это расширенные тезисы, дополненные рассуждениями и доказательствами, мыслями и соображениями составителя записи.

Как правило, конспект включает в себя и выписки, но в него могут войти отдельные места, цитируемые дословно, а также факты, примеры, цифры, таблицы и схемы, взятые из книги. Следует помнить, что работа над конспектом только тогда будет творческой, когда она не ограничена текстом изучаемого произведения. Нужно дополнять конспект данными из других источников.

В конспекте необходимо выделять отдельные места текста в зависимости от их значимости. Можно пользоваться различными способами: подчеркиваниями, вопросительными и восклицательными знаками, репликами, краткими оценками, писать на полях своих конспектов слова: «важно», «очень важно»,

«верно», «характерно».

В конспект могут помещаться диаграммы, схемы, таблицы, которые придадут ему наглядность.

Составлению **тематического конспекта** предшествует тщательное изучение всей литературы, подобранной для раскрытия данной темы. Бывает, что какая-либо тема рассматривается в нескольких главах или в разных местах книги. А в конспекте весь материал, относящийся к теме, будет сосредоточен в одном месте. В плане конспекта рекомендуется делать пометки, к каким источникам (вплоть до страницы) придется обратиться для раскрытия вопросов. Тематический конспект составляется обычно для того, чтобы глубже изучить определенный вопрос, подготовиться к докладу, лекции или выступлению на семинарском занятии. Такой конспект по содержанию приближается к реферату, докладу по избранной теме, особенно если включает и собственный вклад в изучение проблемы.

Следующим методом самостоятельной работы с книгой является **реферирование** на определенную тему. Слово реферат употребляется в двух различных значениях:

1. Краткое изложение содержания книги, научной работы;
2. Доклад за заданную тему на основе критического образа литературных источников.

7. Реферат – это один из самых сложных видов самостоятельной работы с книгой, а для этого следует овладеть более простыми приемами работы – разработкой плана, составлением тезисов и конспектов. Подготовка реферата и выступление с его изложением углубляет знания, расширяет кругозор, приучает логически, творчески мыслить, развивать культуру речи. При просмотре литературы намечается ориентировочный план реферата, в который включается

обычно 3-4 основных вопроса или раздела. Каждом из разделов формулируются подвопросы, помогающие последовательно раскрыть содержание проблемы.

В процессе изучения материала формулировки подвопросов и разделов обычно уточняются. При реферировании следует делать выписки, записывать мысли, возникающие при чтении; следует также точно записывать и определения тех понятий, которые будут использованы в реферате. Из прочитанной литературы нужно заимствовать не буквальный текст, а важнейшие мысли, идеи, теоретические положения; можно цитировать небольшие отрывки, приводить диаграммы, схемы, чертежи, но главное – высказывать собственные соображения по вопросам реферата. Приведенные выше советы следует рассматривать как примерные, предполагающие и другие подходы, поскольку у каждого человека вырабатываются свои приемы и навыки составления рефератов. Большую помощь в работе над рефератом оказывают предисловия к монографиям и сборникам. В них можно найти сведения о цели издания, а также о существующих пробелах в исследовании.

При разработке плана реферата важно учитывать, чтобы каждый его пункт раскрывал одну из сторон избранной темы, а все пункты в совокупности охватывали тему целиком. Различают несколько композиционных решений реферата: во-первых, хронологическое, когда тема раскрывается в исторической последовательности; во-вторых, описательное, при котором тема расчленяется на составные части, в целом раскрывающие определенное явление; в-третьих, аналитическое, когда тема исследуется в ее причинно-следственных связях и взаимозависимых проблемах. Важно следить за тем, чтобы каждый пункт плана был соотнесен с главной темой и не содержал повторения в других пунктах. Важными разделами реферата является вступление и заключение. Во вступлении надо обосновать актуальность темы, обозначить круг составляющих ее проблем, четко и кратко определить задачу своей работы. В заключении делаются краткие выводы, подводятся итоги. В конце реферата должен быть приложен список литературы.

Поиск информации в Интернете лучше всего начинать с работы в **Интернет-каталоге**.

Один из наиболее полных и хорошо систематизированных каталогов в русскоязычном секторе Интернета находится на сайте www.aport.ru. Есть много других Интернет-каталогов: www.yandex.ru, www.list.ru, www.rambler.ru (русскоязычные), www.altavista.com (англоязычный) и др. Выбор каталога зависит от вкусов пользователя, степени проработанности его тематической структуры, скорости доступа к ресурсам каталога и т.д. Также при изучении узкоспециализированных вопросов продвинутого уровня можно воспользоваться электронной библиотекой elibrary.ru.

2. Чтобы попасть на эту страничку, вам надо вписать URL(адрес) данного сайта в адресную строку вашего Интернет-обозревателя (браузера), которая находится в верхней части окна.

3. Перед вами откроется главная страница поисковой системы, например «Апорт».

4. Находим на этой странице ссылку на подкаталог «Наука и образование» и кликаем на ней мышью. Теперь мы попадаем на следующую страницу каталога, где пользователю предлагается выбрать интересующую его рубрику.

5. Ищем на этой странице ссылку на рубрики. Кликаем на нее. Загружается следующая страница, на которой будут ссылки на подрубрики. Под списком рубрик появятся ссылки на конкретные Интернет-ресурсы. Вы выбираете интересующий вас ресурс (при этом можно пользоваться краткой аннотацией, рейтингом популярности сайта, информацией о времени его последнего обновления) и кликаете на его ссылке. Откроется новое окно браузера, в которое будет загружен выбранный вами сайт.

Темы заданий самостоятельной работы:

1. Метод самосогласованного численного решения уравнений Шредингера и Пуассона.
2. Расчеты структуры и энергии молекулы
3. Метод численного решения нестационарного уравнения Шредингера.
4. Теория молекулярных орбиталей: оптимизация геометрии.
5. Моделирование электронного облака в MathCad.
6. «Создание моделей органических соединений с различным типом углерод-углеродных связей»
7. Создание моделей органических соединений с различным типом углерод-углеродных связей
8. Построение молекул лигандов
9. Создание моделей нанотрубок с различным типом углерод-углеродных связей
10. Построение модели молекулярного подшипника

Подготовка к экзамену

Изучение дисциплины «Компьютерное моделирование и обработка результатов эксперимента» завершается экзаменом. Подготовка к экзамену способствует закреплению, углублению и обобщению знаний, получаемых, в процессе обучения, а также применению их к решению практических задач. Готовясь к экзамену, студент ликвидирует имеющиеся пробелы в знаниях, углубляет, систематизирует и упорядочивает свои знания. На экзамене студент демонстрирует то, что он приобрел в процессе обучения по данной дисциплине.

Между экзаменами во время сессии всегда есть интервал 3-4 дня. Но этого времени недостаточно для успешной подготовки к экзаменам. В эти 3-4 дня необходимо систематизировать уже имеющиеся знания. На консультации перед экзаменом студентов познакомят с основными требованиями, ответят на возникшие у них вопросы. Поэтому посещение консультаций обязательно.

Требования к организации подготовки к экзаменам те же, что и при занятиях в течение семестра, но соблюдаться они должны более строго. Во-первых, очень важно соблюдение режима дня; сон не менее 8 часов в сутки, занятия заканчиваются не позднее, чем за 2-3 часа до сна. Оптимальное время занятий, особенно по физике низкоразмерных систем, которая требует привлечения большого количества междисциплинарных знаний (по физике,

всему курсу математики, а также по неорганической химии) - утренние и дневные часы. В перерывах между занятиями рекомендуются прогулки на свежем воздухе, неустойчивые занятия спортом. Во-вторых, наличие хороших собственных конспектов лекций. Даже в том случае, если была пропущена какая-либо лекция, необходимо во время ее восстановить (переписать ее на кафедре или сокурсников), обдумать, снять возникшие вопросы, дополнить из других авторитетных источников для того, чтобы запоминание материала было осознанным. В-третьих, при подготовке к экзаменам у студента должен быть хороший учебник или конспект литературы, прочитанной по указанию преподавателя в течение семестра. Здесь можно эффективно использовать листы опорных сигналов.

Вначале следует просмотреть весь материал по физике низкоразмерных систем, отметить для себя трудные вопросы. Обязательно в них разобраться. В заключение еще раз целесообразно повторить основные положения, используя при этом листы опорных сигналов.

Систематическая подготовка к занятиям в течение семестра позволит использовать время экзаменационной сессии для систематизации знаний.

Правила подготовки к экзамену:

- Лучше сразу сориентироваться во всем материале и обязательно расположить весь материал согласно экзаменационным вопросам (или вопросам, обсуждаемым на семинарах), эта работа может занять много времени, но все остальное – это уже технические детали (главное – это ориентировка в материале).

- Сама подготовка связана не только с «запоминанием». Подготовка также предполагает и переосмысление материала, и даже рассмотрение альтернативных идей.

- Готовить «шпаргалки» полезно, но пользоваться ими рискованно. Главный смысл подготовки «шпаргалок» – это систематизация и оптимизация знаний по данному предмету, что само по себе прекрасно – это очень сложная и важная для студента работа, более сложная и важная, чем простое поглощение массы учебной информации. Если студент самостоятельно подготовил такие

«шпаргалки», то, скорее всего, он и экзамены сдавать будет более уверенно, так как у него уже сформирована общая ориентировка в сложном материале.

- Как это ни парадоксально, но использование «шпаргалок» часто позволяет отвечающему студенту лучше демонстрировать свои познания (точнее – ориентировку в знаниях, что намного важнее знания «запомненного» и «тут же забытого» после сдачи экзамена). Хотя «шпаргалка» не поможет сдать экзамен студенту, который в семестре пренебрегал систематическими занятиями.

- Сначала студент должен продемонстрировать, что он «усвоил» все, что требуется по программе обучения (или по программе данного преподавателя), и лишь после этого он вправе высказать иные, желательные аргументированные точки зрения.

Ниже приведены вопросы к экзамену по дисциплине «Компьютерное моделирование и обработка результатов эксперимента»

1. Общие принципы компьютерного моделирования.
2. Методологические основы вычислительной нанотехнологии
3. Свойства электронной волновой функции.
4. Приближение Борна-Оппенгеймера.
5. Молекулярное уравнение Шредингера.
6. Адиабатическое приближение.
7. Электронное волновое уравнение.
8. Метод валентных схем.
9. Методы Хартри-Фока и Кона-Шэма.
10. Электронная корреляция и методы, основанные на пренебрежении
11. дифференциальным
12. перекрыванием.
13. Методы, использующие r -электронное приближение.
14. Методы молекулярной динамики и статической релаксации.
15. Алгоритмы расчетов в методе молекулярной динамики.
16. Стандартные программы моделирования нанообъектов и их характеристики.
17. Приближение линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО).
18. Приближение невзаимодействующих электронов.
19. Элементы симметрии многоатомных молекул.
20. Термодинамические базы данных и программные комплексы для
21. термодинамического моделирования.
22. Супрамолекулярные системы.
23. Модели нанокластеров.
24. Молекулярная самосборка.
25. Концепция многомасштабного моделирования.
26. Многомасштабное моделирование энергетических процессов.
27. Квантово-химическое описание химических реакций.
28. Поверхность потенциальной энергии химической реакции.
29. Методы описания химических реакций.

Список литературы

Основная литература:

1. Ибрагимов, И. М. Основы компьютерного моделирования наносистем : учеб. пособие. – СПб. – М. – Краснодар : Лань, 2010. – 377 с. – (Учебники для вузов. Специальная литература). – Библиогр.: с. 373-374. – ISBN 978-5-8114-1032-3

Дополнительная литература:

2. Левицкий, А.А. Проектирование микросистем. Программные средства обеспечения САПР : учебное пособие [Электронный ресурс] / А.А. Левицкий, П.С. Маринушкин. - Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2010. - 156 с. - ISBN 978-5-7638-2111-6. -

URL:

<http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=229317>

3. Кручинин В.В., Компьютерные технологии в научных исследованиях: Учебно-методическое пособие Томск. ТУСУР (Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники). 2012, 56 с. http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=11269