

коензимів та ін. Для цього потрібно мати чіткі уявлення про механізми процесів міжмолекулярної взаємодії, в яких приймають участь комплекси порфіринів. Нами вивчений вплив спіну і спин-орбітальної взаємодії на моделях цих механізмів. Залежність від спіну для $\text{Fe(II)P} \cdots \text{O}_2$ моделювали методом B3LYP, а взаємодію з проксимальними і гістальними залишками моделювали методом PM3.

- 1) *Perutz M.F.* Stereochemistry of cooperative effects in hemoglobin / M.F. Perutz // *Nature*. 1970. Vol.228. P.726-734.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ІЧ-СПЕКТРІВ ФЕРУМ(II) ПОРФІРИНУ ЗА ДОПОМОГОЮ РІЗНИХ МЕТОДІВ ТЕОРІЇ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ

Мінаєв Б.П., Мінаєва В.О., Шевченко О.В.¹

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, bfmin@rambler.ru

¹Черкаський державний технологічний університет

Теоретичне дослідження нормальних коливань у ферум(II) порфіринах являє собою одну із важливих проблем біохімії гемоглобіну, міоглобіну і цитохромів, оскільки дозволяє не тільки провести пояснення Раманівських і ІЧ-спектрів, але і вивчити динаміку елементарних актів важливих фото- і біопроектів з участю цих речовин. Прямий розрахунок коливальних частот із рівняння Шредінгера в адіабатичному наближенні це дуже складна задача, що вимагає точного розрахунку функції потенціальної енергії молекули при зміщенні ядер із рівноваги. Сучасний метод ТФГ дозволяє розрахувати матрицю других похідних від потенціальної енергії ядер (Гессіан) з досить великою точністю, що передає всі деталі силового поля молекули.

Стандартний метод самоузгодженого поля (СУП) Хартрі-Фока сильно завищує (на 300-500 cm^{-1}) високі частоти валентних коливань, значно знижує низькочастотну область ІЧ-спектра ($< 300 \text{ cm}^{-1}$) і систематично переоцінює (на 100-200 cm^{-1}) частоти в області “відпечатків пальців”, як наслідок не повного врахування електронної кореляції. Істотно краще враховувати кореляцію метода ТФГ. Наприклад, комбінований функціонал B3LYP дає погрішність в розрахунку частот 20-50 cm^{-1} в області “відпечатків пальців” (валентні коливання завищуються в середньому на 100 cm^{-1}). Серед всіх методів ТФГ великий інтерес виявляє найпростіший функціонал LDA (Local density approximation), оскільки він дозволяє значно зменшити час розрахунку для складних молекул. У розрахунку за методом LDA можна включити не тільки простатичну групу гема, але й більшу частину білкового полімеру, що практично неможливо розрахувати методом B3LYP.

В цьому зв'язку з'являється можливість перевірити і порівняти метод LDA для розрахунків структури та ІЧ-спектрів ферум(II) порфірину. На основі квантово-хімічних розрахунків двох методів ТФГ: B3LYP з базисом 6-311G і LDA з базисом DZP дозволило передбачити і зробити співставлення двох методів, а також більш глибоко проаналізувати вплив використання більш розширених базисів на результати аналізу. Скласти уявлення про методи розрахунків та їх можливі помилки при використанні обмежених базисів для подальших розрахунків та аналізу не лише комплексу Fe(II)P , а також комплексів Fe(III)P та комплексів Fe(III)P з киснем. При порівнянні двох методів ми отримали добру відтворюваність результаті стосовно геометричних, електронних та ІЧ параметрів, але в залежності від вибраного базису в двох методах отримали різні основні стани для молекули: при розрахунку в методі B3LYP/6-311G основний стан був квінтетним, а в методі LDA/DZP отримали – триплетний. На рисунку 1 подано електронна конфігурація цього стану та кореляційна діаграма.

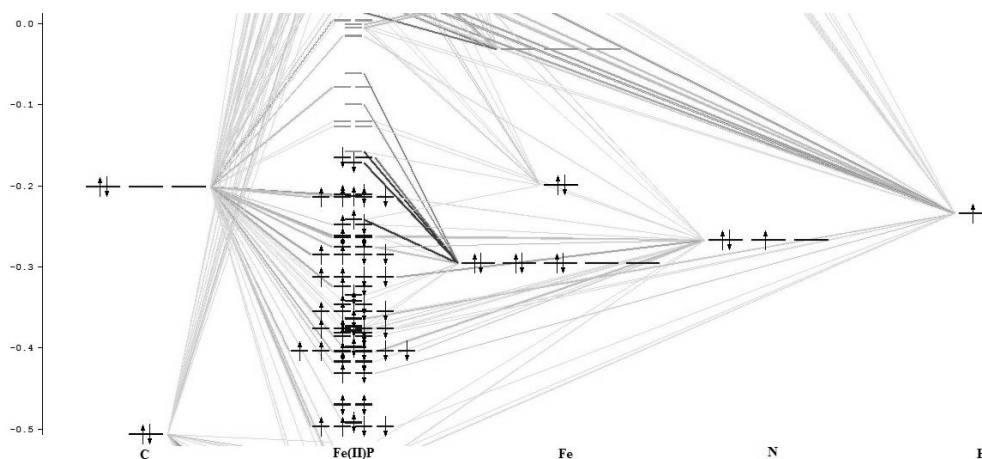


Рис. 1. Електронна конфігурація

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ ДЕФОРМОВАНИХ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ CuAl_2 ТА CuAl_2Mg ІЗ КОРОЗИВНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ

Похмурський В.І., Корній С.А., Копилець В.І.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів, kornii@ipm.lviv.ua

Механічні властивості матеріалів при дії на них різноманітних середовищ визначаються природою міжатомних та міжмолекулярних взаємодій. Тому для дослідження початкової стадії корозії та корозійно-механічного руйнування матеріалів використовують теоретичні підходи квантової хімії та її розрахункові методи [1, 2].

Моделювали вплив деформації на взаємодію із корозивним середовищем інтерметалідних сполук CuAl_2 та CuAl_2Mg , які містяться в сплаві дюралюмінію, що містить 4,5% Cu, 0,65% Mn та 0,65% Mg. Експериментальні дослідження [3] корозії інтерметалідних фаз показують, що включення інтерметалідів не є стійкими електродами мікрогальванічних елементів, а представляють собою складні електрохімічні системи, що мають власні катодні та анодні ділянки. Так, наприклад, інтерметалідні сполуки CuAl_2 , CuMg_2 , CuAl_2Mg та інші, які знаходяться в сплаві в контакт з магнієм та алюмінієм, і здавалося б, є катодними електродами, насправді такими рахуватися не можуть, оскільки самі руйнуються в процесі корозії сплаву. Крім цього, деформація інтерметалідів може теж суттєво впливати на їх корозійне розчинення. Така поведінка інтерметалідних сполук вимагає більш детального дослідження їх корозійної стійкості за наявності деформації, в тому числі із використанням сучасних модельних підходів.

Проводили розрахунки параметрів адсорбційної взаємодії молекул води та іонів хлору з поверхнями інтерметалідів в кластерному наближенні. Для квантово-хімічної оцінки взаємодії компонентів водного розчину з поверхнею інтерметаліду використовували напівемпіричний метод PM5 розрахункового пакету MORAC [4] комп'ютерної програми CAChe 6.1 [5] та метод функціоналу густини програми StoBe2006 [6].

Для моделювання деформації кластерів здійснювали симетричний розтяг кластера вздовж напрямку, перпендикулярного до напрямку адсорбції. Під час розрахунку міжатомні віддалі кластера в напрямку деформації, після зміни їх на задану величину, зберігали постійними. Міжатомні віддалі в інших напрямках, включаючи віддаль адсорбат – поверхня, оптимізували. Деформацію кластерів обмежували двома відсотками, оскільки більші деформації можуть викликати складніші, ніж адсорбція, явища (наприклад, дифузія адсорбційних частинок, перебудова поверхні металу, утворення поверхневих хімічних сполук). Для отриманої структури адсорбційної системи для кожного стану деформації кластера розраховували геометричні та енергетичні параметри адсорбції іонів хлору та молекул води.