

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ

А. Н. Порохнов, Ю. Н. Журавлев

COMPUTER SIMULATION OF STRUCTURAL FRAGMENTS OF COAL ORGANIC MASS

A. N. Porohnov, Yu. N. Zhuravlev

В рамках теории функционала электронной плотности в базисе локализованных орбиталей гибридным функционалом B3LYP и градиентным SLYP получены структуры-фрагменты органической массы угля. Для всех смоделированных соединений определен ряд важнейших характеристик – длин связей и углов. Рассчитаны ИК-спектры, значения полной энергии и параметры реакционной способности, позволяющие провести сравнение с экспериментальными данными.

Hybrid B3LYP and gradient SLYP functionals were used to reveal the structure of organic mass of coal within the density functional theory in the basis of local orbitals. For all modeled compounds a number of important characteristics was identified – the lengths of bonds and angles. The IR spectra, the values of total energy and reactivity parameters, allowing for comparison with experimental data were calculated.

Ключевые слова: полициклические соединения, уголь, компьютерное моделирование, молекулы, структура, ИК-спектры.

Keywords: polycyclic compounds, coal, computer simulation, molecule, structure, IR spectrum

Введение

Элементный состав органической массы углей (ОМУ), структура макромолекул и характер надмолекулярного структурирования определяют основные физико-химические свойства углей [2]. ОМУ представляет собой природный самоассоциированный полимер нерегулярного состава со сложным молекулярным строением. Его пространственная надмолекулярная структура включает аморфные (неупорядоченные) и кристаллические (сравнительно упорядоченные) участки, различающиеся плотностью упаковки, подвижностью фрагментов и их средним размером. К настоящему времени накоплено достаточно данных, указывающих на то, что молекулярное строение является фактором, который во многом определяет термохимические превращения углей, в частности при пиролизе, коксовании, газификации. Поэтому установление взаимосвязей между составом, строением и реакционной способностью углей есть центральная задача углекими, с решением которой связывается прогресс в создании новых эффективных процессов их глубокой переработки.

С точки зрения инструментального анализа, технология молекулярного моделирования на основе квантовой химии является мощным инструментом для выявления взаимосвязи между структурой и свойствами вещества и понимания механизмов взаимодействия в сложных физико-химических системах. Целью настоящего исследования является установление методами компьютерного моделирования закономерностей молекулярной организации в органической массе углей и влияния преобразования структуры на их физико-химические свойства.

К настоящему времени существует большое количество (~150) молекулярных моделей угля, обзор которых можно найти в [5; 6; 9]. В последнее время по мере достижения прогресса в области аналитических методов, программного обеспечения и возраста-

ния вычислительных мощностей, компьютерное моделирование позволило уточнить представления о структуре угля и перейти к 3D-формам. Компьютерный дизайн помог преодолеть некоторые из проблем в построении самих моделей углей и предсказаний их физико-химических свойств. В этой связи следует отметить работы по вычислениям не только структур ОМУ, но и их ИК-спектров [7], пиролиза [8]. Здесь равновесные структуры и инфракрасные спектры для четырех типичных молекулярных моделей угля были изучены методами теории функционала плотности. Сочетание теоретических расчетов с экспериментальными ИК-спектрами позволило предложить правдоподобное молекулярное строение для влажосодержащих углей. Предсказанные ИК-спектры разумно соответствуют экспериментально наблюдаемым.

В литературе рассматриваются самые разнообразные структурные модели ОМУ [2; 6; 9]. Для каждой из этих моделей приводятся некоторые характеристики, такие как массовое содержание элементов в структуре и различные структурные параметры. Самая простая среднестатистическая структурная единица органической массы угля имеет химическую формулу $C_{29}H_{28}O_2$ [2]. Для модели $C_{100}H_{79}O_7NS$, моделирующей органическую массу угля, в работе [9] приводят ряд важных параметров, характеризующих данную структуру и позволяющих проводить сравнение и с экспериментальными данными, и с другими соединениями, моделирующими ОМУ.

Метод расчета

Сегодня наиболее полные характеристики структуры угля получены с использованием рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса, широкого спектра классических химических и физико-химических методов. Сочетание ИК-спектроскопии и элементного анализ реализуются

чаще всего. Методы компьютерного моделирования используются для анализа структуры и физико-химических свойств макромолекул ОМУ и имеют существенные преимущества, которые заключаются даже не столько в экономических затратах, сколько в фундаментальном понимании характера взаимодействий различной природы (ковалентная связь, донорно-акцепторная, водородная, Ван-дер-ваальсовая и т. д.).

В работе используется теория функционала плотности (DFT) – один из наиболее универсальных методов в вычислительной физике и химии. Для определения оптимальной схемы расчета брался набор обменно-корреляционных и гибридных функционалов и трех разных базисов. Были использованы следующие обменно-корреляционные функционалы [4]: PBE96, PW91, SLYP, SVWN5, SVWN1RPA; а также гибри-

дные: B3LYP, B3PW91 и PBE0. Для всех функционалов использовался базисный набор TZV, который является наиболее точным. Для определения влияния базисного набора на точность и скорость расчетов для функционала B3LYP были проведены расчеты с использованием поочередно базисных наборов TZV, N311 и MINI. С использованием данных функционалов и базисных наборов рассчитывались простейшие структуры в программном пакете Firefly [3; 4], которые позволили определить оптимальную расчетную схему [3]. В указанном пакете имеются стандартные процедуры оптимизации геометрии, расчета полной энергии, энергии электронной подсистемы, частот колебаний, термодинамических потенциалов и функций.

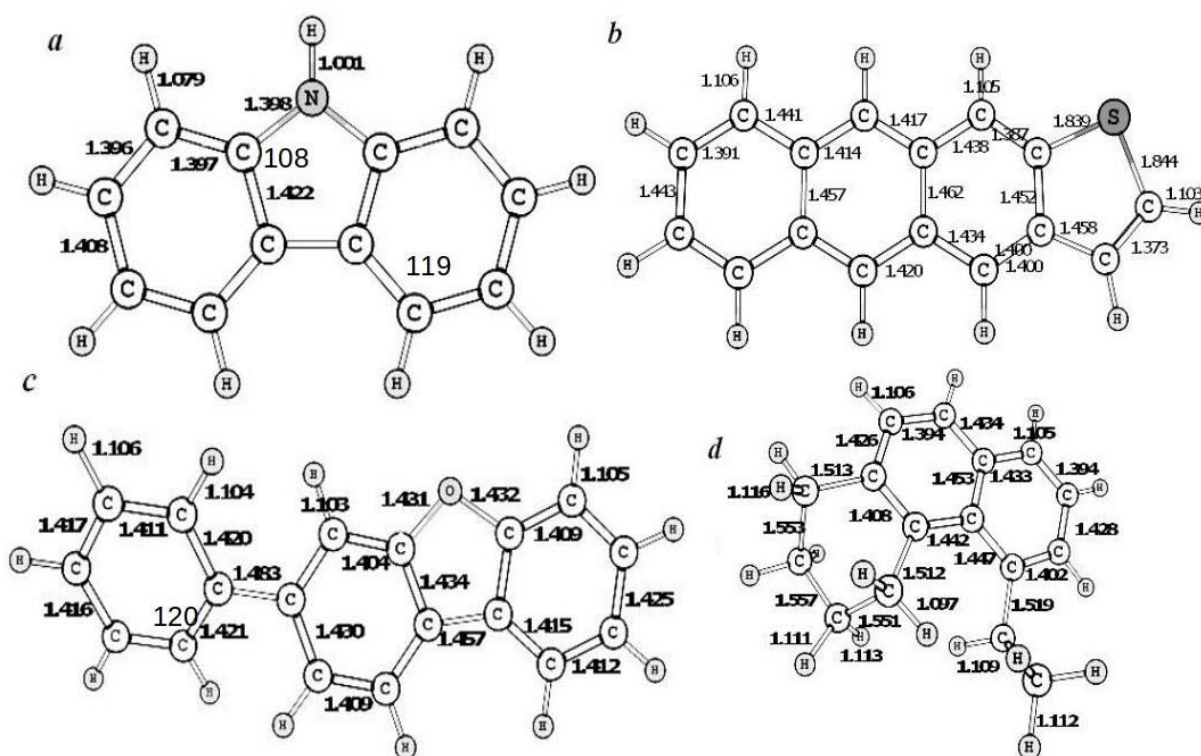


Рис. 1. Фрагменты ОМУ

Структуру углей рассматривают на молекулярном и надмолекулярном уровнях организации. Молекулярная структура – устойчивое образование, объединенное химическими связями, является носителем химических свойств угля. Надмолекулярная структура – пространственная форма, которую приобретают макромолекулы и их ассоциаты, объединенные физическими силами, отвечает за физические свойства углей.

Общая формула среднестатистической структурной единицы ОМУ $C_aH_bO_cN_dS_e$, где a, b, c, d, e соответственно числа атомов углерода, водорода, кислорода, азота и серы. Простейшая гипотетическая структура ОМУ SSE определяется формулой $C_{29}H_{28}O_2$ [2] и пред-

ставляет собой молекулу антрацена с присоединенными двумя метилами, этилом и гидроксильной группой. В процентном содержании это составляет: С – 86,4 %, Н – 7,2 %, О – 6,4 %. Более сложная макромолекула определяется структурной формулой $C_{100}H_{79}O_7NS$ [2] и для неё известны практически все важные характеристики. Ароматическая часть содержит молекулы $C_{12}H_9N$ (a), $C_{16}H_{10}S$ (b), $C_{18}H_{12}O$ (c) и $C_{16}H_{18}$ (d). Они, как правило, являются 2D-структурами, но сама макромолекула уже имеет 3D-размерность.

Результаты и их обсуждение

Для построения структуры $C_{100}H_{79}O_7NS$ [9] требуется в первую очередь провести моделирование всех структурных элементов, входящих в её состав. На рис. 1 приведены полученные структурные фрагменты $C_{12}H_9N$ (а), $C_{16}H_{10}S$ (б), $C_{18}H_{12}O$ (с) и $C_{16}H_{18}$ (д) с указанием характерных длин связей и некоторых углов. Для данных структур кроме геометрических параметров: длины связей, углы и междуатомные расстояния – были получены также энергетические и частотные характеристики.

У приведенных фрагментов отметим только ряд наиболее важных структурных параметров, которые дают представление о геометрии приведенных молекул и некоторое общее представление о геометрии органической массы угля. Прежде всего, необходимо отметить, что из приведённых структур-фрагментов а) и б) являются плоскими, а с) и д) будут объемными структурами. В молекуле $C_{18}H_{12}O$ одно бензольное кольцо лежит под углом 24° к плоскости, при этом можно отметить, что само б кольцо не деформируется и внутренние углы в нем составляют 120° . Молекула $C_{16}H_{18}$ приобретает объем за счет присоединенных метиловых групп, кроме того данная структура оказывается наиболее деформированной из полученных. В ней внутренний угол, характерный для бензольного кольца (120°), сохраняется только в центре, а в тех кольцах, к которым присоединяются метиловые группы, внутренние углы изменяются, в некоторых случаях это отклонение достигает 10° ($110^{\circ} - 116^{\circ}$). Следует также отметить, что в плоских структурах (а, б) также при присоединении серы и азота наблюдается деформация структур, о чем свидетельствует изменение внутренних углов в данных молекулах. При анализе геометрии данных молекул отмечаем две характерные угловые величины. Это угол C-N-C (а), равный 110° , и угол C-S-C, составляющий 89° . Таким образом, наибольшей деформации и изменениям подвергаются те бензольные кольца и их элементы, к которым идет непосредственное присоединение как отдельных атомов других химических элементов, так и разных групп атомов.

Методами компьютерного моделирования также были получены заряды атомов для всех приведенных структур-фрагментов. Необходимо отметить, что стандартным для бензольного кольца является положительный заряд для водорода около $+0,2 e$ (по Малликену) и отрицательный для углерода около $-0,2 e$ (e – заряд электрона). В молекуле $C_{16}H_{10}S$ (б) атом серы приобретает заряд $+0,1 e$, а ближайшие к нему углероды заряд $-0,1 e$. В молекуле $C_{12}H_9N$ (а) атом азота приобретает отрицательный заряд $-0,5$, а непосредственно присоединенные к нему атомы углерода приобретают слабый положительный заряд. В молекуле $C_{18}H_{12}O$ заряд атома кислорода оказался отрицательным $-0,3$, а у двух присоединенных к нему атомов углерода положительным $+0,1 e$.

Для всех полученных фрагментов определено значение полной энергии: $C_{16}H_{18} - 620.627$, $C_{12}H_9N - 517$,

521 , $C_{16}H_{10}S - 1013, 982$, $C_{18}H_{12}O - 768,449$ а. е. (1 а. е. равна $27,21$ эВ).

Одной из важных энергетических характеристик, которую также называют индексом реакционной способности, является расстояние между нижней незанятой (LUMO) и верхней заполненной (HOMO) молекулярными орбитальными. Данная характеристика была получена для каждого из фрагментов и оказалась равной $4,76$ эВ для $C_{12}H_9N$, $4,56$ эВ для $C_{16}H_{18}$, $3,20$ эВ для $C_{16}H_{10}S$ и $4,63$ эВ для $C_{18}H_{12}O$.

Следующим этапом моделирования стало построение ИК-спектров и их сравнение с известными экспериментальными спектрами углей [1] для разных марок угля. Рассмотрим полученные частоты и ИК-спектры для каждого фрагмента отдельно (рис. 2). Набор частот для молекулы $C_{12}H_9N$ обладает одной характерной особенностью, выделяющей его на фоне остальных полученных частотных спектров. Это частота 3737 см^{-1} , соответствующая колебаниям атомов связи N-H, обладающая высокой интенсивностью и лежащая в стороне от других частот. Также можно выделить группу частот, соответствующую колебаниям C-H связей в интервале от 3000 см^{-1} до 3500 см^{-1} .

Из рис. 2 следует, что данный фрагмент $C_{12}H_9N$ присутствует в той или иной степени во всех марках угля. Но следует отметить, что анализ производится только по данным одного ИК-спектра, а этого недостаточно для однозначного вывода о присутствии молекулы в структуре ОМУ, но это необходимое условие, при невыполнении которого можно утверждать об отсутствии фрагмента в структуре угля.

В структуре $C_{16}H_{18}$ наибольшей интенсивностью обладают частоты, соответствующие колебаниям связей C-H, которые лежат в интервале от 2800 см^{-1} до 3300 см^{-1} . Сравнивая ИК-спектр молекулы $C_{16}H_{18}$ со спектрами разных марок угля замечаем, что данная структура в той или иной степени может входить в разные марки угля.

Следующий анализируемый нами фрагмент – это $C_{16}H_{10}S$. В частотном наборе данной структуры выделяются частоты, лежащие в диапазоне от 3000 см^{-1} до 3300 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей C-H. Сравнение теоретически рассчитанного ИК-спектра со спектрами разных марок углей показывает, что присутствие данного фрагмента характерно не для всех марок угля: она нехарактерна, например, для слабоспекающегося и газового угля. Поэтому использовать данный фрагмент при моделировании ОМУ следует только в том случае, если строится модель или некой общей структуры ОМУ, или структура, целью которой является моделирование угля определенной марки.

В частотном спектре последнего анализируемого фрагмента $C_{18}H_{12}O$ выделяется набор частот в интервале от 3000 см^{-1} до 3300 см^{-1} , соответствующий колебаниям связей C-H. Видно, что данная структура может присутствовать во всех приведенных марках угля.

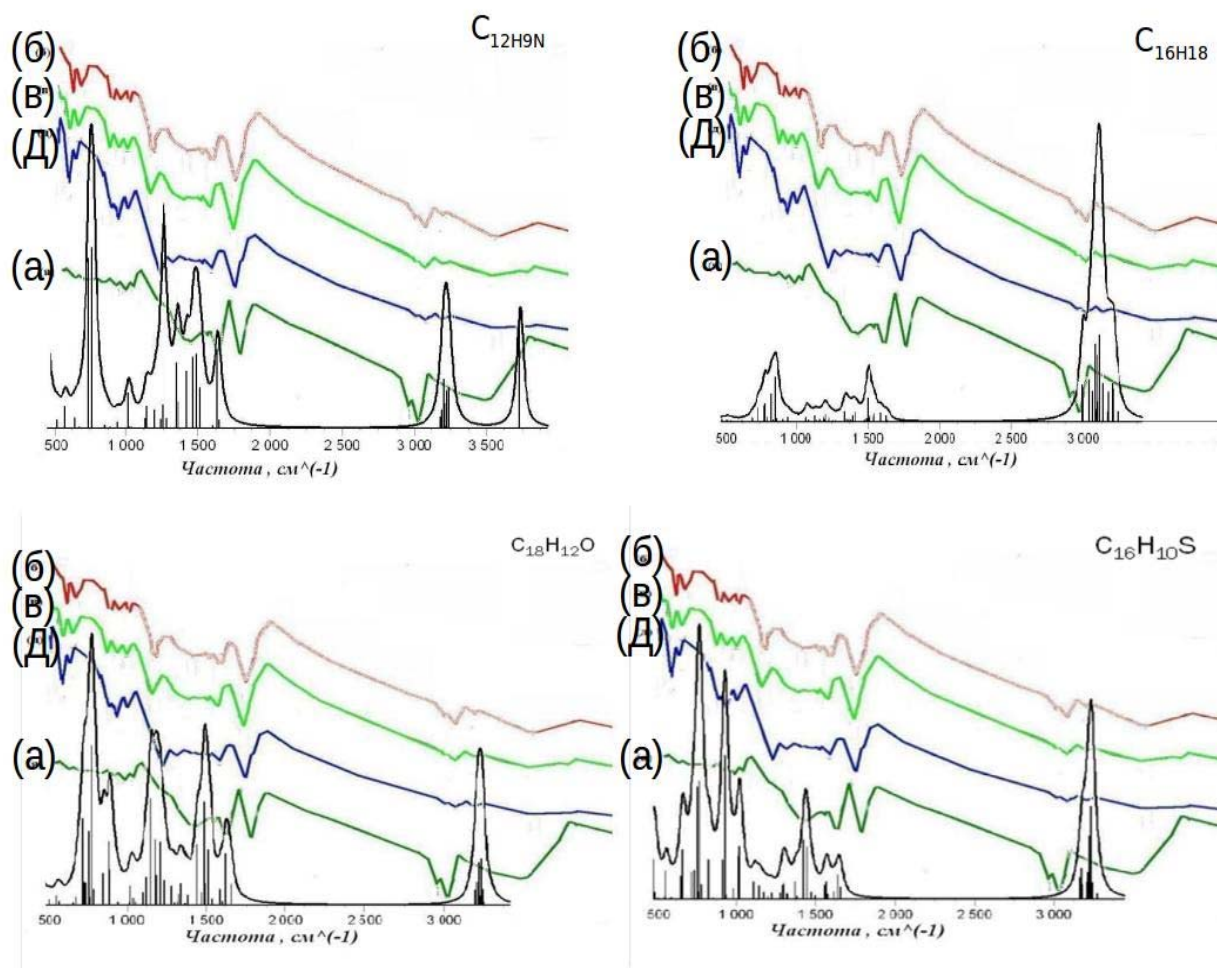


Рис. 2. Сравнение ИК-спектра молекул с экспериментальными спектрами: а) длиннопламенного угля, б) коксового угля, в) слабоспекающегося угля, д) газового угля [23]

Заключение

Получена оптимальная схема расчета для теоретических исследований полициклических соединений, включающая определение геометрия фрагментов органической массы угля и среднестатистической структурной единицы, ИК-спектры фрагментов. Установлено, что для определения геометрии молекулярных комплексов и частотных характеристик необходимо применять обменно-корреляционный функ-

ционал SLYP в комбинации с базисом TZV, для нахождения же энергетических характеристик, требуется использовать гибридный функционал B3LYP в комбинации с базисом TZV. Полученные фрагменты органической массы угля не противоречат данным экспериментальных ИК-спектров и могут использоваться для дальнейшего моделирования структуры ОМУ.

Литература и источники

1. Вертелецкая Н. Ю., Левченко Л. М., Шавинский Б. М. Физико-химическое исследование каменных углей // Вестник Кемеровского государственного университета. 2013. Т. 3. № 3. С. 61 – 65.
2. Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы угля. М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. 556 с.
3. Порохнов А. Н. Компьютерный дизайн структурных элементов органической массы угля (ОМУ) // Материалы XX Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-20). 2014. Т. 1. С. 419 – 420.
4. Alex A. Granovsky. Firefly version 7.1.G. Режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
5. Barsky V., Vlasov G., Rudnitsky A. Composition and structure of coal organic mass. Analytical review // Chemistry and Chemical technology. 2009. V. 3. №. 4. P. 315 – 319.
6. Gagarin S. G. Molecular Models of Coal’s Organic Matter and the Reflectance of the Materials: A Review // Coke and Chemistry. 2012. V. 55. № 11. P. 409 – 418.

7. Gagarin S. G., Gyulmaliev A. M. Simulation of the IR Spectra of the Organic Mass of Coal and Coal Products // *Coke and Chemistry*. 2007. V. 50. № 10. P. 275 – 284.
8. Guo J. J., Zhu C., He Q. Q., Wang X. H., Li F., Wu J. J., Liu J. T., Cao Z. X. Infrared Spectra and Pyrolysis of Selected Molecular Models of Coal: Insight from Density Functional Calculations // *Chinese J. Struct. Chem.* 2013. V. 6. P. 863 – 870.
9. Heredy L. A., Wender I. Model structure for a bituminous coal // *ACS Division of Fuel Chemistry Preprints* 1980. V. 25. P. 38 – 45.
10. Jonathan P. Mathews, Chaffee Alan L. The molecular representations of coal – A review // *Fuel*. 2012. V. 96. P. 1 – 14.

Информация об авторах:

Порохнов Андрей Николаевич – магистрант по направлению «Физика конденсированного состояния вещества» КемГУ, ведущий инженер кафедры общей физики, porohnov@gmail.com.

Andrey N. Porohnov – Master's Degree student at Kemerovo State University, leading engineer at the Department of General Physics, Kemerovo State University.

(Научный руководитель – **Ю. Н. Журавлев**).

Журавлев Юрий Николаевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой общей физики КемГУ, zhur@kemsu.ru.

Yuriy N. Zhuravlev – Doctor of Physics and Mathematics, Head of the Department of General Physics, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 21.10.2014 г.