

P18-2013-64

О. В. Артошина^{1,2}, М. Ю. Воробьева¹, Э. Б. Душанов²,
Х. Т. Холмуродов^{1,2,*}

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ФОРМАМИДА С СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА TiO₂

Направлено в «Журнал физической химии»

¹ Международный университет природы, общества и человека «Дубна»,
Дубна

² Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

* E-mail: mirzo@jinr.ru

Артошина О. В. и др.

P18-2013-64

Молекулярно-динамическое моделирование процессов взаимодействия формамида с синильной кислотой в присутствии катализатора TiO_2

Формамид в присутствии катализатора и воды при нагревании позволяет синтезировать нуклеиновые кислоты, нуклеозиды, нуклеотиды и другие важные для жизни органические соединения. Целью работы является изучение структурных и динамических (диффузионных) свойств растворов формамид–вода и формамид–синильная кислота в присутствии диоксида титана (с кристаллической решеткой анатаза) при нагревании.

В настоящей работе исследовано поведение двух растворов: формамид–вода и формамид–синильная кислота на поверхности анатаза — посредством молекулярно-динамического (МД) моделирования. Рассчитана энергия активации взаимодействия в температурном интервале от 250 до 400 К. Получены зависимости для коэффициентов диффузии и структурные функции радиального распределения атомов формамида, воды и синильной кислоты. Приведено сравнение рассчитанных значений энергий активации для систем формамид–вода и формамид–синильная кислота на поверхности анатаза. Представлен сравнительный анализ изученных систем и возможные корреляции данных МД-моделирования с молекулярными механизмами процессов, происходящих с вовлечением формамида на адсорбирующей поверхности диоксида титана.

Работа выполнена в Лаборатории радиационной биологии ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2013

Artoshina O. V. et al.

P18-2013-64

Molecular Dynamics Simulations of the Formamide Interaction Processes with Hydrocyanic Acid on a Catalytic Surface of TiO_2

In the presence of a catalyst and water under heating, formamide allows synthesis of nucleic acids, nucleosides, nucleotides and other organic compounds significant for life. The aim of this work is to study the structural and dynamic (diffusive) processes for water–formamide and hydrocyanic acid–formamide solutions in the presence of titanium dioxide (with an anatase lattice) under heating.

We have simulated and compared the behavior of two systems: water–formamide and hydrocyanic acid–formamide solutions on an anatase surface by the molecular dynamics (MD) method. The interaction activation energies for the temperature range of 250 to 400 K have been estimated. The diffusion coefficients and structural radial distribution functions for formamide, water and hydrocyanic acid on an anatase surface have been calculated. The calculated activation energies of the water–formamide anatase and hydrocyanic acid–formamide anatase systems are analyzed and compared. A comparative analysis of the systems under investigation is performed; a possible correlation between the obtained MD results and the molecular mechanism involving formamide's interaction on the adsorbing surface of titanium dioxide are discussed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Radiation Biology, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы возникновения и эволюции первых химических молекул, ответственных за синтез и формирование более сложных молекул (компонентов и фрагментов ДНК, РНК, белков), необходимых для функционирования жизни, занимают центральное место в современных биохимических и астробиологических исследованиях. Одной из таких первых молекул является молекула формамида (NH_2CHO), которая, будучи активированной на матрице различных поверхностей-материалов (таких как диоксид титана, диоксид циркония и т.п.), может синтезировать более сложные молекулы, представляющие потенциальный интерес с точки зрения биохимии и наук о жизни. Формамид в присутствии катализатора и воды при нагревании позволяет синтезировать нуклеиновые кислоты, нуклеозиды, нуклеотиды и другие важные органические соединения [1–7]. Компоненты нуклеиновых кислот, синтезируемых из формамида и их аналогов, обнаруживаемых в космической пыли, рассматриваются в качестве основных кандидатов для начальной стадии формирования биологических молекул, необходимых для функционирования жизни. Взаимодействие формамид–поверхность является одной из основных тем обсуждений на круглом столе «Астробиология: новые идеи и тенденции в исследованиях» конференций Италия–Россия в Дубне, организуемых в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ) в 2011–2013 гг.

Диоксид титана (TiO_2 , анатаз), диоксид циркония (ZrO_2) и другие минералы могут послужить в качестве матричных элементов для синтеза нуклеиновых кислот из формамида, сопровождаемого температурным и ультрафиолетовым воздействием. Экспериментальные данные по адсорбции формамида, полученные в условиях темновой адаптации при 300 К на поверхности (001) TiO_2 , указывают на некоторое количество непрореагировавшего формамида и воды в среде продуктов реакции (CO , H_2 , NH_3 , HCN). Таким образом, экспериментально установлено, что присутствие воды оказывает существенное влияние на взаимодействие формамида с поверхностью TiO_2 [1–9].

Растворимость, адсорбция, разложение и другие свойства формамида, проявляемые им на различных поверхностях, были исследованы ранее в работах [2–7] и интенсивно изучаются по настоящее время. Помимо вышеприведенных экспериментальных исследований, последние теоретические модельные изучения были сосредоточены на рассмотрении взаимодействий процесса

системы, где фигурировали всего лишь формамид–вода [8, 9]. Тем не менее практически не было никаких работ, изучающих поведение взаимодействия системы формамид–вода–поверхность. Впервые это было сделано методом молекулярной динамики в работе [1].

Формамид (ФМ) — амид муравьиной кислоты (рис. 1), бесцветная жидкость без запаха, гигроскопичен, смешивается с водой, низшими спиртами,

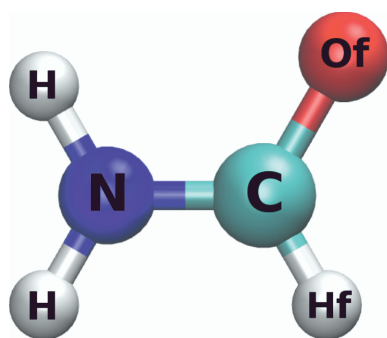


Рис. 1. Конфигурация молекулы ФМ

хлороформом, ацетоном, нерастворим в углеводородах. Разлагается при нагревании на синильную кислоту (HCN) и воду.

В качестве твердой поверхности рассматривается диоксид титана (TiO_2), поскольку он широко используется в качестве катализатора.

Целью данной работы является изучение взаимодействия ФМ с синильной кислотой (СК) на поверхности анатаза и расчет энергии активации методом молекулярно-динамического (МД) моделирования, которое проводилось в температурном диапазоне от 250 до 400 К.

Представлены зависимости диффузии молекул ФМ и СК на поверхности анатаза от температуры и функция радиального распределения. Важным моментом являлось сравнение значений энергии активации систем формамид–синильная кислота и формамид–вода на поверхности диоксида титана при одинаковом нагреве.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

По методу МД-моделирования исследовались динамические модели растворов формамид–синильная кислота (ФМ–СК) и формамид–вода (ФМ–В), взаимодействующие с поверхностью TiO_2 . Пространственные конфигурации смоделированных систем показаны на рис. 2.

Растворы ФМ–СК и ФМ–В содержат по 50 % молекул каждого типа, входящих в их состав. Плотность растворов $\rho_{\text{ФМ}} = 0,7421 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{HCN}} = 0,8481 \text{ г/см}^3$ соответственно. Общий объем каждой системы равен $V = 56,775 \cdot 52,990 \cdot 73,060 \text{ \AA}^3$. В обеих системах содержится: 1152 молекулы ФМ, 1152 молекулы В и столько же молекул СК. Основная фаза TiO_2 (анатаза) определена длинами векторов единичной ячейки решетки: $a_0 = b_0 = 3,785 \text{ \AA}$ и $c_0 = 9,514 \text{ \AA}$. Параметры решетки для поверхности TiO_2 выбраны из кристаллографической и кристаллохимической базы данных минералов и их структурных аналогов (WWW-MINCRYST) [10]. Адсорбирующая поверх-

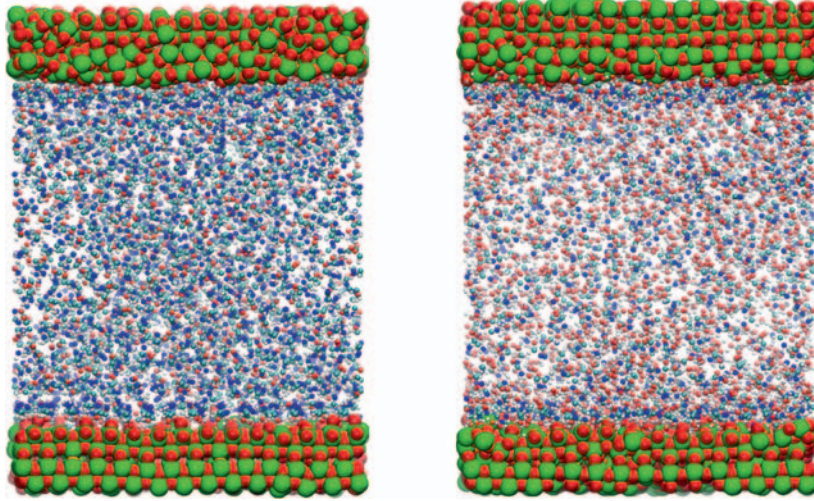


Рис. 2. Конфигурации растворов ФМ–В и ФМ–СК, релаксированных между двумя поверхностями TiO_2 (анатаз). Атомы Ti показаны большими шариками серого цвета, атомы O — немного меньшими черными шариками, атомы ФМ–В и ФМ–СК — маленькими шариками соответственно

ность TiO_2 состоит из 420 молекул, размещенных в двух слоях (1680 атомов титана и 3360 атомов кислорода).

Для моделирования межмолекулярных взаимодействий нами использован потенциал Леннарда–Джонса (ЛД), который обычно применяется для описания ван-дер-ваальсовских (ВДВ) взаимодействий в жидкостях. Электростатические и ЛД-потенциалы имеют вид

$$U = \sum_{ij} \left[4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right]. \quad (1)$$

Здесь σ_{ij} , ε_{ij} — параметры ВДВ-взаимодействий i - и j -атомов; r_{ij} — меж-атомные расстояния; q_i , q_j — частичные атомные заряды. Параметры потенциала ЛД, поперечных взаимодействий и заряды атомов для систем приведены в табл. 1. Параметры взаимодействия различных атомов определены с помощью правила смещения Лоренца–Бертло:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}.$$

Взаимодействия между молекулами жидкости описаны с помощью потенциала ЛД в комбинации с потенциалами гармонической, угловой и дигеральной (торсионной) связей. Для поверхностных атомов использованы

Таблица 1. Параметры потенциала ЛД, поперечных взаимодействий и частные заряды атомов для системы жидкость–поверхность

Формаид				Синильная кислота				Жидкость–поверхность		
Атом	ϵ , ккал/моль	σ , Å	q	Атом	ϵ , ккал/моль	σ , Å	q	$i-j$	ϵ , ккал/моль	σ , Å
N	0,20	3,29	-0,60	NC	0,20	3,29	-0,37	Ti-O	7,72	2,34
C	0,07	3,56	+0,42	CC	0,07	3,56	+0,19	Ti-C	7,26	4,13
Of	0,12	3,03	-0,51	HC	0,04	0,40	+0,18	Ti-N	0,70	4,13
Hf	0,02	2,35	+0,08	HW	0,04	0,40	+0,41	O-C	0,15	3,13
H	0,05	0,40	+0,35	OW	0,15	3,15	-0,82	O-N	0,09	3,29

потенциалы Букингема [11] и биквадратной гармонической связи. Силовое поле поверхности TiO₂ изложено Р. Кавазекармом и др. [12], а также Б. Гийо и др. [13]. Параметры потенциала для поверхности TiO₂ были разработаны М. Мацуи и М. Акаоги [11].

В качестве модели воды использована модель SPC с приближением жестких тел [14–16]. Угловые связи и длины молекулы воды не ограничены.

Исследование динамических, диффузионных и структурных свойств систем ФМ–СК/TiO₂ и ФМ–В/TiO₂ проводилось при помощи метода классического МД-моделирования, с использованием пакета многоцелевого назначения DL-POLY 2.20 [17]. Применен канонический ансамбль при температуре $T = 300$ К в сочетании с термостатом Нозе–Хувера, трехмерным суммированием по Эвальду и алгоритмом интегрирования уравнений движений по схеме Верле. Дальнедействующие электростатические силы вычислялись методом Эвальда с автоматическим оптимизационным параметром $f = 1,0 \cdot 10^{-4}$ и параметром сходимости $0,24375 \text{ \AA}^{-1}$. Временной шаг интегрирования динамических уравнений движений выбран равным 1 фс. Моделирование проводилось с применением периодических граничных условий по трем пространственным координатам.

Для молекул ФМ, СК и В параметры силового поля были выбраны из базы данных программного пакета DL-FIELD [18], которые, в свою очередь, получены с помощью пакета CHARMM [19].

Таблица 2. Потенциал Букингема и параметры силового поля для поверхности TiO₂

Потенциал Букингема: $A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - C_{ij}/r_{ij}^6$			
$i-j$	A_{ij} , ккал/моль	ρ , Å	C_{ij} , Å ⁶ · ккал/моль
Ti-Ti	717647,4	0,15	121,1
Ti-O	391049,1	0,19	290,3
O-O	271716,3	0,23	696,9

Таблица 3. Параметры потенциалов (гармонического и углового) и силового поля для молекул ФМ и СК

Гармонический потенциал: $K(r_{ij} - r_0)^2/2$			Угловой потенциал: $K(\theta_{ijk} - \theta_0)^2/2$		
Связь	$K, \text{Å}^6 \cdot \text{ккал/моль}$	$r_0, \text{Å}$	Группа	$K, \text{ккал/(моль} \cdot \text{рад}^2)$	$\theta_0, ^\circ$
1-2	960,0	1,00	2-1-3	46,0	120,0
1-4	860,0	1,36	2-1-4	100,0	120,0
4-6	1300,0	1,23	1-4-6	150,0	122,0
4-5	634,2	1,10	1-4-5	88,0	111,0
1-6	100,0	2,37	6-4-5	88,0	122,0
1-5	100,0	1,98	2-1-4	46,0	120,0
1-3	960,0	1,00	3-1-4	100,0	120,0

Таблица 4. Параметры потенциалов (ЛД и торсионного) и силового поля для молекул ФМ и СК

Потенциал ЛД: $4\varepsilon((\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6)$			Торсионный потенциал: $K[1 + \cos(m\varphi_{ijk} - \delta)]$			
Связь	$\varepsilon, \text{ккал/моль}$	$\sigma, \text{Å}$	Группа	$K, \text{ккал/моль}$	$\delta, ^\circ$	m
2-6	0,07	1,44	2-1-4-6	1,4	180	2,0
2-5	0,03	1,37	2-1-4-5	1,4	180	2,0
3-6	0,07	1,44	3-1-4-6	1,4	180	2,0
3-5	0,03	1,37	3-1-4-5	1,4	180	2,0

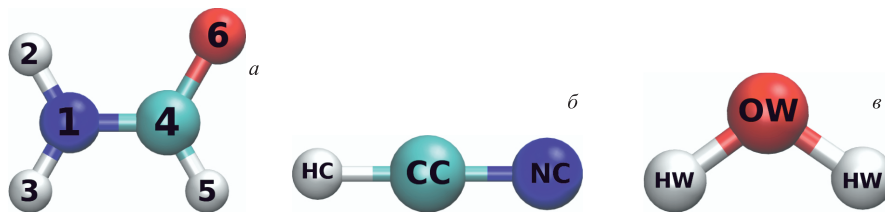


Рис. 3. Расположение атомов в молекуле ФМ (а) и конфигурация молекул СК (б), В (в)

Более подробно параметры потенциалов (химической, угловой и торсионной связей, заряды атомов и т.д.) для описания силового поля молекул ФМ, СК и В приведены в табл.2–4. Расположение атомов в молекуле ФМ и конфигурация молекул СК, В показаны на рис. 3.

Для биквадратного граничного потенциала $kr^2/2 + k'r^3/3 + k''r^4/4$ параметры силового поля для поверхности TiO_2 равны: $k = 0,4 \text{Å}^2 \cdot \text{ккал/моль}$, $k' = 0,0 \text{Å}^3 \cdot \text{ккал/моль}$, $k'' = 0,4 \text{Å}^4 \cdot \text{ккал/моль}$.

Применялся алгоритм параллельных расчетов Шейка в терминах стратегии повтора (репликации) данных при обмене между вычислительными единицами (процессорами) с ограничением жестких и других химических связей [17]. Расчеты по методу МД-моделирования реализованы в температурном интервале от 250 до 400 К с шагом 25 К.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

2.1. ФМ–СК/TiO₂. Процесс взаимодействия системы ФМ–СК (NH₂СНО–НСN) на поверхности катализатора TiO₂ характеризуется структурными и диффузионными свойствами. В качестве оценки структурных свойств нами производились вычисления функций радиального распределения (ФРР) атомов. Отметим, что ФРР указывает вероятность нахождения атома в окрестности (сфере) соседних или отдаленных атомов; она отражает, как атомы организуют себя около других атомов. Положение пиков на графиках ФРР дает информацию о степени интенсивности межатомных взаимодействий и о том, на каком расстоянии атомы могут быть упорядочены. По графикам зависимости коэффициента диффузии от температуры системы вычислена энергия активации. Кроме того, был проведен сравнительный анализ двух систем — ФМ–СК/TiO₂ и ФМ–В/TiO₂ — с целью показать, что замена В на СК оказывает влияние на структурные и динамические характеристики.

2.1.1. Упорядочивание в системе жидкость–жидкость. На рис.4,5 приведены графики ФРР, $g(r)$, для пар атомов Of–Of, NC–NC, Of–NC и NC–Nf, демонстрирующие особенности структурного расположения атомов в системе жидкость–жидкость (ФМ–В, ФМ–СК) на поверхности TiO₂. Хорошо

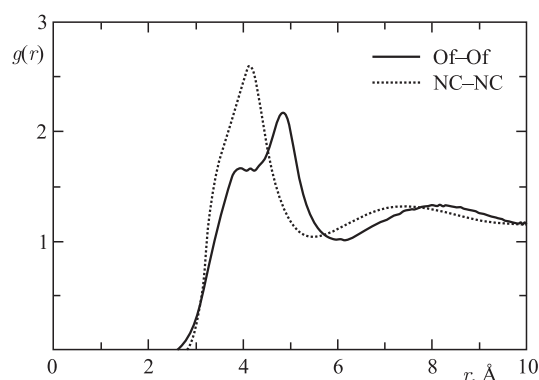


Рис. 4. ФРР для пар атомов Of–Of, NC–NC для взаимодействия смеси ФМ–СК с поверхностью диоксида титана

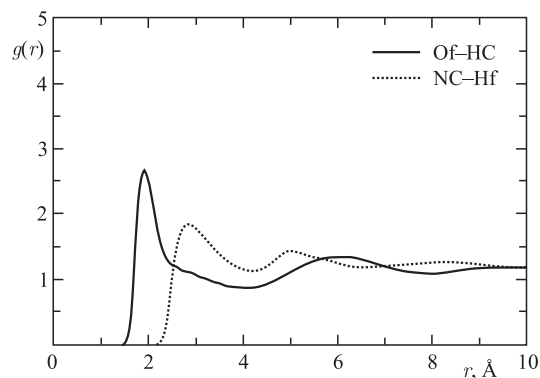


Рис. 5. ФРП для пар атомов Of–Hf, NC–Hf для взаимодействия смеси ФМ–СК с поверхностью диоксида титана

видно, что поведение ФРП для пар кислородных атомов ФМ (Of–Of) слабее, чем для азотных пар СК (NC–NC). Положение первых пиков $g(r)$ различается более чем на 1 Å; пик g [NC–NC] находится на расстоянии 4 Å от нулевой точки, что на 1,2 Å короче, чем пик g [Of–Of]. В то же время взаимодействие Of–Hf сильнее, чем NC–Hf. Амплитуда первого пика g [Of–Hf] находится на расстоянии 2 Å от нуля и в 1,5 раза выше, чем для пика g [NC–Hf], расположенного на расстоянии 3 Å.

2.1.2. Упорядочивание в системе поверхность–жидкость. На рис. 6, 7 приведены графики ФРП, $g(r)$, для атомных пар (Ti, O)–(Of, NC) и (Ti, O)–(Hf, NC), которые демонстрируют особенности структурного расположения атомов для фазы поверхность–жидкость (ФМ–В, ФМ–СК на поверхности

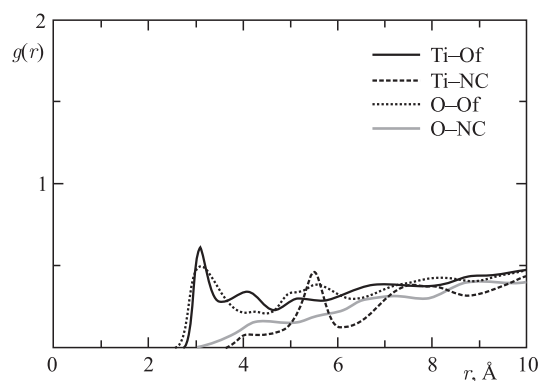


Рис. 6. ФРП для пар атомов Ti–Of, Ti–NC, O–Of, O–NC для взаимодействия смеси ФМ–СК с поверхностью диоксида титана

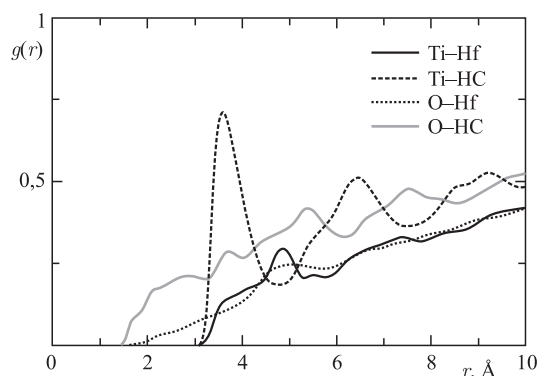


Рис. 7. ФРП для пар атомов Ti–Hf, Ti–HC, O–Hf, O–HC для взаимодействия смеси ФМ–СК с поверхностью диоксида титана

TiO₂). Четко выраженные максимумы амплитуд функций g [Ti–Of] и g [Ti–NC] находятся на расстоянии 3 Å от начала координат. Поведение функций g [O–Of] и g [O–NC] указывают на слабость связей этих атомных пар (рис. 6). Одним словом, атом Ti поверхности по сравнению с атомом O поверхности проявляет более сильное взаимодействие с тяжелыми атомами Of и NC раствора ФМ–СК. В случае взаимодействия атомов Ti и O поверхности с атомами Hf и HC раствора, как показывают функции g [Ti–Hf], g [Ti–HC], g [O–Hf] и g [O–HC] (рис. 7), связи O–Hf и O–HC сильнее, чем Ti–Hf и Ti–HC. Нетрудно также заметить (см. рис. 7), что атомная пара Ti–HC имеет сильное взаимодействие по сравнению с весьма слабым упорядочиванием пары Ti–Hf.

2.1.3. Расчет энергии активации. В широком интервале температур коэффициент диффузии представляет собой зависимость аррениусовского типа:

$$D = D_0 \exp(-E/RT). \quad (2)$$

Далее построены зависимости коэффициентов диффузии для атомов азота в СК и ФМ на поверхности анатаза в линейной и логарифмических шкалах $D(T)$ и $\ln D(T)$ (рис. 8 и 9 соответственно).

На основании уравнения Аррениуса (2) была рассчитана энергия активации диффузии молекул СК и ФМ на поверхности TiO₂. Значения энергий активации для молекул СК и ФМ равны 1,4 и 1,9 ккал/моль соответственно. Видно, что молекулы СК имеют высокую диффузионную подвижность — это существенно определяет динамику молекул ФМ на адсорбирующей поверхности TiO₂ и подвижность раствора ФМ–СК в целом. Отметим, что эти результаты хорошо коррелируют с данными ФРП, изложенными выше, по

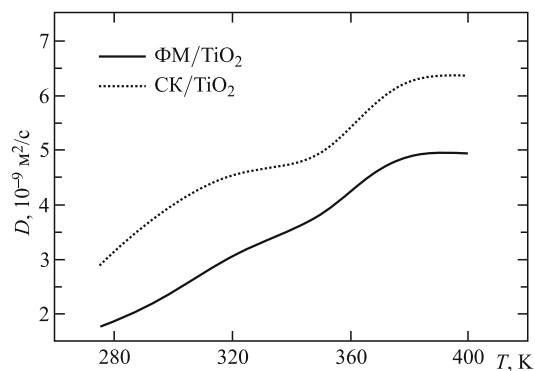


Рис. 8. Зависимость коэффициента диффузии СК и ФМ на поверхности диоксида титана от температуры

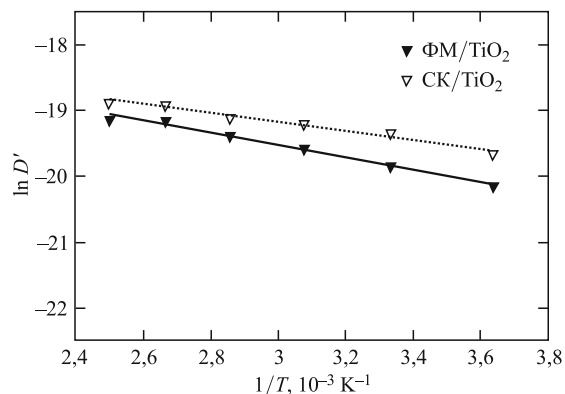


Рис. 9. Зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры для СК и ФМ на поверхности диоксида титана; $D' = D/(1 \text{ м}^2/\text{с})$ — нормированный коэффициент диффузии

структурной особенности в фазе жидкость–жидкость, слабости химических связей и межатомных взаимодействий между ФМ–СК.

2.2. ФМ–В. Здесь и далее через Hf, HW, Of и OW обозначим водородные и кислородные атомы ФМ и В соответственно.

2.2.1. Упорядочивание типа жидкость–жидкость. На рис. 10, 11 показаны особенности графиков ФРР системы ФМ–В для пар атомов Of–Of, OW–OW, Of–HW и OW–Hf водного раствора формамида на TiO₂. Хорошо видно, что поведение ФРР для пар кислородных атомов (OW–OW) В более упорядочено, чем для атомных пар Of–Of. Пик ФРР g [OW–OW] находится на расстоянии 2,7 Å от нулевой точки, что на 1,2 Å короче положения пика

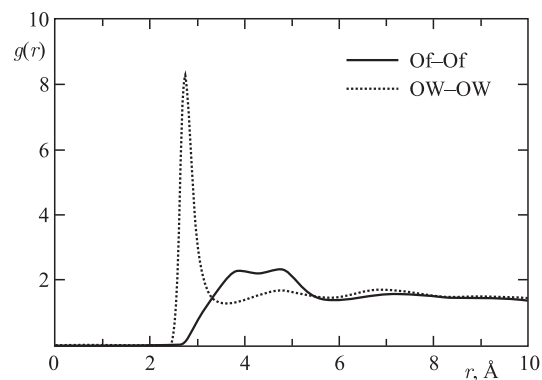


Рис. 10. ФРР для пар атомов Of-Of, OW-OW для взаимодействия смеси ФМ-В с поверхностью диоксида титана

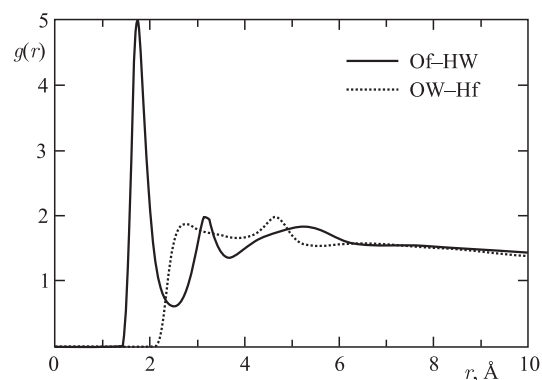


Рис. 11. ФРР для пар атомов Of-HW, OW-Hf для взаимодействия смеси ФМ-В с поверхностью диоксида титана

ФРР $g[\text{Of-Of}]$. В то же время взаимодействие Of-HW сильнее, чем OW-Hf. Амплитуда пика $g[\text{Of-HW}]$ ФРР находится на расстоянии 2 \AA от нуля и в два раза выше, чем для пика $g[\text{OW-Hf}]$, расположенного на расстоянии $2,8 \text{ \AA}$.

2.2.2. Упорядочивание типа поверхность-жидкость. На рис. 12, 13 представлены графики ФРР, $g(r)$, для атомных пар (Ti, O)-(Of, OW) и (Ti, O)-(Hf, HW) в водном растворе ФМ на TiO_2 . Из графиков видно, что взаимодействие поверхности с В выражено намного сильнее по сравнению с взаимодействием с ФМ. Максимумы пиков атомных взаимодействий с кислородом Ti-OW и O-OW примерно в 4 и в 2,5 раза больше соответственно для атом-

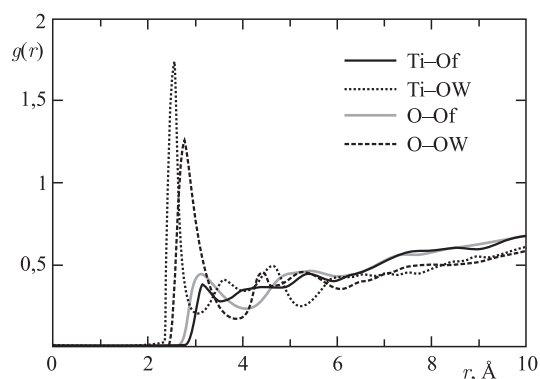


Рис. 12. ФРП для пар атомов Ti-Of, Ti-OW, O-Of, O-OW для взаимодействия смеси ФМ-В с поверхностью диоксида титана

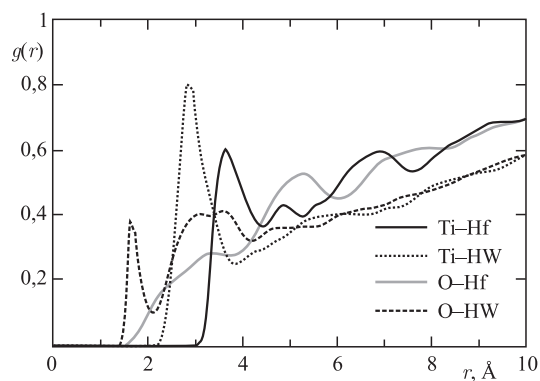


Рис. 13. ФРП для пар атомов Ti-Hf, Ti-HW, O-Hf, O-HW для взаимодействия смеси ФМ-В с поверхностью диоксида титана

ных пар Ti-Of и O-Of (рис. 12). При взаимодействиях атомов поверхности с атомом водорода сильнее взаимодействие у пар (Ti-Hf, HW) по сравнению с упорядочиванием (O-Hf, HW). Положение максимума пика Ti-Hf сдвинуто на 0,5 Å вправо по сравнению с пиком Ti-HW, и амплитуда его немного меньше.

2.2.3. Энергии активации диффузии. На рис. 14, 15 представлены зависимости коэффициентов диффузии для атомов кислорода в В и ФМ на поверхности анатаза в линейной и логарифмической шкалах ($D(T)$ и $\ln D(T)$ соответственно).

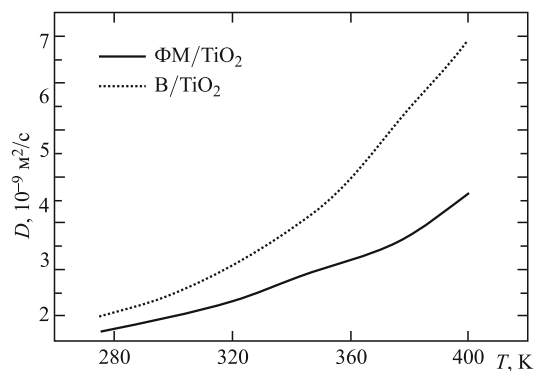


Рис. 14. Зависимость коэффициента диффузии молекул В и ФМ на поверхности диоксида титана от температуры

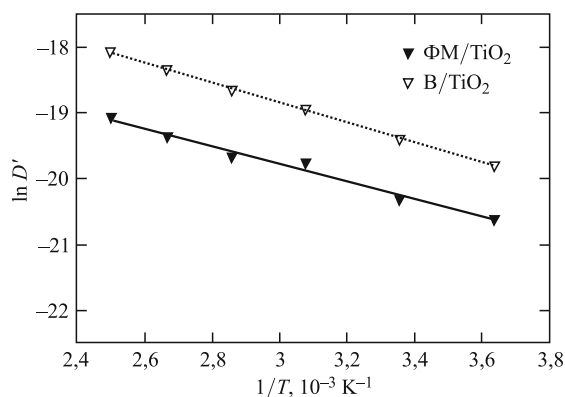


Рис. 15. Зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры молекул В и ФМ на поверхности диоксида титана

На основании уравнения Аррениуса (2) была рассчитана энергия активации диффузии молекул В и ФМ на поверхности TiO_2 . Значения энергий активации для молекул В и ФМ соответственно равны 3,0 и 2,7 ккал/моль.

Полученные значения энергий активации для системы ФМ–В/ TiO_2 представлены в табл. 5 в сравнении со значениями энергий активации для системы ФМ–СК/ TiO_2 . Энергия активации диффузии ФМ в водном растворе ФМ–В 2,7 ккал/моль, что значительно больше 1,9 ккал/моль — энергии активации для ФМ в растворе СК. Далее если сравнить $E_{\text{СК}} = 1,4$ ккал/моль и $E_{\text{В}} = 3,0$ ккал/моль, то увидим, что В при одних и тех же термодинамических условиях потребует вдвое больше энергии для активации диффу-

Таблица 5. Энергия активации для СК, ФМ и В на поверхности TiO₂

Молекула	HCN	H ₂ O	Формаид (в растворе HCN)	Формаид (в растворе H ₂ O)
<i>E_a</i> , ккал/моль	1,4	3,0	1,9	2,7

зионного процесса и подвижности атомов, чем СК. Данное обстоятельство говорит о том, что замена В на СК оказывает влияние на структурные и динамические характеристики растворов, взаимодействующих на TiO₂. Для молекул СК характерно более сильное взаимодействие с поверхностью TiO₂; мы имеем более высокую диффузионную способность в растворе ФМ–СК, чем в растворе ФМ–В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода компьютерной молекулярной динамики и многоцелевого программного пакета DL_POLY 2.20 в настоящей работе было смоделировано поведение ФМ на поверхности катализатора — диоксида титана в форме анатаза — в присутствии СК. Плотность распределения атомов на поверхности, структурные ФРП атомов, коэффициенты диффузии и энергии активации вычислены в широком диапазоне температур: от 250 до 400 К.

Энергия активации взаимодействия СК и ФМ с поверхностью TiO₂ составила 1,4 и 1,9 ккал/моль соответственно. Замена В на СК приводит соответственно к значениям энергии активации — 3,0 и 2,7 ккал/моль; т. е. потребуется примерно вдвое больше энергии для активации диффузионного процесса: в системе ФМ–В/TiO₂ мы наблюдаем меньшую подвижность ФМ и В, чем в системе ФМ–СК/TiO₂. Данный факт может быть объяснен следующим образом. Поскольку при нагревании ФМ распадается на СК и В, при повышенных температурах (как в данной работе) реакции взаимодействия идут до конца и по существу в системе остается поверхность диоксида титана и СК. Молекула HCN хорошо растворяется в анатазе даже при температуре 250 К, что и объясняется меньшим значением энергии активации, в отличие от случая для системы ФМ–В/TiO₂, где молекулы воды практически не взаимодействуют с поверхностью и для них значения энергии активации сравнительно высоки при повышенных температурах. Это подтверждается и более высокими значениями коэффициента диффузии для ФМ/TiO₂ в системе ФМ–СК/TiO₂ (рис. 7) по сравнению со значениями для ФМ/TiO₂ в системе ФМ–В/TiO₂ (рис. 13).

Как отмечено выше, именно в присутствии катализатора (диоксида титана и т. п.) молекула ФМ при ультрафиолетовом воздействии или темпера-

турном нагреве (даже в условиях темновой адаптации) способна синтезировать нуклеотиды, нуклеиновые кислоты и другие важные органические соединения [1–7]. Сравнительный анализ структурных и диффузионных свойств модельных систем ФМ–СК/TiO₂ и ФМ–В/TiO₂, проведенный в данной работе, фактически является первой попыткой к пониманию на атомном/молекулярном уровне механизмов взаимодействия ФМ с поверхностью TiO₂. Присутствие В рассматривается как стабилизирующий фактор в процессе взаимодействия ФМ–TiO₂. Некоторые теоретические, в том числе молекулярно-динамические, результаты по реакциям взаимодействия ФМ–В можно найти в работах [8, 9, 20, 21]. Экспериментальные и теоретические исследования при этом больше всего сфокусированы на процессе реакции ФМ–В. В то же время очень мало известно о механизмах реакции ФМ с поверхностью TiO₂; о системе ФМ–В/TiO₂ почти ничего не сообщено в специальной литературе. Данный факт говорит о том, что существует достаточно большой простор для изучения все еще неизведанных важных проблем в современной биохимии, астробиологии и космохимии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dushanov E., Kholmurodov Kh., Yasuoka K.* // *The Open Biochem. J.* 2013. V. 7. P. 33.
2. *Senanayake S. D., Idriss H.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2006. V. 103, No. 5. P. 1194.
3. *Saladino R. et al.* // *Curr. Org. Chem.* 2004. V. 8, No. 15. P. 1425.
4. *Kamineni V. K., Lvov Y. M., Dobbins T. A.* // *Langmuir.* 2007. V. 23, No. 14. P. 7423.
5. *Parmeter J. E., Schwalke U., Weinberg W. H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110, No. 1. P. 53.
6. *Muir J. M. R., Idriss H.* // *Surf. Sci.* 2009. V. 603, No. 19. P. 986.
7. *Saladino R. et al.* // *Chembiochem.* 2003. V. 4, No. 6. P. 514.
8. *Chalmet S., Ruiz-López M. F.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111, No. 3. P. 1117.
9. *Pomata M. H. H. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129 P. 244503; doi: 10.1063/1.3042275.
10. WWW-MINCRYST. Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and Their Structural Analogues. Available from <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>. 2012.
11. *Matsui M., Akaogi M.* // *Mol. Sim.* 1991. V. 6, Nos. 4–6. P. 239.
12. *Kavathekar R. S. et al.* // *Mol. Phys.* 2011. V. 109, No. 13. P. 1649.
13. *Guillot B., Sator N.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71, No. 5. P. 1249.
14. *Berendsen H. J. C., Grigera J. R., Straatsma T. P.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 6269.
15. *Robinson G. W. et al.* // *World Sci. Series in Contemporary Chem. Phys.* 1996. V. 9. P. 528.

16. *Kusalik P. G., Svishchev I. M.* // *Science*. 1994. V. 265. P. 1219.
17. *Forester T. R., Smith W.* // *J. Mol. Graph.* 1996. V. 14, No. 3. P. 136.
18. *Yong C. W.* // *CSE Frontiers*. STFC's Computational Science and Engineering Department (CSED). Science and Technology Facilities Council, STFC Daresbury Laboratory. 2010. No. 2010. P. 38.
19. *Brooks B. R. et al.* // *J. Comp. Chem.* 2009. V. 30, No. 10. P. 1545.
20. *Easteal A. J., Woolf L. A.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89, No. 7. P. 1066.
21. *Das K. P., Ceglie A., Lindman B.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91, No. 11. P. 2939.

Получено 26 июня 2013 г.

Редактор *А. И. Петровская*

Подписано в печать 23.10.2013.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,12. Уч.-изд. л. 1,32. Тираж 225 экз. Заказ № 58093.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/