© 2009 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 71.15.Mb, 73.22.-f, 78.30.Jw, 78.40.Me, 78.30.Na, 78.40.Ri, 81.05.Tp

Равновесная конфигурация и электронная структура изомеров молекулы C₃₂H₈

А. П. Попов, И. В. Бажин*

Педагогический институт ФГОУ ВПО «ЮФУ», Ростов-на-Дону, Россия ^{*}Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

В рамках двух методов, — функционала электронной плотности и полуэмпирического метода РМЗ, — для различных изомеров молекулы $C_{32}H_8$ рассчитаны геометрические параметры равновесной конфигурации, полная энергия и теплота образования, а также спектры поглощения в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах.

У рамках двох метод, — функціоналу електронної густини й напівемпіричної методи РМЗ, — для різних ізомерів молекулі $C_{32}H_8$ розраховано геометричні параметри рівноважної конфіґурації, повну енергію й теплоту утворення, а також спектри вбирання в інфрачервоному та ультрафіолетовому діяпазонах.

Within the scope of the electron density functional theory and PM3 semiempirical method, geometrical parameters of equilibrium configuration, total energy, heat of formation, and absorption spectra in infrared and ultraviolet ranges are calculated for various isomers of $C_{32}H_8$ molecule.

Ключевые слова: фуллерены, гидрофуллерены, квантово-химические расчеты, ИК-спектры, УФ-спектры.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

На конференции ICHMS'2005 наше внимание привлек доклад [1], в котором сообщалось о новых наноструктурах, синтезированных при помощи модификации электрохимического метода. В составе углеродных волокон были обнаружены молекулярные ионы с массами 720 и 1157, что согласуется с брутто-формулами фуллеренов



Рис. 1. Молекула $C_{32}H_8$ с симметрией: $a = C_{2v}$, $\delta = D_{4h}/C_{2h}$.

 C_{60} и C_{70} . В масс-спектрах бензольного раствора продуктов реакции были обнаружены ионы полициклических углеводородов, причем среди них преобладает соединение с молекулярной массой 392 и брутто-формулой $C_{32}H_8$.

Авторы [1] предложили собственную модель молекулы $C_{32}H_8$ в виде напряженной структуры, в средней части которой пояс из четырех шестичленных циклов образует деформированную цилиндрическую трубку (рис. 1, *a*). Структура в целом обладает симметрией C_{2v} .

Очевидно, однако, что химическая формула соединения допускает существование большого числа изомеров, и, на наш взгляд, делать заранее какие-либо однозначные выводы о структуре соединения нельзя.

2. МЕТОД РАСЧЕТА И РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Расчеты, выполненные в рамках метода функционала электронной плотности DPT [2–4] и полуэмпирического метода PM3 [5–8], показали, что даже структура в виде короткой открытой (4,0) нанотрубки, к краям которой присоединены атомы водорода (рис. 1, δ), обладает более низкой полной энергией, чем структура [1]. Следует отметить, что в процессе поиска оптимальной геометрии начальная симметрия структуры D_{4h} понижается до C_{2h} за счет сплющивания нанотрубки.

Последующие расчеты показали, что среди изомеров молекулы $C_{32}H_8$ самой низкой полной энергией обладают гидрофуллерены, которые получаются присоединением атомов водорода к изомерам малого фуллерена C_{32} , обладающих симметрией D_3 и D_{3h} (рис. 2).

В левой части таблицы приведены результаты расчета полной энергии, средней энергии химической связи (в пересчете на один атом) и потенциала ионизации изомеров молекулы $C_{32}H_8$, полученные методом функционала электронной плотности DFT (пакет DMol3). В правой части таблицы приведены значения полной энергии, теплоты образования и потенциала ионизации, вычисленные в рамках метода PM3 (обновленная версия пакета Mopac).



Рис. 2. Молекулы гидрофуллеренов С $_{32}$ H $_8$ с симметрией: $a - D_3$, $\delta - D_{3h}$.

TA	ΥБ.	И	ЦΑ.
----	-----	---	-----

	DFT		PM3			
	${E}_{ m tot}$, э ${ m B}$	$\Delta E_{\rm bind}$, $\Im {f B}$	IP, əB	${E}_{ m tot}$, э ${ m B}$	ΔH , ккал/моль	IP, əB
D_3	-1213,263	285,32	$5,\!44$	-3894,676	564,50	8,10
D_{3h}	-1213,278	285,74	6,48	-3893,557	603,87	7,77
D_4/C_{2h}	-1213,033	279,08	$5,\!64$	-3885,911	766,62	8,12
C_{2v}	-1213,003	278, 26	5,37	-3888,593	704,77	8,25



Рис. 3. ИК-спектры поглощения изо-Рис. 4. УФ-спектры поглощения изомеров молекулы $C_{32}H_8$. меров молекулы $C_{32}H_8$.

Чтобы иметь возможность прямого сравнения с экспериментом, были рассчитаны спектры поглощения всех изомеров в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах (рис. 3, 4). Положения линий поглощения в спектрах и их интенсивности позволяют идентифицировать каждый из изомеров молекулы $C_{32}H_8$.

Слабая устойчивость изомера с симметрией C_{2v} проявляется в большой амплитуде колебаний концевых СН-связей. Другим, более косвенным подтверждением неустойчивости структуры этого изомера может служить также медленная сходимость итерационного процесса при поиске равновесной конфигурации и расчете согласованной электронной структуры молекулы.

3. ВЫВОДЫ

Результаты компьютерного моделирования позволяют сделать вполне обоснованный вывод о том, что соединение $C_{32}H_8$, синтезированное электрохимическим методом авторами [1], является, скорее всего, гидрофуллереном на основе малого фуллерена C_{32} с симметрией D_{3h} .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. М. Огенко, Л. С. Лысюк, С. В. Волков, А. П. Шпак, *Тезисы 9-й меж*дународной конференции ICHMS'2005 (Киев: АНЕU: 2005).
- 2. B. Delley, J. Chem. Phys., 92: 508 (1990).
- 3. B. Delley, J. Chem. Phys., 94: 7245 (1991).
- 4. B. Delley, J. Chem. Phys., 113: 7756 (2000).
- 5. M. J. S. Dewar, and W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., 99: 4899 (1977).
- 6. J. J. P. Stewart, J. Comput. Chem., 10: 209 (1989).
- 7. J. J. P. Stewart, J. Comput. Chem., 10: 221 (1989).
- 8. T. Clark, A. Breindl, and G. Rauhut, J. Mol. Model., 1: 22 (1995).