

Масалимов А.С., Туктыбаева А.Е.,
Рахимжанова А.С, Пернебай М.А.,
Абилканова Ф.Ж., Никольский С.Н.
(Карагандинский университет имени академика
Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан)

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Квантово-химическая лицензионная программа «Gaussian-2016» (USA) позволяет производить ab-initio расчеты углеродных нанокластеров в ограниченном Хартри-Фоковском приближении ROHF [1,2]. В таблице 1 приведены, полученные нами указанным методом с использованием орбитального базиса 3-21G, величины адиабатических потенциалов ионизации (ПИ-а) и сродства к электрону (СЭ) известных фуллеренов и нанотрубок и для сравнения представлены рассчитанные параметры некоторых органических электроноакцепторов.

Таблица 1 – Величины адиабатических потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул, рассчитанные в ограниченном Хартри-Фоковском приближении (ROHF) с применением базиса 3-21G

№ п/п	Окислитель	ПИ-а, эВ	СЭ, эВ
1	Бензол	-8,254161536	-3,249330496
2	Нафталин	-7,253821204	-2,023429896
3	Антрацен	-6,487721768	-1,14589732
4	Фенантрен	-7,057785956	-1,806631892
5	Пирен	-6,62380898	-1,282447136
6	Бензпирен	-6,25780758	-0,881777648
7	Коронен	-6,716220932	-1,292597212
8	Фуллерен-60	-7,859888342	0,938329439
9	Фуллерен-70	-7,760024491	1,136029877
10	Нанотрубка-3,3	-5,666987800	0,619088390
11	Нанотрубка-5,5	-5,031628930	1,277326110

Из указанных расчетных данных таблицы 1 видно, что если процесс одноэлектронной ионизации органических молекул и углеродных нанокластеров является эндотермическим, то присоединение электрона к фуллеренам и нанотрубкам с внешними диаметрами 3,3 и 5,5 нанометров, происходит экзотермически. Другими словами, углеродные нанокластеры являются более

сильными окислителями, чем даже бензапирен, известный своей агрессивной канцерогенностью.

На рисунке 1 представлена геометрия внутрисферного комплекса фуллерена C_{60} с атомом калия.

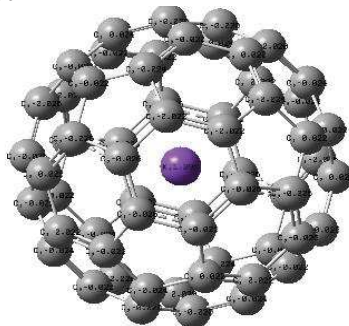


Рисунок 1 – Электронное строение эндоэдрального фуллерита калия, полученное ab-initio ROHF-методом в базисе 3-21G

Таблица 2 – Маллиkenовские заряды катионов в эндоэдральных солях фуллерена, рассчитанные методом ROHF в базисе 3-21G [3]:

№ п/п	Атом	Конфигурация	Заряд
1	Водород	$1s^1$	+0.001053
2	Литий	$2s^1$	+1.297390
3	Углерод	$2s^2 2p^2$	+ 0.006965
4	Калий	$4s^1$	+1.395000
5	Кальций	$4s^2$	+2.246211
6	Алюминий	$3s^2 3p^1$	+1.279493
7	Цинк	$3d^{10} 4s^2$	+1.215991

В таблице 2 представлены полученные нами компьютерными расчетами данные, которые показывают степени поляризации металлических катионов в неорганических солях фуллерена.

Следует отметить, что правильные симметрично сферические соли с фуллереном были зарегистрированы квантово-химически только для данного нанокластера с атомами калия, алюминия и цинка. С атомами лития и кальция были получены несколько асимметричные соли, в которых металлические атомы не попали в геометрический центр фуллерена и несколько сместились от него.

На примере атома калия показано, что в экзоэдральных комплексах калия с фуллереном C_{60} атом металла поляризуется в меньшей степени, чем в эндоэдральной структуре, а сближение атома кальция с π -электронной шестиугольной гранью нанокластера на реакционное расстояние затрудняется специфической геометрией ВЗМО образующегося комплекса.

Таблица 3 – Величины атомных зарядов Q_M и расстояний R в экзоэдральных комплексах C_{60} с металлами

№ п/п	Атомы	Величины Q_M в эндоэдральных C_{60}	Величины Q_M в экзоэдральных C_{60}	$R, \text{Å}$
1	Калий	1,395000	0.919912	2,99402
2	Кальций	2,246211	-0,006276	5,97646

Указанные факты позволяют заключить, что приведенные углеродные нанокластеры, являясь сильными окислителями, уподобляются льюисовским кислотам. С этой точки представлялось интересным исследование влияния сферического и цилиндрического электростатических полей фуллерена и нанотрубок на устойчивость линейного димера воды-комплекса за счет ординарной водородной связи: $XH + Y = XH \cdots Y$. Квантово-химические *ab-initio* ROHF 3-21G расчеты показали, что в молекулярном линейном КВС длина водородного мостика равна $R_{OH \cdots O} = 2,797242 \text{ Å}$. В то же время суммарный заряд на кислой компоненте ЛКВС составляет величину $q_{XH} = 0.053$, тогда как этот параметр для основной компоненты ЛКВС равен $q_Y = 0.053$.

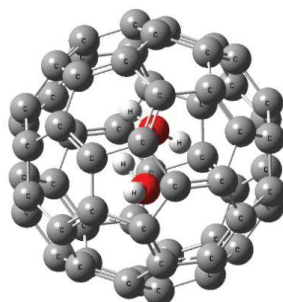


Рисунок 2 – Строение внутрисферного комплекса C_{60} с линейным димером воды, рассчитанное *ab-initio* методом ROHF 3-21G

Графический драйвер программы «GaussViewer-6» показывает, что оптимизация геометрии эндоэдрального нанокластера с димером воды приводит к разрыву водородной связи в линейном КВС путем скручивания мономеров в параллельных плоскостях, но в противоположном направлении (см. рис.2).

Аналогичные расчеты с углеродным нанокластером C_{70} иллюстрируют, что димер воды не распадается, но происходит изгиб водородного мостика в молекулярном КВС внутри фуллеренового эллипсоида (см. рис.3).

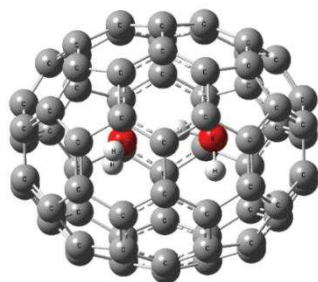


Рисунок 3 – Расчетная геометрия эндоэдрального фуллерена C_{70} с линейным димером воды

Неэмпирические расчеты поведения димера воды внутри углеродных нанотрубок показали, что в НТ-3,3 водородный мостик в молекулярном КВС увеличивается до $R_{\text{OHO}} = 3,102140 \text{ \AA}$. Этот факт свидетельствует о диссоциации димера на мономеры (см. рис.4).

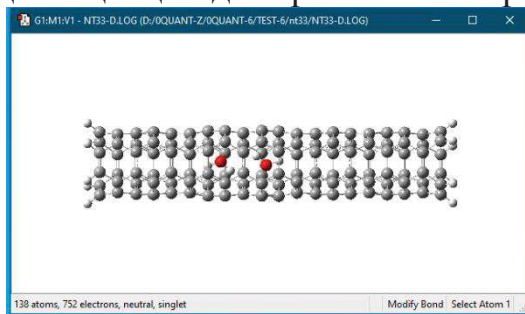


Рисунок 4 – Структура линейного димера молекул воды, расположенной по центру цилиндрической оси нанокластера НТ-3,3

Аналогичные расчеты в эндоэдрическом комплексе углеродной нанотрубки НТ-5,5 с димером воды указывают на то, что длина водородного мостика в такой системе даже уменьшается до величины $R_{\text{OHO}} = 2,767242 \text{ \AA}$. Следует отметить тот факт, что атомы углеродных нанокластеров могут образовывать дополнительные связи с гостевыми атомами и молекулами. Этот вопрос представляет отдельный интерес для изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Foresman J.B., Frish A.E., Exploring chemistry with Electronic Structure Methods, Third Edition, Gaussian, Inc., Wallingford, CT USA, 2015, p.263.
2. Попов А.М., Вычислительные нанотехнологии, Кнорус, Москва, 2014, с.122.
3. Суздалев И.П., Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов, Москва, Комкнига, 2006, с.282.