

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

Равновесная конфигурация и электронная структура изомеров молекулы $C_{32}H_8$

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 конфігурації, 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 semi-empirical 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

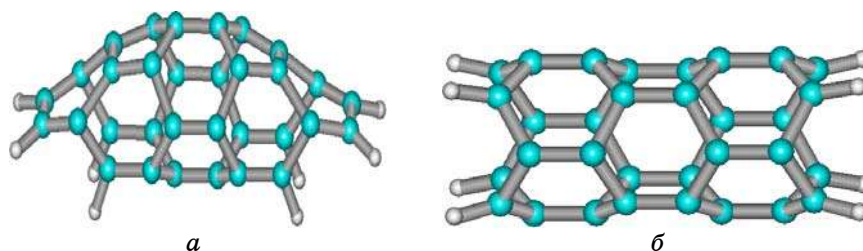


Рис. 1. Молекула $C_{32}H_8$ с симметрией: *a* — C_{2v} , *б* — D_{4h}/C_{2h} .

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 DFT [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, *б*), 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 Морас).

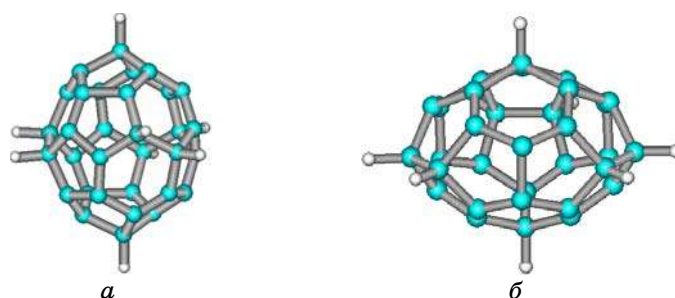


Рис. 2. Молекулы гидрофуллеренов $C_{32}H_8$ с симметрией: *a* — D_3 , *б* — D_{3h} .

ТАБЛИЦА.

	DFT			PM3		
	E_{tot} , эВ	ΔE_{bind} , эВ	IP, эВ	E_{tot} , эВ	ΔH , ккал/моль	IP, эВ
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

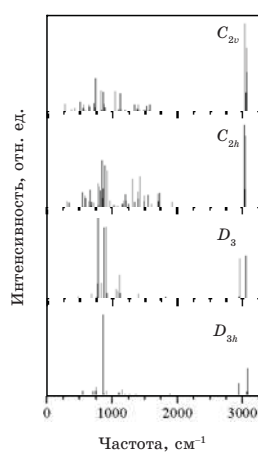


Рис. 3. ИК-спектры поглощения изомеров молекулы $C_{32}H_8$.

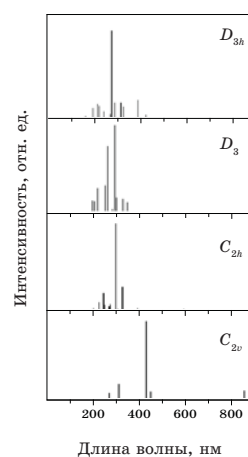


Рис. 4. УФ-спектры поглощения изомеров молекулы $C_{32}H_8$.

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. Огенько, Л. С. Лысюк, С. В. Волков, А. П. Шпак, *Тезисы 9-й международной конференции ICHMS'2005* (Киев: АНУ: 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).