РАЗДЕЛ II. ХИМИЯ

Бочкор С.А., Кузнецов В.В.

Теоретическая оценка относительной стабильности конформеров дигермана

Уфимский государственный нефтяной технический университет
Уфимский государственный авиационный технический университет
(Россия, Уфа)

doi:10.18411/lj-31-03-2018-04

idsp: 000001:lj-31-03-2018-04

Аннотация

В рамках расчетных приближений HF, DFT-метода PBE [базисы 3 ζ , 6-311++G (d,p), cc-pVDZ, pVDZ, 6-311++G(3df, 3dp)], а также метода MP2 RI-MP2/ λ 2 показано, что поверхность потенциальной энергии молекулы дигермана, Ge₂H₆, содержит минимум, соответствующий конформеру шахматной формы и переходное состояние, отвечающее заслоненной конформации. Получена оценка барьера вращения вокруг связи Ge-Ge.

Ключевые слова: дигерман, конформер, компьютерное моделирование.

Abstract

Using approximations HF, DFT-method PBE [basis sets 3 ζ , 6-311++G (dp), cc-pVDZ, pVDZ, 6-311++G(3df, 3dp)] and MP2 method RI-MP2/ λ 2 it has been shown that the potential energy surface of digermane molecule, Ge₂H₆, contains minimum, corresponds to the staggered conformer and transition state – eclipsed form. The estimation of the rotation barrier around Ge-Ge bond was obtained.

Keywords: digermane, conformer, computer simulation.

Известно, что дигерман, Ge₂H₆, применяется для получения моно- либо поликристаллических тонких пленок на подложках кремния [1] с помощью процедуры эпитаксии (ориентированный рост одного монокристалла на поверхности другого) в ходе производства полупроводниковых устройств. Являясь аналогом этана, молекула дигермана отличается более значимой длиной центральной связи. Впервые установленная в рамках метода дифракции электронов в работе [2], она составляет 2.40 Å (согласно уточненным данным 2.404±0.003 Å [3]). Отчасти вследствие этого значение барьера вращения вокруг связи Ge-Ge меньше, чем у этана (1.2 ккал/моль [4]). В этой связи целью настоящей работы является конформационный анализ молекулы дигермана с помощью метода HF (пакет HyperChem [5]), а также DFT расчетного приближения PBE (программный комплекс ПРИРОДА [6]), базисы 3 ζ , 6-311++G (d,p), cc-pVDZ, pVDZ, 6-311++G(3df, 3dp), – и метода RI-MP2/ λ 2.

Установлено, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекулы дигермана содержит минимум, отвечающий шахматной форме (А), и переходное состояние, соответствующее заслоненной конформации (В) (рис. 1).

Рис. 1. Стационарные точки на ППЭ молекулы дигермана

Графическая зависимость энергии молекулы дигермана от величины торсионного угла H-Ge-Ge-H представлена на рисунке 2, а термодинамические параметры, описывающие активационный барьер вращения вокруг связи Ge-Ge, – в таблице.

Согласно полученным результатам, различие в энергии между шахматной и заслоненной формами ($\Delta G_{298}^\ddagger$) в рамках всех использованных расчетных приближений составляет 1.1 – 1.5 ккал/моль, что хорошо согласуется с данными экспериментальных исследований (1.2 ккал/моль [7]). Следует также отметить ожидаемое понижение рассматриваемой величины по сравнению с молекулой этана, для которого в рамках метода PBE/3 ζ $\Delta G_{298}^\ddagger$ составляет 2.5 ккал/моль [8].

Рис. 2. Зависимость относительной энергии свободной молекулы дигермана от величины торсионного угла HGeGeH (метод PBE/3 ζ , 0 K, относительная энергия шахматной формы принята за нуль)

Относительные энергии молекулярных форм дигермана*

Метод расчета	$\Delta E_0^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta H_{298}^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^\ddagger$ ккал/моль	$-\Delta S_{298}^\ddagger$ кал/моль К
HF/pVDZ	0.7	0.06	1.5	3.3
PBE/3 ζ	0.5	0	1.1	3.7
PBE/6-311++G(d,p)	0.5	0.03	1.1	3.7
PBE/6-311++G(3df, 3dp)	0.6	0.1	1.2	3.8
PBE/cc-pVDZ	0.5	0.05	1.1	3.5
RI-MP2/ λ 2	0.7	0.2	1.2	3.4

*) Относительно формы А

Следует также упомянуть об отрицательных значениях энтропийной составляющей ($\Delta S_{298}^\ddagger$), которые указывают на повышенную чувствительность переходного состояния к пространственным требованиям.

1. Hart J., Hazbun R., Eldridge D., Hickey R., Fernando N., Adam T., Zollner S., Kolodzey J. Tetrasilane and digermane for the ultra-high vacuum chemical vapor deposition of SiGe alloys // Thin Solid Film. 2016. V. 604. P. 23-27.
2. Pauling L., Laubengayer A.W., Hoard J.L. The electron diffraction study of digermane and trigermane // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. N 7. P. 1605-1607.

3. Molecular structure by diffraction methods / Ed. by Sim G.A. and Sutton L.E. The Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, 1973. P. 125.
4. Quijano-Quiñones R.F., Quesadas-Rojas M., Cuevas G., Mena-Rejón G.J. The rotational barrier in ethane: a molecular orbital study // *Molecules*. 2012. V. 17. N 4. P. 4661-4671.
5. HyperChem 8.0. <http://www.hyper.com>.
6. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russian Chemical Bulletin*. 2005. V. 54. № 3. P. 820-826.
7. Dows D.A., Hexter R.M. Infrared spectra of gaseous and solid digermane // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24. N 5. P. 1029-1033.
8. Кузнецов В.В. Конформационные свойства этана и его аналогов в нанотрубках // *Росс. хим. журн.* 2017. Т. 61. № 1. С. 37-47.

Максимов Ф.Ф.¹, Захарова С.С.², Павлов Н.М.¹, Максимова Т.П.¹

Исследование химического состава Челябинского метеорита

¹*Средняя общеобразовательная школа
(Россия, Горный улус, с.Бердигестях)*

²*Северо-восточный государственный университет им. М.К. Аммосова
(Россия, Якутск)*

doi:10.18411/lj-31-03-2018-05

idsp: 000001:lj-31-03-2018-05

Аннотация

В статье дается описание внешнего вида и внутренней структуры осколка метеорита; его минеральный и элементный состав. Проведена классификация метеорита по его элементному составу. Изучение химического состава метеоритов подтверждает материальное единство вселенной, и именно то, что метеориты, и наша Земля, и вообще все небесные тела солнечной системы состоят из одних и тех же химических элементов. Это говорит об их общем происхождении, об их генетической связи.

Ключевые слова: метеорит, минеральный состав метеорита, атомно-эмиссионный спектрометр

Abstract

The article describes the appearance and internal structure of the meteorite fragment; its mineral and elemental composition. Classification of the meteorite by its elemental composition is carried out. The study of the chemical composition of meteorites confirms the material unity of the universe, and precisely that meteorites, and our Earth, and in general all the celestial bodies of the solar system consist of the same chemical elements. This indicates their common origin, their genetic connection.

Key words: meteorite, mineral composition of meteorite, atomic emission spectrometer

В Челябинске 15 февраля 2013 года в 9:20 по местному времени было отмечено вхождение в атмосферу метеорита на огромной скорости, который взорвался на высоте около 20 километров над городом, в результате чего были обнаружены в окрестностях города его осколки различных размеров. Вес самого крупного фрагмента Челябинского метеорита составил 503,3 кг. Данное небесное тело оказалось самым крупным из тех, что падали на Землю после Тунгусского метеорита (1908 г). По числу пострадавших (1613 человек) падение этого метеороида не имеет аналогов в мировой истории.

Метеориты непрерывно падают на Землю. По подсчетам ученых, ежегодно падает по крайней мере тысяча метеоритов. Однако только ничтожная часть их, всего лишь 4-5 метеоритов в течение года, бывает найдена после падения. Большинство метеоритов падает в моря и в океаны, в полярные страны и пустыни, в горные и лесистые районы, и вообще вдали от населенных мест. Разрушаясь под влиянием атмосферного воздействия,