РАЗДЕЛ III. ХИМИЯ

Бочкор С.А., Кузнецов В.В.

Влияние силового поля фуллерена на структурные и электронные характеристики двойной углерод-углеродной связимолекулы-гостя

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

doi:10.18411/spc-16-01-2018-04

idsp: 000001:spc-16-01-2018-04

Аннотация

В рамках расчетного DFTприближения PBE/3 ζ на примере эндокомплекса тетрафторэтена с фуллереном C₅₂, показано, что силовое поле нанобъекта заметно меняет электронные и структурные характеристики молекулы-гостя, в частности, повышает порядок двойной углерод-углеродной связи и сокращает ее длину.

Ключевые слова: тетрафторэтен, фуллерен, порядок связи, компьютерное моделирование.

Abstract

In the frame of computational approximation PBE/3 ζ using endocomplex of tetrafluoroethene with fullerene C₅₂ as an example it has been shown that the force field of nanoobjectappreciably changes the electronic and structural parameters of guest molecule in particular increases the order of double carbon-carbon bond and cuts its length.

Keywords: tetrafluoroethene, fullerene, bond order, computer simulation.

Известно, что силовое поле фуллеренов оказывает заметное влияние на структурные и конформационные характеристики инкапсулированных молекул. В частности, компьютерное моделирование конформационной предпочтительности этана в полости фуллерена C₆₀ выявило заметное возрастание барьера внутреннего вращения, а также сокращение длин всех связей в молекуле [1]. В этом отношении представляет значительный интерес исследование влияния фуллеренов на гостевые молекулы с кратными связями. Целью настоящей работы является изучение влияния фуллерена C₅₂ на структурные изменения инкапсулированной молекулы тетрафторэтена с помощью DFTрасчетного приближения PBE/3 ζ (программный комплекс ПРИРОДА [2]).

В ходе оптимизации геометрии эндокомплекса C₂F₄@C₅₂ произошло изменение первоначальной ориентации гостевой молекулы (рис. 1).

Рис. 1. Изменение ориентации гостевой молекулы C₂F₄ при расчете.

Плоскость молекулы тетрафторэтена развернулась на 900 (правая структура); именно данное положение отвечает минимуму энергии системы.

Полученные результаты свидетельствуют о заметных различиях в структурных и энергетических характеристиках молекул свободного (рис. 2) и заключенного в полость фуллерена (рис. 3) тетрафторэтена.

Рис. 2. Параметры свободной молекулы C_2F_4

Рис. 3. Параметры молекулы C_2F_4 в эндокомплексе

Нетрудно видеть, что инкапсулированная молекула тетрафторэтена характеризуется заметным сокращением длин связей, а также увеличением порядка двойной связи по Малликену. Заметно возрастают и значения частичных зарядов на атомах углерода. В результате гостевая молекула C_2F_4 приобретает общий положительный заряд (0.36), хотя в целом система $C_2F_4@C_{52}$ остается электрически нейтральной. Данное явление наблюдается для всех ранее исследованных эндокомплексов малых молекул с фуллеренами [1] и нанотрубками [3], свидетельствуя о заметном переносе заряда с гостевой молекулы на остов наноструктуры.

Помимо этого, гостевая молекула теряет планарную структуру: атомы углерода приобретают пирамидальную конфигурацию (рис. 1), что наглядно отражается на значении торсионного угла FCCF (19.70), в отличие от свободной молекулы, где он равен нулю.

Таким образом, молекула тетрафторэтена в модельном фуллерене подвергается существенной структурной перестройке из-за воздействия силового поля нанобъекта. Это явление дополняет ранее выявленные примеры воздействия нанотрубок на инкапсулированные молекулы с одинарными [3] и кратными связями [4]; оно свидетельствует о том, что процессы, происходящие с инкапсулированными

молекулами, подобны воздействию специфического растворителя с необычными свойствами. Систематическое изучение данных явлений может привести к разработке теоретических основ создания новых материалов с практически полезными свойствами.

1. Кузнецов В.В. Теоретическая оценка конформационной предпочтительности молекулы этана в фуллерене C₆₀ // Журнал общей химии – 2013. Т.83. № 6. С.1033-1034.
2. 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.
3. Кузнецов В.В. Конформационные свойства этана и его аналогов в нано-трубках // Российский химический журнал. 2017. Т. 61. № 1. С.37-47.
4. Бочкор С.А., Кузнецов В.В. Действие силового поля нанотрубок на молекулы с кратными связями: структура тетрафторэтена в нанотрубке (4,4) // Научный вестник. 2017. № 2(12). С. 72-78.

Бочкор С.А., Кузнецов В.В.

**Катионы в фуллеренах малого диаметра: примеры передачи заряда в
эндокомплексе**

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

doi:10.18411/spc-16-01-2018-05

idsp: 000001:spc-16-01-2018-05

Аннотация

В рамках расчетного DFT-приближения PBE/3 ζ на примерах протона и ионов некоторых металлов в фуллеренах малого диаметра исследована степень передачи заряда на инкапсулированную частицу со стороны оболочки наносистемы.

Ключевые слова: фуллерен, инкапсулированный ион, компьютерное моделирование, передача заряда.

Abstract

In the frame of computational DFT approximation PBE/3 ζ using encapsulated proton and ions of some metals in small fullerenes as an example it has been investigated the degree of charge transfer from the wall of nano object to the encapsulated particle.

Keywords: fullerene, encapsulated ion, computer simulation, charge transfer.

Заметный интерес к физико-химическим процессам, происходящим с соединениями внутри фуллеренов и нанотрубок обусловлен активным влиянием последних на строение, электронное состояние и реакционную способность инкапсулированных молекул [1]. В частности, компьютерное моделирование строения нейтральных молекул, химически не связанных с оболочкой наносистемы, показало, что такой субстрат приобретает электрический заряд за счет передачи последнего с оболочки фуллерена либо нанотрубки [2]. Очевидно, в случае инкапсулированной заряженной частицы этот процесс будет проявляться более отчетливо: так заряд оксониевого иона H₃O⁺ в полости фуллерена C₂₀ возрастает почти в семь раз (6.7 элементарного заряда) по сравнению с изолированным ионом [3]. В этой связи целью настоящей работы является изучение влияния природы иона и фуллерена на степень передачи заряда с оболочки наносистемы на инкапсулированную частицу. В качестве объектов исследования были выбраны эндокомплексы однозарядных ионов H⁺, Li⁺ и Na⁺ с фуллеренами C₂₀, Si₇C₁₃ и Si₂₀, а в качестве расчетного приближения – PBE/3 ζ (программный комплекс ПРИРОДА [4]).