

УДК 46.26+546.214+539.196.3

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{70} С ДВУМЯ ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ АТОМАМИ/МОЛЕКУЛАМИ

© Н. Д. Морозкин¹, А. А. Тухбатуллина^{2*}, Д. Ш. Сабиров²¹Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.²Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

Тел./факс: +7 (347) 284 27 50.

*Email: kalieva.alina@rambler.ru

Методом теории функционала плотности РВЕ/3 ζ исследована средняя поляризуемость полученных недавно эндоэдральных комплексов фуллерена C_{70} с двумя молекулами/атомами-гостями – $(H_2)_2@C_{70}$, $(H_2O)_2@C_{70}$, $(HF, H_2O)@C_{70}$ и $(N, H_2)@C_{70}$. Для всех комплексов характерна депрессия поляризуемости, величина которой мало зависит от взаимного расположения инкапсулированных частиц. Депрессия поляризуемости отражает возможности экранирования молекул/атомов-гостей фуллереновым каркасом от внешнего электрического поля. Полученные значения депрессии могут быть использованы для оценки величины экранирования.

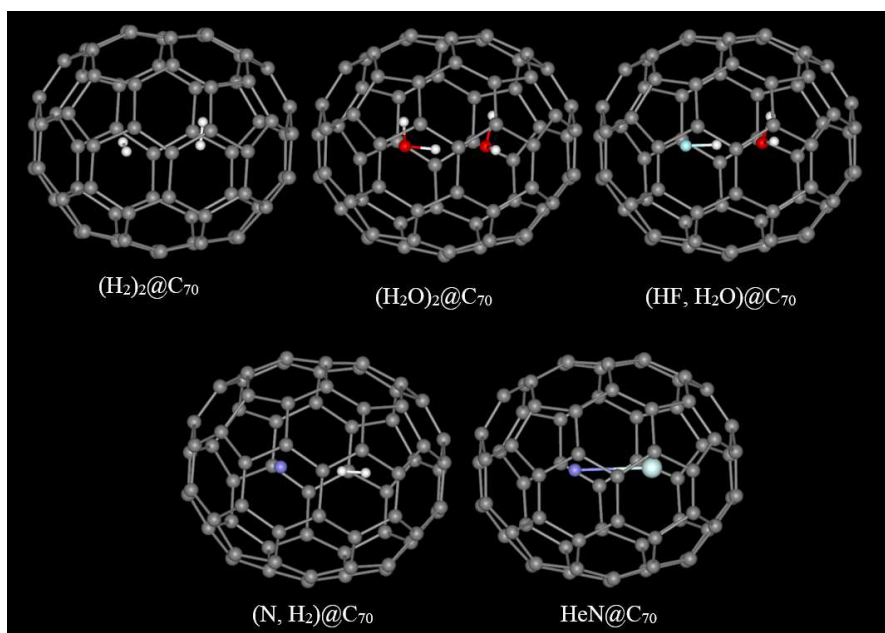
Ключевые слова: эндофуллерены, поляризуемость, аддитивность, методы теории функционала плотности.

Эндофуллерены – это класс производных фуллеренов, представляющих собой полые молекулы с внедренными в них атомами или группами атомов. Наиболее известными представителями этого класса являются металлофуллерены и фуллерены с инкапсулированными атомами благородных газов. Для инкапсулирования более объемных соединений используется современный метод молекулярной хирургии [1–2], заключающийся в создании химическими способами отверстия необходимого размера в каркасе фуллерена, заполнении полости атомами/молекулами и восстановлении целостности клетки. Использование метода молекулярной хирургии позволило синтезировать эндоэдральные комплексы фуллерена C_{70} с двумя молекулами внутри $(H_2)_2@C_{70}$ [3], $(H_2O)_2@C_{70}$ [4], $(HF, H_2O)@C_{70}$ [5] и $(N, H_2)@C_{70}$ [6]. Поскольку в большинстве случаев экспериментальное исследование эндофуллеренов ограничивается установлением

структуры молекул (в силу меньшей доступности по сравнению с исходными фуллеренами), для изучения их физико-химических свойств (например, поляризуемости) часто используются квантово-химические методы.

Согласно ранним теоретическим исследованиям [7–14], эндофуллерены характеризуются депрессией поляризуемости, заключающейся в отрицательном отклонении рассчитанных значений средней поляризуемости α_{PBE} от значений α_{add} , полученных по аддитивной схеме.

В настоящей работе методом РВЕ/3 ζ [15–16] теории функционала плотности теоретически исследована средняя поляризуемость эндоэдральных комплексов $(H_2)_2@C_{70}$, $(H_2O)_2@C_{70}$, $(HF, H_2O)@C_{70}$, $(N, H_2)@C_{70}$, $HeN@C_{70}$ (рис. 1). Метод РВЕ/3 ζ хорошо зарекомендовал себя при описании поляризуемости фуллеренов C_{60} , C_{70} и малых молекул [17].

Рис. 1. Эндоэдральные комплексы C_{70} , изученные в работе.

Элементы α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} диагонализированного тензора поляризуемости, полученные в приближении конечного поля, использовались для расчета средней поляризуемости молекул:

$$\alpha_{PBE} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$$

Далее поляризуемость исследуемых комплексов рассматривалась в рамках аддитивной схемы

$$\alpha_{add} = \alpha_{клетки} + \alpha_{гостей}$$

где $\alpha_{клетки} = \alpha_{C_{70}}$ (средняя поляризуемость исходного фуллера). Второе слагаемое может быть представлено как сумма значений средней поляризуемости изолированных молекул-гостей

$$\alpha_{гостей,1} = \sum_i \alpha_i$$

либо

$$\alpha_{гостей} = \alpha_{инкапс.комплекса}$$

Для вычисления $\alpha_{инкапс.комплекса}$ из оптимизированной структуры эндофуллера убирали клетку C_{70} и проводили расчет поляризуемости, получая значение $\alpha_{гостей,2}$. В результате дополнительной оптимизации этой структуры с последующим расчетом поляризуемости выводилось значение $\alpha_{гостей,3}$. Соответствующие значения депрессии поляризуемости вычисляли как

$$\Delta\alpha_1 = \alpha_{PBE} - \alpha(C_{70}) - \alpha_{гостей,1}$$

$$\Delta\alpha_2 = \alpha_{PBE} - \alpha(C_{70}) - \alpha_{гостей,2}$$

$$\Delta\alpha_3 = \alpha_{PBE} - \alpha(C_{70}) - \alpha_{гостей,3}$$

Таблица 1

Квантовохимически рассчитанные значения средней поляризуемости эндофуллеренов и анализ их аддитивности

| Молекула | $\alpha_{PBE}, \text{\AA}^3$ | $\alpha_{гостей,1}, \text{\AA}^3$ | $\alpha_{гостей,2}, \text{\AA}^3$ | $\alpha_{гостей,3}, \text{\AA}^3$ | $\Delta\alpha_1, \text{\AA}^3$ | $\Delta\alpha_2, \text{\AA}^3$ | $\Delta\alpha_3, \text{\AA}^3$ |
|---------------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $(H_2)_2@C_{70}$ | 102.71 | 0.85 | 0.90 | 0.93 | -0.84 | -0.89* | -0.92 |
| $(H_2O)_2@C_{70}$ | 102.95 | 2.15 | 2.41 | 2.34 | -1.90 | -2.15* | -2.08 |
| $(HF, H_2O)@C_{70}$ | 102.87 | 1.65 | 1.83 | 1.82 | -1.47 | -1.65 | -1.64 |
| $HeN@C_{70}$ | 102.74 | 0.84 | 0.87 | 0.84 | -0.79 | -0.82 | -0.79 |

* Гесснаны структур содержат мнимые частоты.

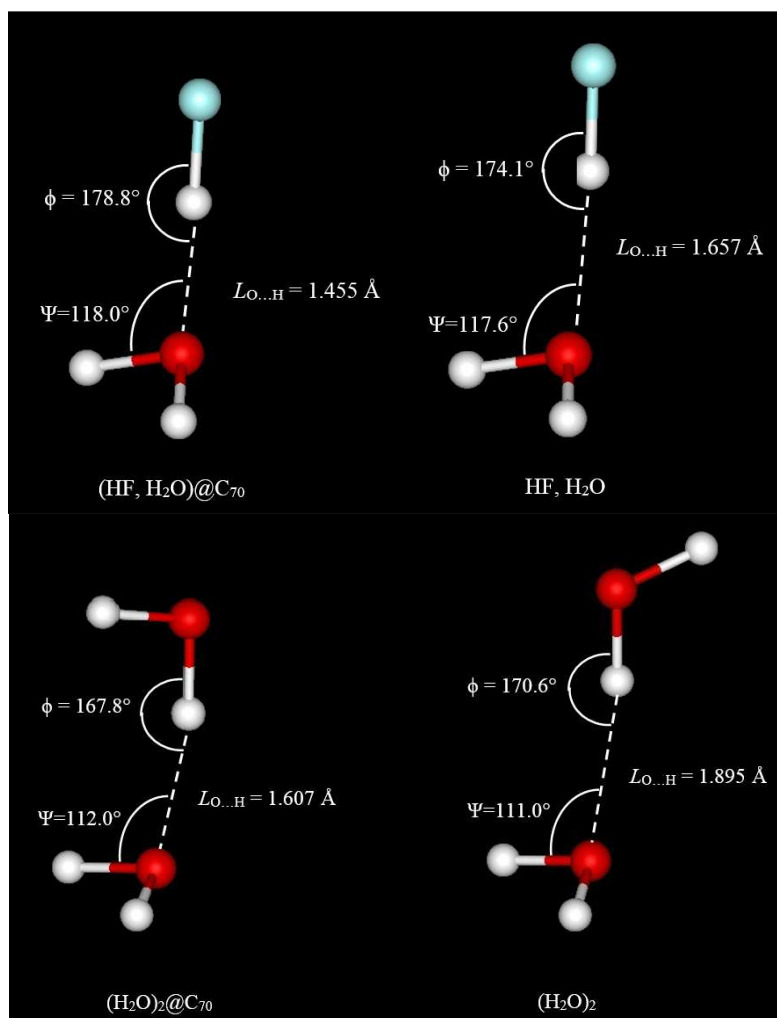


Рис. 2. Строение комплексов малых молекул внутри C_{70} и в изолированном состоянии.

Следует отметить, что строение комплексов малых молекул различается в зависимости от нахождения их внутри фуллеренового каркаса или в изолированном состоянии. Так, при одновременном инкапсулировании в фуллерен молекул HF и H₂O либо двух молекул H₂O происходит их взаимная переориентация (атом Н молекулы HF и связь O–H молекулы располагаются на одной прямой в комплексе HF–H₂O, как и атом О и связь O–H в комплексе H₂O–H₂O соответственно) (рис. 2). Таким образом, депрессия поляризуемости характерна для эндофуллеренов независимо от изменения геометрии соединений при инкапсулировании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rubin Y. // Endohedral Metallofullerenes. 1997. V. 3. P. 1009–1016.
2. Murata M., Murata Y., Komatsu K. // Chem. Commun. 2008. P. 6083–6094.
3. Murata M., Maeda Sh., Morinaka Y., Murata Y., Komatsu K. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 15800–15801.
4. Zhang R., Murata M., Aharen T., Wakamiya A., Shimoaka T., Hasegawa T., Murata Y. // Nature Chemistry. 2016. V. 8. P. 435–441.
5. Zhang R., Murata M., Wakamiya A., Shimoaka T., Hasegawa T., Murata Y. // Science Advances. 2017. V. 3, 6 pages.
6. Morinaka Y., Zhang R., Sato S., Nikawa H., Kato T., Furukawa K., Yamada M., Maeda Sh., Murata M., Wakamiya A., Nagase Sh., Akasaka T., Murata Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 1–5.
7. Delaney P., Greer J. C. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 431–433.
8. Reis H., Loboda O., Avramopoulos A., Papadopoulos M. G., Kirtman B., Luis J. M., Zalesny R. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 908–914.
9. Yan H., Yu S., Wang X., He Y., Huang W., Yang M. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 456. P. 223–226.
10. Zope R. R. // J. Phys. B. Mol. Opt. Phys. 2008. V. 41. P. 085101.
11. Сабиров Д. Ш., Булгаков Р. Г. // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. С. 730–734.
12. Сабиров Д. Ш., Гарипова Р. Р., Хасанов А. Р., Булгаков Р. Г. // Вестн. Башкирск. ун-та. 2011. Т. 16. С. 16–17.
13. Сабиров Д. Ш., Терентьев А. О., Булгаков Р. Г. // Вестн. Баш. ун-та. 2013. Т. 18. С. 1006–1008.
14. Сабиров Д. Ш., Малинов Е. С., Шепелевич И. С., Булгаков Р. Г. // Вестн. Башкирск. ун-та. 2010. Т. 15. С. 1127–1131.
15. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865–3868.
16. Laikov D. N. The development of saving approach to calculation of molecules by a density functional method, its application to the complicated chemical problems, PhD thesis, Moscow State University, 2000 (in Russian).
17. Bulgakov R.G., Galimov D.I., Sabirov D.S. // JETP Lett. 2007. Vol. 85, P. 632–635.

Поступила в редакцию 31.08.2018 г.

POLARIZABILITY OF ENDOHEDRAL COMPLEXES OF THE C70 FULLERENE WITH TWO ENCAPSULATED ATOMS/MOLECULES© N. D. Morozkin¹, A. A. Tukhbatullina^{2*}, D. Sh. Sabirov²¹*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia*²*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.***Email: kalieva.alina@rambler.ru*

Using the PBE/3 ζ density functional theory method, the authors of the article studied the polarizability of the recently synthesized endohedral complexes of the C70 fullerene with two guests: (H₂)₂@C₇₀, (H₂O)₂@C₇₀, (HF,H₂O)@C₇₀ and (N,H₂)@C₇₀. For these compounds, the depression of polarizability is typical. These values are almost independent of the mutual arrangement of the encapsulated material. The depression of polarizability reflects the screening effects of the fullerene cage and further can be applied to assessing the efficiency of screening from the external electric fields.

Keywords: endofullerenes, polarizability, additivity, density functional theory.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Rubin Y. Endohedral Metallofullerenes. 1997. Vol. 3. Pp. 1009–1016.
2. Murata M., Murata Y., Komatsu K. Chem. Commun. 2008. Pp. 6083–6094.
3. Murata M., Maeda Sh., Morinaka Y., Murata Y., Komatsu K. J. Amer. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. Pp. 15800–15801.
4. Zhang R., Murata M., Aharen T., Wakamiya A., Shimoaka T., Hasegawa T., Murata Y. Nature Chemistry. 2016. Vol. 8. Pp. 435–441.
5. Zhang R., Murata M., Wakamiya A., Shimoaka T., Hasegawa T., Murata Y. Science Advances. 2017. Vol. 3, 6 pages.
6. Morinaka Y., Zhang R., Sato S., Nikawa H., Kato T., Furukawa K., Yamada M., Maeda Sh., Murata M., Wakamiya A., Nagase Sh., Akasaka T., Murata Y. Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. Pp. 1–5.
7. Delaney P., Greer J. C. Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. Pp. 431–433.
8. Reis H., Loboda O., Avramopoulos A., Papadopoulos M. G., Kirtman B., Luis J. M., Zalesny R. J. Comput. Chem. 2011. Vol. 32. Pp. 908–914.
9. Yan H., Yu S., Wang X., He Y., Huang W., Yang M. Chem. Phys. Lett. 2008. Vol. 456. Pp. 223–226.
10. Zope R. R. J. Phys. B. Mol. Opt. Phys. 2008. Vol. 41. Pp. 085101.
11. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. Pis'ma v ZhETF. 2010. Vol. 92. Pp. 730–734.
12. Sabirov D. Sh., Garipova R. R., Khasanov A. R., Bulgakov R. G. Vestn. Bashkirsk. yn-ta. 2011. Vol. 16. Pp. 16–17.
13. Sabirov D. Sh., Terent'ev A. O., Bulgakov R. G. Vestn. Bash. yn-ta. 2013. Vol. 18. Pp. 1006–1008.
14. Sabirov D. Sh., Malinov E. S., Shepelevich I. S., Bulgakov R. G. Vestn. Bashkirsk. yn-ta. 2010. Vol. 15. Pp. 1127–1131.
15. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865–3868.
16. Laikov D. N. The development of saving approach to calculation of molecules by a density functional method, its application to the complicated chemical problems, PhD thesis, Moscow State University, 2000 (in Russian).
17. Bulgakov R.G., Galimov D.I., Sabirov D.S. JETP Lett. 2007. Vol. 85, Pp. 632–635.

Received 31.08.2018.