

Термическая устойчивость кубана C_8H_8

© М.М. Маслов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет),
Москва, Россия

E-mail: LAOpenov@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 7 мая 2008 г.)

Для выявления причин аномально высокой термической устойчивости кубана C_8H_8 и определения механизмов его распада мы выполнили численное моделирование динамики этого метастабильного кластера при $T = 1050\text{--}2000\text{ K}$, используя потенциал сильной связи. Энергия активации процесса распада, найденная из данных „численного эксперимента“ о температурной зависимости времени жизни кубана, оказалась достаточно большой, $E_a = 1.9 \pm 0.1\text{ eV}$. Продуктами распада являются, как правило, либо молекулы C_6H_6 и C_2H_2 , либо изомер C_8H_8 с более низкой энергией.

PACS: 36.40.-c, 36.40.Qv, 71.15.Pd

Кубан (cubane) C_8H_8 (рис. 1), открытый в 1964 г. [1], представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. В этом кластере атомы углерода находятся в вершинах куба, поэтому углы между ковалентными связями C–C составляют 90° , а не 109.5° , как в углеродных соединениях с тетраэдрическим расположением атомов и sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей. Такой сильный „изгиб“ связей C–C–C невыгоден с энергетической точки зрения, однако атомы водорода, расположенные на главных диагоналях куба, стабилизируют изображенную на рис. 1 атомную конфигурацию, отвечающую не глобальному, а локальному минимуму потенциальной энергии как функции координат атомов. Хотя кубан и является метастабильным кластером, о его высокой устойчивости свидетельствует тот экспериментальный факт, что молекулы кубана не только сохраняют свою структуру при температурах значительно больше комнатной, но и могут образовывать молекулярный кристалл — твердый кубан $s\text{-}C_8H_8$ с температурой плавления около 400 K [2]. Теплота формирования кубана относительно велика и составляет $6.5\text{ eV}/C_8H_8$ [3] (такая энергия выделится, например, при трансформации твердого кубана в графитовые слои и молекулы H_2). Высокая энергоемкость кубана делает его перспективным материалом для топливных элементов, а возможность замены атомов водорода различными функциональными группами (например, CH_3 в метилкубане [4]) открывает путь к синтезу новых соединений с уникальными свойствами.

Широкому использованию кубана препятствует отсутствие дешевых технологий его производства в больших количествах [5]. С нашей точки зрения, детальное исследование путей и продуктов распада кубана может подсказать направление поиска новых способов его изготовления.

При этом следует рассмотреть возможность обращения хода химической реакции (например, путем нагрева в присутствии соответствующих катализаторов, понижающих барьер обратной реакции). Здесь можно провести определенную аналогию с фуллереном C_{60} : его распаду

предшествует цепочка трансформацией Стоуна–Уэльса, в результате которой образуются дефекты „поверхности“ и в конечном итоге отделяется димер C_2 , тогда как отжиг этих дефектов (за счет таких же трансформаций) приводит к образованию фуллерена из сферообразного, но сильно дефектного кластера C_{60} (см. работы [6,7] и ссылки в них). Экспериментальному изучению процесса разложения кубана посвящено весьма небольшое число работ (см., например, [8,9]), ограниченных к тому же узким интервалом температур [8] и времен жизни [9]. Что касается теории, то из публикации в публикацию кочует одно и то же схематическое изображение поверхности потенциальной энергии кубана и его изомеров [8], тогда как динамика кубана до момента перехода в другой изомер изучена, насколько нам известно, только при очень высокой температуре и в течение очень короткого времени $\sim 1\text{ ps}$, соответствующего всего лишь нескольким десяткам периодов колебаний кластера [10].

Основной целью настоящей работы является численное моделирование динамики кубана в широком температурном диапазоне, определение энергии активации и продуктов его распада, а также вида изомеров, формирующихся на предшествующей распаду стадии эволюции. Для расчета энергий произвольных атомных конфигураций мы использовали неортогональную мо-

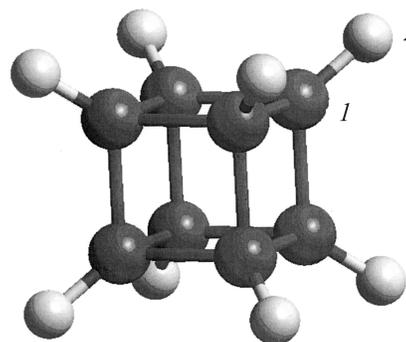


Рис. 1. Кубан C_8H_8 . 1 — атомы углерода, 2 — атомы водорода.

дель сильной связи, предложенную для углеводородных соединений в работе [11] и модифицированную нами [12], исходя из критерия более точного соответствия теоретических и экспериментальных значений энергий связи и межатомных расстояний в различных молекулах C_nH_m . Данная модель представляет собой разумный компромисс между более строгими *ab initio* подходами и чрезмерно упрощенными классическими потенциалами межатомного взаимодействия. Для длин связей в кубане она дает $l_{C-C} = 1.570 \text{ \AA}$ и $l_{C-H} = 1.082 \text{ \AA}$, что близко к экспериментальным значениям 1.571 и 1.097 \AA соответственно [13]. Расчетное значение энергии связи атомов в кубане $E_b = [8E(C) + 8E(H) - E(C_8H_8)]/16 = 4.42 \text{ eV/at.}$ также согласуется с экспериментальной величиной 4.47 eV/at. [13]. Для отношения энергий углеродной и водородной подсистем в теплоизолированном кубане эта модель дает значение, совпадающее с теоретическим [14].

Для исследования термической устойчивости кубана C_8H_8 мы использовали метод молекулярной динамики. В начальный момент времени каждому атому сообщались случайные скорости и смещения так, чтобы импульс и момент импульса всего кластера были равны нулю. Затем вычислялись действующие на атомы силы. Классические уравнения движения Ньютона интегрировались численно с использованием алгоритма скоростей Верле (velocity Verlet method). Шаг по времени составил $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16} \text{ s.}$ Полная энергия кубана (сумма потенциальной и кинетической энергии) в процессе моделирования оставалась неизменной, что отвечает микроканоническому ансамблю (система не находится в состоянии теплового равновесия с окружением [15–18]). При этом „динамическая температура“ T является мерой энергии относительного движения атомов и вычисляется по формуле [19,20] $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} k_B T (3n - 6)$, где $\langle E_{kin} \rangle$ — усредненная по времени кинетическая энергия кластера, k_B — постоянная Больцмана, $n = 16$ — число атомов в кубане. Подчеркнем, что алгоритм скоростей Верле является консервативным и по импульсу, и по моменту импульса [21], а относительное изменение полной энергии кубана не превышает 10^{-4} в течение как минимум $2 \cdot 10^9$ шагов молекулярной динамики, что отвечает времени $\sim 1 \mu\text{s.}$

Мы исследовали эволюцию кубана при ≈ 50 различных наборах начальных скоростей и смещений атомов, соответствующих температурам $T = 1050\text{--}2000 \text{ K.}$ Оказалось, что чаще всего (в $\approx 80\%$ случаев) кубан при распаде переходит в изображенный на рис. 2, *a* изомер COT (cyclooctatetraene) с более низкой потенциальной энергией (более высокой энергией связи $E_b = 4.82 \text{ eV/at.}$). Реже (в $\approx 20\%$ случаев) имеет место деление кубана на молекулы бензола C_6H_6 с $E_b = 4.82 \text{ eV/at.}$ и ацетилена C_2H_2 с $E_b = 4.54 \text{ eV/at.}$ (рис. 2, *b*). Кроме того, несколько раз мы наблюдали образование стирола и некоторых других изомеров C_8H_8 . Распад кубана почти всегда начинается с перехода в изомер STCO (*syn*-tricycloocta-

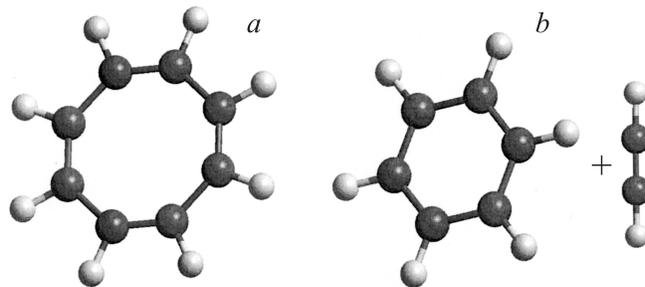


Рис. 2. Продукты распада кубана. *a* — изомер COT (циклооктатетраен); *b* — молекулы C_6H_6 (бензол) и C_2H_2 (ацетилен).

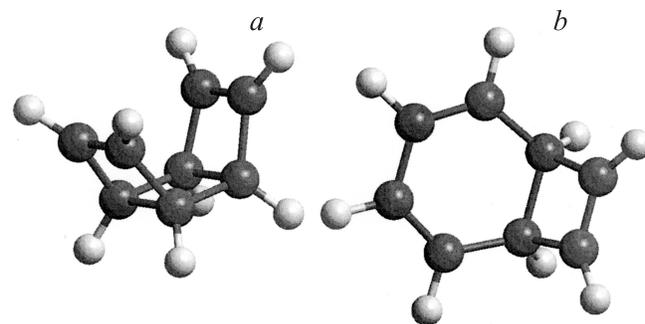


Рис. 3. Изомеры C_8H_8 , формирующиеся на предшествующей распаду кубана стадии его эволюции. *a* — изомер STCO (*син*-трициклооктадиен); *b* — BCT (бициклооктатриен).

diene) с величиной $E_b = 4.47 \text{ eV/at.}$ (рис. 3, *a*), после чего происходит быстрый (за время $0.1\text{--}1 \text{ ps}$) переход либо в COT, либо в изомер BCT (bicyclooctatriene) с $E_b = 4.65 \text{ eV/at.}$ (рис. 3, *b*). В свою очередь BCT трансформируется в COT или распадается на молекулы бензола и ацетилена (BEN + A). Обратных переходов $STCO \rightarrow$ кубан, $COT \rightarrow STCO$ и $BCT \rightarrow STCO$ ни разу не наблюдалось, тогда как COT иногда переходил в BCT с последующим делением $BCT \rightarrow BEN + A$.

При понижении температуры T от ≈ 2000 до $\approx 1000 \text{ K}$ время жизни кубана τ увеличивается на шесть порядков величины, от $\sim 1 \text{ ps}$ до $\sim 1 \mu\text{s}$ (рис. 4). Так как процесс распада метастабильных кластеров является вероятностным по своей природе, то при заданной температуре T величина τ обладает некоторой дисперсией. Тем не менее из рис. 4 видно, что результаты „численного эксперимента“ описываются обычной формулой Аррениуса

$$\tau^{-1}(T) = A \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right]. \quad (1)$$

Согласно этой формуле, зависимость $\ln(\tau)$ от $1/T$ является прямой линией, наклон которой определяет энергию активации $E_a = 1.9 \pm 0.1 \text{ eV}$, а точка ее пересечения с осью ординат — частотный фактор $A = 10^{16.03 \pm 0.36} \text{ s}^{-1}$. Примечательно, что эти величины E_a и A хорошо согласуются с экспериментальными значениями $E_a = 1.87 \pm 0.04 \text{ eV}$ и $A = 10^{14.68 \pm 0.44} \text{ s}^{-1}$, полученными при исследовании пиролиза кубана в очень

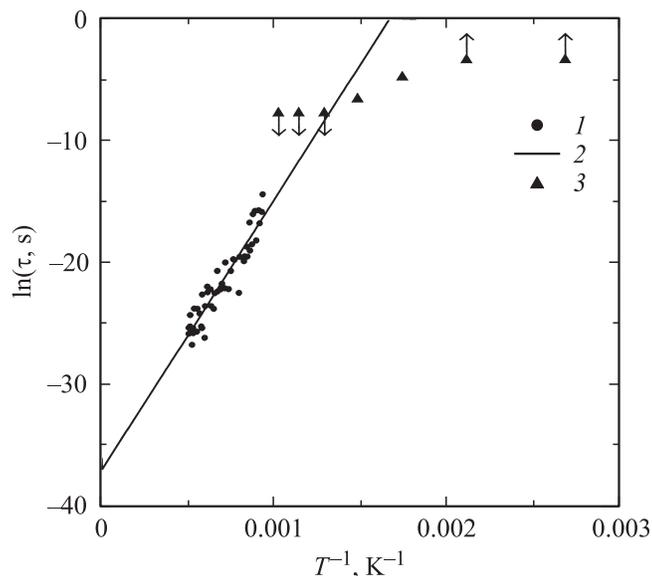


Рис. 4. Зависимость логарифма времени жизни τ кубана C_8H_8 от обратной начальной температуры T . 1 — результаты расчета, 2 — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов, 3 — экспериментальные данные работы [9]. Стрелками отмечены результаты при температурах $T \leq 474$ К и $T \geq 773$ К, для которых в [9] из-за технических сложностей получены только ограничения на τ снизу ($\tau > 40$ ms) и сверху ($\tau < 0.8$ ms) соответственно.

узом диапазоне $T = 230\text{--}260^\circ\text{C}$ [8], далеко отстоящем от нашего интервала температур. Небольшое (в логарифмическом масштабе) различие частотных факторов обусловлено, по-видимому, температурной зависимостью A (заметим, что для кубана величина A на \approx четыре порядка меньше, чем для фуллерена C_{60} [7]).

Экстраполяция кривой $\tau(T)$ на область $T < 1000$ К (недоступную непосредственным численным расчетам из-за чрезмерно больших затрат компьютерного времени) позволяет сравнить результаты моделирования с экспериментальными значениями τ , полученными в работе [9] для нескольких температур в диапазоне $T = 373\text{--}973$ К. Как видно из рис. 4, здесь также имеет место соответствие теории и эксперимента. Таким образом, формулу (1) с найденными нами значениями E_a и A можно использовать для определения (или во всяком случае — для оценки по порядку величины) времени жизни кубана как при очень высоких, так и при сравнительно низких температурах. В частности, при комнатной температуре эта формула дает $\tau \sim 10^{16}$ s, тогда как $\tau \sim 10^8$ s при температуре плавления твердого кубана $T_m \approx 400$ К, т.е. при плавлении разрываются лишь слабые ван-дер-ваальсовские связи между кластерами C_8H_8 , но сами кластеры сохраняют свою структуру (и запасенную в них энергию). Время жизни уменьшается до $\tau \sim 1$ s лишь при нагреве до $T \approx 600$ К (эксперимент по пиролизу [9] дает $\tau \approx 10$ ms при $T = 573$ К и $\tau \approx 2$ ms при $T = 673$ К, см. рис. 4).

Подчеркнем, что при анализе зависимости $\tau(T)$ мы использовали формулу (1) без поправки на конечные размеры теплового резервуара (finite-size correction) [22,23]. Эта поправка сводится к замене T на $T - E_a/2C$ в показателе экспоненты уравнения (1), где C — микроканоническая теплоемкость кластера. Если полагать $C = k_B(3n - 6)$, где $n = 16$ — число атомов в кубане, то наилучшее соответствие модифицированной формулы Аррениуса с данными численного моделирования достигается при $E_a = 1.41 \pm 0.07$ eV, что существенно отличается от экспериментального значения [8] и, как мы увидим далее, меньше высоты U минимального энергетического барьера, препятствующего распаду кубана. Причины такого расхождения не вполне ясны, поскольку ранее учет данной поправки позволил нам описать экспериментальные данные по фрагментации фуллерена C_{60} [7]. Кубан в отличие от фуллеренов C_{20} и C_{60} состоит из атомов разного сорта, причем в теплоизолированном кубане кинетическая энергия неравномерно распределяется между водородной и углеродной подсистемами [14]. Это приводит, возможно, к увеличению эффективной теплоемкости кубана в момент распада, так что поправка на конечные размеры становится несущественной. Однако этот вопрос требует дополнительных исследований.

Теперь мы переходим к определению высоты U минимального энергетического барьера для распада кубана. На рис. 5 представлены результаты расчета энергий различных изомеров кубана, продуктов распада и седловых точек S_i .

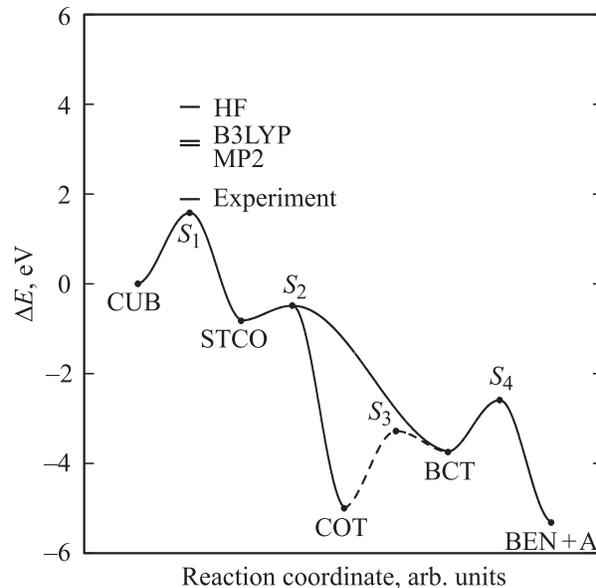


Рис. 5. Энергии различных изомеров кубана C_8H_8 , продуктов его распада и седловых точек S_i ; потенциальной энергии как функции координат атомов, рассчитанные методом сильной связи. За начало отсчета принята энергия кубана. Линии — схематическое изображение путей соответствующих переходов. Указаны также экспериментальное значение энергии активации распада кубана [8] и величины минимального барьера для перехода кубана в STCO, рассчитанные из первых принципов (обозначения изомеров и *ab initio* методов см. в тексте).

вых точек на гиперповерхности потенциальной энергии как функции координат атомов (подробности вычислительной методики см. [15,24,25]). Видно, что величина U определяется барьером на пути перехода кубана в изомер STCO — в полном соответствии с данными молекулярной динамики. Согласно нашим расчетам, она составляет $U = 1.59$ eV, что согласуется и с энергией активации распада $E_a = 1.9 \pm 0.1$ eV, найденной нами на основании анализа данных численного моделирования, и с экспериментальным значением $E_a = 1.87 \pm 0.04$ eV [8]. Как и следовало ожидать, величина U несколько меньше, чем E_a , поскольку в эксперименте (в том числе „численном“) распад кубана может происходить по путям с более высокими энергетическими барьерами. Тот факт, что высота барьера для перехода ВСТ \rightarrow СОТ ниже, чем для деления ВСТ на молекулы бензола и ацетилен, позволяет понять, почему при численном моделировании СОТ являлся продуктом распада кубана гораздо чаще.

Мы также рассчитывали величину U методом Хартри–Фока (HF), в том числе с поправкой Меллера–Плессета второго порядка (MP2), и методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом ВЗЛР. Все расчеты были выполнены в базе 6-31G*. Мы нашли соответственно $U = 3.95, 3.09, 3.19$ eV — намного больше экспериментального значения E_a [8] (хотя, как отмечено выше, должно быть $U < E_a$). Таким образом, результаты, полученные в рамках модели сильной связи, согласуются с экспериментом гораздо лучше, чем расчеты из первых принципов. Это обстоятельство связано с тем, что параметры модели подбирались нами, исходя из требования наилучшего соответствия теоретических и экспериментальных значений характеристик различных углеводородных молекул [12]. Подчеркнем, что еще одним неоспоримым преимуществом метода сильной связи является возможность моделировать эволюцию кластеров в течение сравнительно большого по атомным меркам времени ~ 1 μ s (тогда как для *ab initio* методов $t \sim 1$ ps).

Полученные в настоящей работе результаты позволили найти температурную зависимость времени жизни метастабильного кубана C₈H₈, знание которой может пригодиться при анализе возможности использования кубана C₈H₈ и твердого кубана *s*-C₈H₈ в качестве топливного элемента. Представляет также интерес, исходя из известных продуктов распада кубана, попытаться разработать новые способы его синтеза.

Список литературы

- [1] P.E. Eaton, T.W. Cole, Jr. J. Am. Chem. Soc. **86**, 962 (1964).
- [2] M.A. White, R.E. Wasylshen, P.E. Eaton, Y. Xiong, K. Pramod, N. Nodari. J. Phys. Chem. **96**, 421 (1992).
- [3] B.D. Kybett, S. Carroll, P. Natalis, D.W. Bonnel, J.L. Margrave, J.L. Franklin. J. Am. Chem. Soc. **88**, 626 (1966).
- [4] P.E. Eaton, J. Li, S.P. Upadhyaya. J. Org. Chem. **60**, 966 (1995).
- [5] P.E. Eaton. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **31**, 1421 (1992).
- [6] А.И. Подливаев, Л.А. Опен. Письма в ЖЭТФ **81**, 656 (2005).
- [7] Л.А. Опен, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ **84**, 73 (2006).
- [8] H.-D. Martin, T. Urbanek, P. Pöhler, R. Walsh. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 446 (1985).
- [9] Z. Li, S.L. Anderson. J. Phys. Chem. A **107**, 1162 (2003).
- [10] Ç. Kılıç, T. Yildirim, H. Mehrez, S. Ciraci. J. Phys. Chem. A **104**, 2724 (2000).
- [11] J. Zhao, J.P. Lu. Phys. Lett. A **319**, 523 (2003).
- [12] А.И. Подливаев, М.М. Маслов, Л.А. Опен. Инж. физика **5**, 42 (2007).
- [13] <http://srdata.nist.gov/cccbdb>.
- [14] Л.А. Опен, А.И. Подливаев. ФТТ **50**, 1146 (2008).
- [15] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опен. ФТТ **47**, 751 (2005).
- [16] Л.А. Опен, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ **84**, 217 (2006).
- [17] Л.А. Опен, И.В. Давыдов, А.И. Подливаев. Письма в ЖЭТФ **85**, 418 (2007).
- [18] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опен. Письма в ЖЭТФ **87**, 447 (2008).
- [19] C. Xu, G.E. Scuseria. Phys. Rev. Lett. **72**, 669 (1994).
- [20] J. Jellinek, A. Goldberg. J. Chem. Phys. **113**, 2570 (2000).
- [21] К.П. Катин, А.И. Подливаев, Л.А. Опен. Инж. физика **3**, 55 (2007).
- [22] С.Е. Klots. Z. Phys. D **20**, 105 (1991).
- [23] J.V. Andersen, E. Bonderup, K. Hansen. J. Chem. Phys. **114**, 6518 (2001).
- [24] А.И. Подливаев, Л.А. Опен. ФТТ **48**, 2104 (2006).
- [25] А.И. Подливаев, Л.А. Опен. ФТТ **50**, 954 (2008).