

12,16

Термическая устойчивость гексапризмана $C_{12}H_{12}$ и октапризмана $C_{16}H_{16}$

© С.А. Шостаченко¹, М.М. Маслов^{1,2}, В.С. Прудковский^{3,4}, К.П. Катин^{1,2}

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, Москва, Россия

³ CNRS, LAAS, Toulouse, France

⁴ Université de Toulouse, LAAS, Toulouse, France

E-mail: Mike.Maslov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2014 г.)

Представлены результаты квантово-механических расчетов элементарных призманоидов: гексапризмана $C_{12}H_{12}$ и октапризмана $C_{16}H_{16}$. В рамках теории функционала плотности и неортогональной модели сильной связи изучена их устойчивость и определены высоты потенциальных барьеров, препятствующих изомеризации и распаду. На основании анализа данных молекулярной динамики и гиперповерхности потенциальной энергии этих метастабильных соединений установлено, что гексапризманоид и октапризманоид характеризуются достаточно высокой кинетической устойчивостью, что свидетельствует о принципиальной возможности создания углеродных полипризманоидов для приложений микро- и наноэлектроники, энергетики, фармацевтики, метрологии и информационных технологий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 14-02-31416 мол_а.

1. Введение

Углеродные $[n, m]$ призманоиды (полипризманоиды) можно рассматривать как уложенные слоями дегидрированные молекулы циклоалканов, где m — число вершин замкнутого углеродного кольца, а n — число слоев [1]. При больших n полипризманоиды представляют собой аналоги одностенных углеродных нанотрубок с экстремально малым поперечным сечением в виде правильного многоугольника. Несмотря на то что $[n, m]$ призманоиды представляют значительный фундаментальный и практический интерес, до сих пор не разработано эффективных методик их синтеза. Получены лишь „простейшие“ представители ряда $[n, m]$ призманоидов: $[2, 3]$ призманоид C_6H_6 или бензол Ладенбурга [2], $[2, 4]$ призманоид C_8H_8 , или кубан [3], и $[2, 5]$ призманоид $C_{10}H_{10}$ [4]. Попытки синтеза $[2, m]$ призманоидов начиная с $[2, 6]$ призманоида $C_{12}H_{12}$ пока не увенчались успехом. Однако геометрия и энергетические свойства $[2, m]$ призманоидов $C_{2m}H_{2m}$ с $m = 3-9$ довольно успешно исследовались теоретически в рамках подходов из первых принципов [5]. То же можно сказать и о некоторых „высших“ полипризманоидов (например, $[4, 3]$ -, $[4, 4]$ -, $[4, 5]$ -, $[4, 6]$ призманоидов): их геометрические характеристики также были рассчитаны с помощью *ab initio* методик [6], а для $[3, 4]$ - и $[4, 4]$ призманоидов даже предложены гипотетические способы синтеза [1]. Кроме того, в настоящее время в рамках теории функционала плотности активно исследуются структурные характеристики и электронные свойства $[n, 6]$ призманоидов с $n = 2-16$ [7,8].

Среди основных современных тенденций в исследовании полипризманоидов можно отметить анализ соединений внедрения на основе полипризманоидов и атомов металла с целью стабилизации полученных протяженных комплексов [9], а также изучение их электронных характеристик с целью возможного использования полипризманоидов в наноэлектронике в качестве наноразмерных проводников [10]. Активно исследуются геометрия и энергетика так называемых полипризманоидов замещения, в которых атомы углерода замещены функциональными группами тетрамеров C_4 или атомами другого элемента, например бора [11]. Особое место занимают исследования механических свойств полипризманоидов, в том числе анализ влияния краевого допирования различными атомами и функциональными группами на механические характеристики образцов [12,13]. Установлено, что полипризманоиды являются молекулярными ауксетиками, т.е. соединениями, имеющими отрицательные значения коэффициента Пуассона [14]. Однако, несмотря на ряд очевидных достижений в физикохимии полипризманоидов, вопрос об их термической устойчивости все еще остается открытым. Детальное исследование каналов и продуктов распада $[n, m]$ призманоидов и их производных, модифицированных различными функциональными группами, могло бы подсказать возможные пути их синтеза. Однако в литературе отсутствуют сведения о кинетической устойчивости даже „малых“ призманоидов (за исключением кубана C_8H_8), не говоря уже о более сложных системах. Отметим, что ранее нами были проведены исследования термической

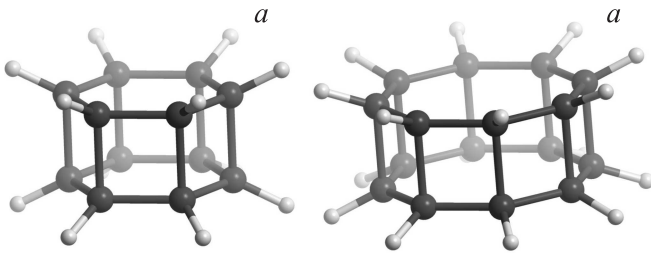


Рис. 1. Гексапризман $C_{12}H_{12}$ (a) и октапризман $C_{16}H_{16}$ (b). Темные шары — атомы углерода, светлые шары — атомы водорода.

устойчивости $[n, 4]$ призматов с $n = 2-6$ [15]. Полученные результаты свидетельствуют о быстром уменьшении их кинетической стабильности при увеличении числа кубических фрагментов C_8 в углеродном остове. Тем не менее устойчивость $[3, 4]$ - и $[4, 4]$ призматов оказывается достаточной для их существования при температуре жидкого азота.

Основной целью настоящей работы является численное моделирование динамики „малых“ призматов (рис. 1): $[2, 6]$ призмата (или гексапризмата $C_{12}H_{12}$) и $[2, 8]$ призмата (или октапризмата $C_{16}H_{16}$) — в широком интервале температур, а также определение энергий активации E_a и частотных факторов A в уравнении Аррениуса и оценка времен жизни призматов при различных температурах. Мы также изучаем их пути распада, определяем высоты U препятствующих распаду энергетических барьеров и показываем, что в пределах погрешности они совпадают с соответствующими значениями E_a . Работа организована следующим образом. В разделе 2 описаны методы расчета. В разделе 3 приведены полученные результаты (включая данные как молекулярной динамики, так и статического моделирования) и их обсуждение. Раздел 4 содержит краткое заключение и выводы.

2. Методы расчета

Расчет структурных и энергетических характеристик, оптимизация геометрии и поиск каналов распада/изомеризации гекса- и октапризмата проводились с помощью программного комплекса GAMESS [16] в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP [17,18] и базисом 6-311G, а также с использованием разработанной нами неортогональной модели сильной связи для углеводородных соединений [19].

Для расчета структурных и энергетических характеристик гекса- и октапризмата использовался метод структурной релаксации. При этом соответствующая исходная конфигурация под действием только внутримолекулярных сил релаксировала в состояние, отвечающее минимуму энергии. Для исследования временной эволюции возбужденных гекса- и октапризмата и, как следствие,

их термической устойчивости использовался метод молекулярной динамики с тем же потенциалом сильной связи [19]. Данный подход требует существенно меньших затрат компьютерных ресурсов, чем *ab initio* методы, и поэтому позволяет изучать эволюцию системы из ~ 100 атомов в течение длительного времени $1\text{ ns} - 1\text{ }\mu\text{s}$, достаточного для набора необходимой статистики. Численное моделирование выполнялось при фиксированной полной энергии $E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \text{const}$, где E_{pot} — потенциальная энергия системы, E_{kin} — суммарная кинетическая энергия всех составляющих ее атомов. Такая постановка задачи отвечает ситуации, когда система не находится в состоянии теплового равновесия с окружением [20–22]. При этом в качестве аналога обычной температуры вводится микроканоническая температура T , которая является мерой кинетической энергии относительного движения атомов. Она рассчитывалась по формуле [23,24]

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} k_B T (3N_{\text{at}} - 6), \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана, N_{at} — число атомов в кластере (здесь учтено, что кластер как целое не движется и не вращается, поэтому число степеней свободы уменьшено на шесть), угловые скобки означают усреднение по $10^3 - 10^4$ шагам молекулярной динамики. Время одного шага $t_0 = 0.3\text{ fs}$, что составляет около одного процента периода самой высокочастотной колебательной моды. В начальный момент времени всем атомам сообщались случайные скорости и смещения так, чтобы полный импульс и полный момент импульса олигомера были равны нулю. Затем вычислялись действующие на атомы силы, после чего классические уравнения Ньютона решались численно: интегрирование проводилось с помощью скоростного алгоритма Верле (velocity Verlet method). Поскольку полная энергия остается постоянной в процессе эволюции системы, ее микроканоническая температура T (как мера кинетической энергии) увеличивается при переходе в конфигурацию с более низкой величиной E_{pot} (т.е. в энергетически более выгодную конфигурацию) и уменьшается в противном случае. Ранее данная методика успешно применялась нами для исследования эволюции тетраэдра C_4H_4 [25], кубана C_8H_8 [26] и ковалентных комплексов на его основе [27,28].

Высоты энергетических барьеров, препятствующих распаду гекса- и октапризмата, определялись путем анализа гиперповерхности потенциальной энергии E_{pot} как функции координат атомов в окрестности исходных метастабильных конфигураций (подробнее о методе поиска ближайшей к локальному минимуму E_{pot} седловой точки, соответствующей положению неустойчивого равновесия атомов, см. [29]). Отметим, что задача нахождения седловой точки существенно упрощается, если воспользоваться данными молекулярной динамики, которые дают информацию как об изомере, в который гекса- или октапризман переходит при распаде, так и об атомных конфигурациях, возникающих на пути этого перехода.

3. Результаты и их обсуждение

Энергии связи гекса- и октапризмана, их изомеров и продуктов распада вычислялись по формуле

$$E_b = 2mE(C) + 2mE(H) - E(C_{2m}H_{2m}), \quad (2)$$

где $m = 6$ и 8 для гекса- и октапризмана соответственно, $E(C)$ и $E(H)$ — энергии изолированных атомов углерода и водорода, $E(C_{2m}H_{2m})$ — полная энергия соответствующего призмана. Конфигурация с максимальной энергией связи E_b (минимальной потенциальной энергией) является наиболее устойчивой. Конфигурации с меньшей величиной E_b соответствуют локальным минимумам потенциальной энергии в пространстве координат атомов и являются метастабильными.

Энергии связи атомов в гекса- и октапризманах в рамках неортогональной модели сильной связи [19] составили 4.56 и 4.47 eV/atom соответственно. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными нами с помощью теории функционала плотности (B3LYP/6-311G): 4.50 и 4.40 eV/atom для гекса- и октапризмана соответственно. Заметим, что полученная нами ранее в модели сильной связи [19] энергия связи кубана составила 4.42 eV/atom [26], что свидетельствует об увеличении термодинамической устойчивости гекса- и октапризмана по сравнению с кубаном. Однако, как показано далее, это не сопровождается увеличением кинетической устойчивости.

Термическая устойчивость гекса- и октапризмана определяется величиной энергии активации — минимальной энергии, которая требуется для инициирования процесса распада. Поскольку процесс распада носит вероятностный характер, имеет смысл говорить не о какой-то критической „температуре распада“, а о среднем времени жизни τ при той или иной температуре. Для набора статистики, достаточной для определения температурной зависимости τ , были выполнены расчеты при нескольких десятках значений начальной температуры $T = 300$ – 1000 К, соответствующих различным наборам исходных скоростей и смещений (результаты расчетов представлены на рис. 2). Для определения энергий активации процессов распада E_a мы проанализировали температурные зависимости времени жизни τ гекса- и октапризмана, используя формулу Аррениуса

$$\tau^{-1}(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где A — частотный фактор. Аппроксимируя зависимость $\ln \tau$ от T^{-1} прямой линией, по углу наклона этой прямой и точке ее пересечения с осью ординат можно определить соответственно энергию активации E_a и частотный фактор A . Для средних значений и стандартных отклонений мы получили для гексапризмана $E_a = 0.59 \pm 0.07$ eV и $A = 10^{13.8 \pm 0.5} s^{-1}$ и для октапризмана $E_a = 0.24 \pm 0.04$ eV и $A = 10^{13.1 \pm 0.6} s^{-1}$. Отметим, что для кубана C_8H_8 в рамках той же модели

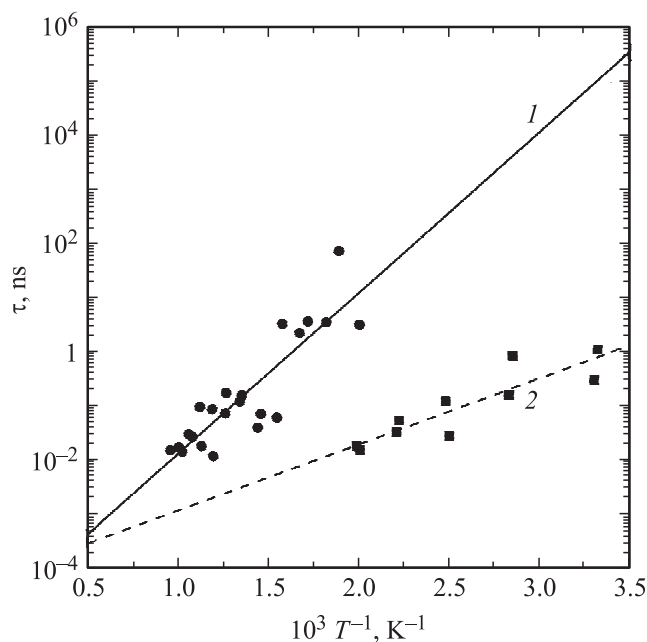


Рис. 2. Зависимости времени жизни τ гексапризмана (1) и октапризмана (2) от обратной температуры T . Кружки и квадраты — результаты расчета, сплошная и штриховая линии — линейные аппроксимации методом наименьших квадратов для гексапризмана и октапризмана соответственно.

$E_a = 1.9 \pm 0.1$ eV и $A = 10^{16.03 \pm 0.36} s^{-1}$ [26]. Таким образом, при увеличении числа вершин в циклах призмана энергия активации уменьшается. Следовательно, кинетическая устойчивость $[2, m]$ призматов понижается с ростом m , но все же остается достаточно высокой. Так, например, для гексапризмана $\tau(T = 300 \text{ К}) \approx 100 \mu s$, а при $T = 77 \text{ К}$ его время жизни составляет уже $\tau \approx 10^{24} s$.

Процесс распада гекса- и октапризмана происходит по схожему сценарию: сначала разрывается одна из межциклических связей, затем поочередно все остальные, и в результате в качестве окончательных продуктов распада мы наблюдали две молекулы бензола C_6H_6 или циклооктатетраена C_8H_8 для гекса- или октапризмана соответственно. Такое „расщепление“ (splitting) значительно отличается от окончательных продуктов распада кубана, где в качестве последних мы наблюдали циклооктатетраен или совокупность молекул бензола и ацетилена [26], а не два разделенных четырехчленных цикла — молекулы циклобутана C_4H_4 .

Поскольку при разрыве межциклической связи C–C распад как гекса-, так и октапризмана становится необратимым, высота U препятствующего этому разрыву энергетического барьера и определяет устойчивость соответствующего призмана. На рис. 3 представлены результаты расчета потенциальной энергии гексапризмана (за начало отсчета взята полная энергия гексапризмана) вдоль координаты реакции, соединяющей исходную метастабильную конфигурацию с конфигурацией одного из изомеров. Соответствующий изомер, а также седловая

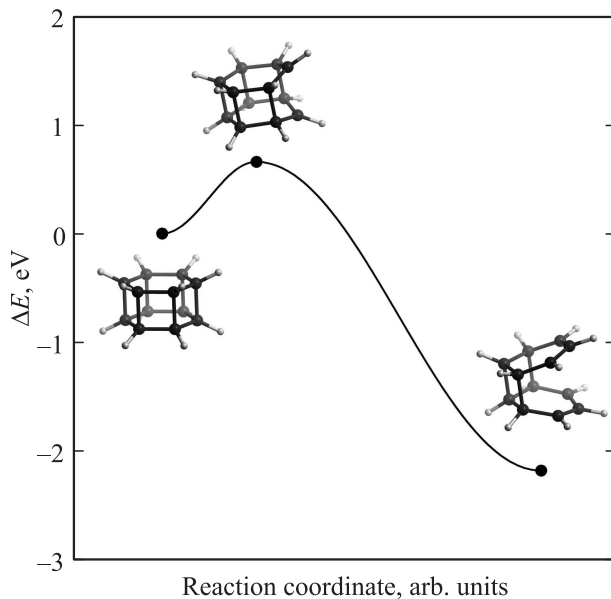


Рис. 3. Потенциальная энергия ΔE кластера $C_{12}H_{12}$ в окрестности конфигурации гексапризмана. На вставках изображены гексапризм, седловая точка, определяющая барьер для распада, и низкоэнергетический изомер. В качестве координаты реакции выбрано приращение межциклической длины связи С–С, разрывающейся при распаде гексапризмана.

точка обозначены на вставках к рис. 3. Определенная таким образом величина $U = 0.66$ eV совпадает в пределах статистической погрешности с энергией активации при термоактивированном распаде гексапризмана $E_a = 0.59 \pm 0.07$ eV. Аналогичным образом мы определили величину $U = 0.34$ eV для распада октапризмана. Она также согласуется с соответствующей энергией активации $E_a = 0.24 \pm 0.04$ eV.

4. Заключение

Представленные в настоящей работе результаты численного моделирования динамики „малых“ призм (гексапризмана $C_{12}H_{12}$ и октапризмана $C_{16}H_{16}$) свидетельствуют об уменьшении термической устойчивости призм при увеличении числа вершин в циклах. Найденные нами значения энергий активации E_a и частотных факторов A позволяют найти времена жизни τ гекса- и октапризмана при произвольной температуре. Так, при $T = 300$ К $\tau \approx 100 \mu s$ и 1 ns для гекса- и октапризмана соответственно, т.е. увеличение числа вершин в циклах приводит к быстрому убыванию τ . Между тем для времени жизни гексапризмана при температуре кипения жидкого азота (77 К) мы имеем оценку $\tau \approx 10^{24}$ s, что является приемлемым не только для его непосредственного экспериментального наблюдения, но и для лабораторного синтеза без использования экстремальных температурных режимов. Основным механизмом термического распада как гекса-

так и октапризмана является разрыв межциклических связей и расщепление кластера на два независимых кольца — молекулы бензола или циклооктатетраена. Полученные результаты, по нашему мнению, могут подсказать направление поиска новых способов получения гекса- и октапризмана, например, с помощью сверхвысоких давлений при использовании в качестве прекурсоров циклических молекул C_6H_6 и C_8H_8 . Создание же более сложных углеродных полипризматов представляется непростой, хотя и важной задачей. Так, протяженные молекулы полипризматов вполне могут быть функциональными нанопроводами с управляемыми электронными характеристиками и использоваться в элементах вычислительной логики. В то же время внедрение внутрь высших полипризматов метастабильных углеродно-азотных структур (азотных цепочек) может стабилизировать последние, что позволит получить эффективный высокоэнергетический материал. Тот же принцип создания эндоэдральных соединений (размещение терапевтических препаратов внутри полипризматов) может использоваться для разработки систем доставки лекарственных средств (вопрос токсичности полипризматов остается открытым). Также актуально использование полипризматов в качестве элементов измерительного оборудования, например зондов (игл) атомно-силового микроскопа. Отсутствие свободных ковалентных связей делает полипризматы нечувствительными к загрязнителям внешней среды (свободным радикалам), что понижает реакционную способность иглы, позволяя потенциально достичь в микроскопе атомных разрешений. Все эти возможные приложения ставят перед исследователями вполне конкретные вопросы: каковы предельные температурные режимы работы материалов на основе полипризматов, как оценить времена жизни образцов в экстремальных условиях (например, при криогенных температурах); как будут изменяться электронные характеристики (например, проводимость) с увеличением эффективной длины образцов; как будет влиять краевое допирование на их механические свойства; наконец, какие соединения из семейства полипризматов наиболее термодинамически и кинетически устойчивы и являются наиболее вероятными кандидатами для практического использования. Мы надеемся, что настоящая работа будет способствовать проведению дальнейших экспериментальных и теоретических исследований физико-химических свойств углеродных полипризматов.

Авторы признательны Л.А. Опену и А.И. Подливаеву за помощь в работе и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] E.G. Lewars. Modeling marvels: computational anticipation of novel molecules. Springer, Dordrecht (2008). P. 185.
- [2] T.J. Katz, N. Acton. J. Am. Chem. Soc. **95**, 2738 (1973).
- [3] P.E. Eaton, T.W. Cole, Jr. J. Am. Chem. Soc. **86**, 3157 (1964).

- [4] P.E. Eaton, Y.S. Or, S.J. Branca. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2134 (1981).
- [5] R.L. Disch, J.M. Schulman. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2102 (1988).
- [6] R.M. Minyaev, V.I. Minkin, T.N. Gribanova, A.G. Starikov, R. Hoffmann. *J. Org. Chem.* **68**, 8588 (2003).
- [7] S. Kuzmin, W.W. Duley. *Phys. Lett. A* **374**, 1374 (2010).
- [8] S. Kuzmin, W.W. Duley. *Fulleren. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **20**, 730 (2012).
- [9] S. Kuzmin, W.W. Duley. *Phys. Rev. A* **83**, 022507 (2011).
- [10] S. Kuzmin, W.W. Duley. *Ann. Phys. (Berlin)* **525**, 297 (2013).
- [11] Р.М. Миняев, Т.Н. Грибанова, В.И. Минкин. *ДАН* **453**, 513 (2013).
- [12] N. Pour, E. Altus, H. Basch, S. Hoz. *J. Phys. Chem. C* **113**, 3467 (2009).
- [13] N. Pour, E. Altus, H. Basch, S. Hoz. *J. Phys. Chem. C* **114**, 10386 (2010).
- [14] N. Pour, L. Itzhaki, B. Hoz, E. Altus, H. Basch, S. Hoz. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 5981 (2006).
- [15] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. *ФТТ* **53**, 2403 (2011).
- [16] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [17] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [18] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [19] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. *Phys. Lett. A* **373**, 1653 (2009).
- [20] J.L. Lebowitz, J.K. Percus, L. Verlet. *Phys. Rev.* **153**, 250 (1967).
- [21] E.M. Pearson, T. Halicioglu, W.A. Tiller. *Phys. Rev. A* **32**, 3030 (1985).
- [22] W.W. Wood, J.J. Erpenbeck, G.A. Backer, Jr., J.D. Johnson. *Phys. Rev. E* **63**, 011106 (2000).
- [23] C. Xu, G.E. Scuseria. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 669 (1994).
- [24] J. Jellinek, A. Goldberg. *J. Chem. Phys.* **113**, 2570 (2000).
- [25] М.М. Маслов, К.Р. Катин. *Chem. Phys.* **387**, 66 (2011).
- [26] М.М. Маслов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. *ФТТ* **51**, 609 (2009).
- [27] М.М. Маслов. *Хим. физика* **29**, 92 (2010).
- [28] М.М. Маслов, К.П. Катин, А.И. Авхадиева, А.И. Подливаев. *Хим. физика* **33**, 27 (2014).
- [29] X.-J. Han, Y. Wang, Z.-Z. Lin, W. Zhang, J. Zhuang, X.-J. Ning. *J. Chem. Phys.* **132**, 064103 (2010).