

Введение Одним из значительных событий в химической науке стало открытие в 1985 г. удивительных полициклических структур сферической формы - фуллеренов [1]. За это достижение группа исследователей в составе Гарольда Крото, Ричарда Смолли, и Роберта Керла была удостоена Нобелевской премии. Возможность существования высокосимметричной молекулы C_{60} , имеющей форму усеченного икосаэдра, очень похожую на футбольный мяч, была предсказана Осавой еще в 1971 г. [2], а в 1973 г. группой Бочвара на основе квантово-химических расчетов была доказана стабильность этой молекулы [3]. Многообещающие перспективы использования фуллеренов вследствие их уникального строения привлекли внимание ученых разных областей науки. Стоит заметить, что интерес к этим соединениям не угасает и в наши дни - количество публикаций, описывающих результаты исследований фуллеренов в различных областях, увеличивается лавинообразно с каждым годом, количество новых синтезированных соединений на основе фуллеренов превышает три тысячи. Благодаря наличию нелинейных оптических свойств фуллерены представляют интерес для создания оптических затворов и химических лазеров [4]. Для физиков фуллерены перспективны и в качестве материала для создания сверх- и полупроводников, аккумуляторов, электрических и солнечных батарей, а также различных добавок, в частности, для улучшения антифрикционных и противоизносных свойств минеральных смазок [5-10]. В медицине способность фуллеренов и их производных вмещать в свою полость различные вещества, а также встраиваться в поверхности клеточных мембран перспективно для переноса различных препаратов, гормонов, антибиотиков. В частности, ведутся исследования по созданию ряда противоаллергических средств и даже препаратов для лечения вируса иммунодефицита человека [11-13]. Для химиков особый интерес для катализа различных процессов представляет способность фуллеренов адсорбировать на своей поверхности различные частицы. Адсорбционные свойства фуллеренов крайне актуальны и для решения такой важной экологической проблемы, как очистка и обработка питьевой воды. В частности, обнаружено, что гидратированные фуллерены представляют собой многократную «ловушку» для свободных радикалов, вследствие чего вода с такими производными фуллеренов приобретает антиоксидантные свойства [14-16]. В рамках данной работы нами проведено квантово-химическое исследование физической адсорбции на фуллерене C_{60} трёх ароматических молекул: бензола (C_6H_6), нафталина ($C_{10}H_8$) и фенантрена ($C_{14}H_{12}$). Данная работа является первым этапом для последующего исследования влияния функционализации фуллеренов и нанотрубок на их адсорбционные свойства. Метод исследования В отличие от хемосорбции молекул или ионов (см., например [17-21]), как было показано нами ранее [22,23], при исследовании физической адсорбции частиц на фуллерене C_{60} необходимо учитывать ван-дер-ваальсовы взаимодействия адсорбируемой частицы и фуллерена. В этих же

работах было показано, что для получения надежных результатов за наименьшее время можно рекомендовать использование обменно-корреляционного GGA функционала PBE [24] в комбинации с DZ валентно-расщеплённым базисным набором SVP Алрича [25] на всех атомах. Там же было установлено, что для учёта дисперсионных вкладов во взаимодействия наилучшее согласие наблюдается при использовании модели Гримме VDW06 [26], реализованной в программном пакете Orca 2.9 [27,28]. В рамках описанного выше расчетного уровня проводилась полная оптимизация всех геометрических параметров систем адсорбат-адсорбент. По завершении оптимизации проводился численный расчёт частот нормальных колебаний. Отсутствие в спектре мнимых мод подтверждало достижение минимума на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Из частотного анализа были получены термодинамические параметры исследуемых систем. а б с d e Рис. 1 -

Оптимизированные структуры физической адсорбции бензола на C₆₀ по данным PBE/SVP (VDW06) Результаты и обсуждение Поскольку для каждой из частиц возможно несколько различных адсорбционных положений относительно поверхности фуллерена, каждое из которых может соответствовать своему локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), для каждой из частиц рассматривались несколько исходных положений адсорбции, и проводилась полная оптимизация геометрических параметров. Для бензола было проверено пять его положений на поверхности C₆₀ относительно центра бензольного кольца (рис. 1). Все пять положений соответствовали различным локальным минимумам на ППЭ. Первое положение - бензольное кольцо ориентировано напротив шестичленного кольца C₆ фуллерена (рис. 1а). В результате оптимизации такое симметричное расположение молекулы сохраняется, при этом расстояние CF-CB (кратчайшее расстояние между атомами углерода CF фуллерена и CB бензола) составляет 3.51 Å. Второе положение - центр бензольного кольца напротив центра ребра C₆-C₆ фуллерена (рис. 1б), при этом плоскость кольца расположена под одинаковым углом по отношению к граням C₆. В результате оптимизации такое положение также сохраняется симметричным, при этом два кратчайших расстояния CF-CB составляют 3.11 Å (для фуллерена имеются в виду углероды ребра C₆-C₆), а остальные четыре - 3.26 Å. Третье положение - центр бензольного кольца напротив центра ребра C₆-C₅ фуллерена, при этом плоскость кольца расположена под одинаковым углом по отношению к граням C₆ и C₅. В результате оптимизации такое положение также сохраняется, однако оно становится несимметричным, так как бензольное кольцо оказывается почти параллельным грани C₅, при этом центр кольца совпадает с центром ребра C₆-C₅ фуллерена (рис. 1с). Кратчайшее расстояние CF-CB составляет 3.19 Å (для фуллерена имеются в виду углероды ребра C₆-C₅), расстояние от углеродов бензола со стороны грани C₅ до ребра C₆-C₅ составляет 3.31 Å, а со стороны

грани C6 - 3.38 Å. Четвёртое положение - центр бензольного кольца напротив вершины фуллерена. При построении этого состояния была предпринята попытка сделать так, чтобы три ближайших к вершине атома углерода фуллерена были одинаково удалены от соответствующих атомов углерода бензола. В результате оптимизации симметричное расположение сохранилось с расстоянием 4.2 Å от всех атомов углерода бензола до вершины (рис 1d). Пятое положение - бензольное кольцо напротив кольца C5 фуллерена (рис. 1e). В результате оптимизации геометрии плоскости бензольного кольца и грани C5 остаются параллельными, при этом одна из связей C-C бензола оказывается напротив ребра C6-C5 с расстоянием 3.275 Å, а центр противоположной связи C-C бензола располагается практически напротив противоположащей вершины. Поскольку все пять рассмотренных исходных состояний соответствуют локальным минимумам на ППЭ, то для установления наиболее вероятного положения физической адсорбции бензола на поверхности C60 можно сравнить значения полных электронных энергий этих структур.

Положение	Отклонение от минимума, ккал/моль
a	-2513.881781 2.15
b	-2513.885208 0
c	-2513.884142 0.67
d	-2513.879054 3.86
e	-2513.883737 0.92

Как следует из таблицы 1, наиболее выгодной для бензола является адсорбция на ребре C6-C6 фуллерена C60. Следует заметить, что преимущество этого положения над остальными не очень велико, более того, можно считать положения b, c и e (рис. 1) практически эквивалентными. Рассчитанная по реакции $C_6H_6 + C_{60} = C_6H_6...C_{60}$ энергия физической адсорбции составляет для положения b (рис. 1) 6.86 ккал/моль, а для остальных положений уменьшается на указанную в таблице 1 величину. Для исследования адсорбции нафталина ($C_{10}H_8$) на поверхности C60 использовалась следующая методика: в качестве стартовых были взяты структуры всех рассмотренных выше пяти минимумов на ППЭ для адсорбированного на фуллерене бензола, и к бензольному кольцу было добавлено второе ароматическое кольцо. Таким образом было получено также пять различных исходных состояний адсорбции. Однако в данном случае в результате оптимизации получилось только четыре различных минимума на ППЭ (рис. 2).

Первое положение - одно из колец C6 нафталина напротив грани C6 фуллерена, при этом связи C-C нафталина между двумя кольцами находятся напротив ребра C6-C6. В результате оптимизации геометрии сохраняется только тот факт, что плоскость нафталина остаётся параллельной грани C6. При этом молекула нафталина смещается таким образом, что ее ребро C-C, соединяющее два кольца, располагается напротив линии, соединяющей две противоположные вершины грани C6 фуллерена (рис. 2a). Расстояние CF-CN (кратчайшее расстояние между атомами углерода CF фуллерена и CN нафталина) составляет 3.27 Å. Второе положение - центр одного кольца нафталина напротив центра

ребра C6-C6 в фуллерене, при этом центр связи C-C нафталина, связывающей два кольца, располагается над одной из вершин фуллерена (рис. 2b). В результате оптимизации геометрии нафталин смещается таким образом, что его плоскость становится почти параллельной грани C6, при этом связь C-C, соединяющая два кольца, становится параллельной линии, связывающей середины противоположных рёбер грани C6, но один из атомов связи C-C нафталина несколько смещается к грани C6-C5 с расстоянием 3.13 Å до атомов углерода этой грани, в то время как противоположный атом C находится практически напротив геометрического центра грани C6. Расстояние до атомов углерода грани C6-C5 составляет 3.38 Å, а расстояние до атомов углерода противоположной грани C6-C6 - 3.53 Å. Стартовые структуры Оптимизированные структуры a b c d e Рис. 2 - Стартовые и полученные в результате оптимизации структуры физической адсорбции нафталина на C60 по данным PBE/SVP (VDW06)

Третье стартовое положение аналогично второму, то есть центр одного кольца нафталина находится напротив центра ребра C6-C6 фуллерена, но второе кольцо C6 нафталина - напротив грани C6 фуллерена. Как видно из рис. 2с, результат оптимизации абсолютно идентичен таковому для первого положения. Четвёртое положение - одно из колец нафталина расположено симметрично напротив грани C6-C5, при этом второе кольцо направлено в сторону ребра C6. В результате оптимизации структура несколько поворачивается и смещается так, что один из атомов C связи C-C нафталина оказывается напротив вершины фуллерена (рис. 2d). Расстояние между этими атомами составляет 3.05 Å. Пятое положение - плоскость кольца нафталина параллельна одной из граней C5 фуллерена. При этом центр одного из колец молекулы совпадает с центром грани C5, а второе кольцо направлено в сторону ребра C6-C6. В результате оптимизации геометрии нафталин смещается так, что центр связи C-C между двумя его кольцами оказывается напротив вершины фуллерена (рис. 2e). Расстояние от атомов углерода этой связи до вершины составляет 3.05 Å. При этом связь C-C в нафталине и две противоположные ей связи параллельны соответствующим граням C6-C5 в фуллерене. Поскольку в результате оптимизации две различные стартовые структуры привели к одной и той же оптимизированной структуре, результат, показанный на рис. 2с, мы исключаем из рассмотрения. Как и в случае бензола, оценим наиболее вероятный минимум на ППЭ для нафталина на основе полной энергии адсорбционной системы. Результаты расчетов представлены в таблице 2. Таблица 2 - Полные энергии адсорбционной системы нафталин/фуллерен для различных адсорбционных положений нафталина (рис. 2) Положение E0, Хартри Отклонение от минимума, ккал/моль a -2667.241025 0.8 b -2667.242294 0 d -2667.240248 1.28 e - 2667.240484 1.14 Как видно из таблицы 2, для нафталина разница в минимумах на ППЭ для различных положений физической адсорбции составляет менее 1.3 ккал/моль, что значительно меньше, чем в случае адсорбции бензола.

Рассчитанная по реакции $C_{10}H_8 + C_{60} = C_{10}H_8...C_{60}$ энергия физической адсорбции для положения b (рис. 2.) составляет 10.44 ккал/моль, а для остальных положений уменьшается на указанную в таблице 1 величину. Следует заметить, что физическая адсорбция нафталина энергетически выгоднее, чем адсорбция бензола. При рассмотрении физической адсорбции фенантрена на поверхности фуллерена исходные структуры получали, пользуясь той же методикой, что и для нафталина, то есть к оптимизированным структурам нафталина добавляли ещё одно кольцо. Однако в данном случае было решено рассмотреть только две наиболее выгодные структуры и к каждой из них добавить дополнительное ароматическое кольцо в каждом из четырёх возможных неэквивалентных положений. Таким образом, всего было рассмотрено восемь различных исходных структур. Первые четыре исходные структуры были получены из одной и той же оптимизированной структуры, в которой молекула нафталина параллельна грани C₆, связь C-C между кольцами нафталина перпендикулярна паре рёбер грани C₆. Структуры получены добавлением дополнительного кольца относительно одной из четырёх связей C-C, в результате чего формируется фенантрен. Следующие четыре исходные структуры были сконструированы из молекулы нафталина, расположенной параллельно грани C₅. Как и в предыдущем случае, они были получены путём добавления дополнительного бензольного кольца относительно одной из четырёх связей C-C нафталина, в результате чего образуется фенантрен. Следует заметить, что в результате оптимизации четырёх структур из первой группы и четырёх структур из второй группы было получено всего два различных минимума на ППЭ, структуры которых показаны на рис. 3. а b

Рис. 3 - Оптимизированные структуры физической адсорбции фенантрена на фуллерене C₆₀ по данным PBE/SVP (VDW 06)

В первой структуре (рис. 2a) плоскость фенантрена повернута относительно плоскости фуллерена таким образом, что она не параллельна ни одной из его граней, а параллельна касательной к одной из вершин фуллерена. При этом один из атомов C фенантрена из центрального кольца находится практически над этой вершиной, расстояние между этими атомами составляет 2.99 Å. Центральное кольцо фенантрена располагается над ребром C₆-C₆ фуллерена. Вторая структура (рис. 2b) отличается от первой только тем, что центральное кольцо фенантрена ориентировано относительно ребра C₆-C₅ фуллерена. Кратчайшее расстояние между атомами углерода C_F фуллерена и C_{Ph} фенантрена) составляет 3.11 Å. Различие в полных энергиях двух структур, показанных на рисунке 3, составляет всего 0.41 ккал/моль с преимуществом первой структуры. Рассчитанная по реакции $C_{14}H_{12} + C_{60} = C_{14}H_{12}...C_{60}$ энергия физической адсорбции для первого положения (рис. 3) составляет 12.26 ккал/моль. Проведенный анализ распределения электронного заряда между адсорбированными молекулами и молекулой фуллерена показал, что в состоянии адсорбции молекулы остаются практически нейтральными, т.е.

перенос заряда с адсорбата на адсорбент пренебрежимо мал. Это убедительно показывает, что адсорбция имеет характер физической адсорбции, а не хемосорбции, когда наблюдается заметный перенос заряда с адсорбированной молекулы на адсорбент. Заключение Таким образом, в рамках проведённого исследования установлены наиболее вероятные положения физической адсорбции ароматических молекул бензола, нафталина и фенантрена на фуллерене C₆₀. Оценены геометрические параметры состояния адсорбции и энергии адсорбции частиц. Энергия физической адсорбции бензола, нафталина и фенантрена на фуллерене C₆₀ составляет 6.86, 10.44 и 12.26 ккал/моль соответственно, что коррелирует с числом ароматических колец в этих молекулах. Полученные данные будут использованы в качестве отправной точки в дальнейших наших исследованиях влияния функционализации фуллерена C₆₀ на адсорбцию этих частиц.