

СКАНИРОВАНИЕ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ, ЗАРЯДОВ НА АТОМАХ ПО МАЛЛИКЕНУ И ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ СИСТЕМ $C_{60}H$ И $C_{60}H_2$

А. А. Карпушин, С. А. Запрягаев, Е. В. Бутырская

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 04.04.2010 г.

Аннотация. Методом Хартри-Фока в базисе 3-21G с использованием программы Gaussian03 [1] и системы расширенных квантово-механических вычислений [2] выполнено сканирование полной энергии, заряда на атомах и молекуле водорода по Малликену, дипольного момента систем $C_{60}H$ и $C_{60}H_2$ при движении атома и молекулы водорода вдоль осей симметрии C_3 и C_5 фуллерена C_{60} . Показано, что путь реакции интеркаляции атома и молекулы водорода в фуллерен проходит через центр шестиугольника C_{60} .

Ключевые слова: фуллерен, интеркаляция водорода, путь реакции, квантово-химический расчет.

Abstract. The Hartree-Fock method and 3-21G basis set are used for the total energy, Mulliken charge and dipole moment scan of the systems $C_{60}H$ and $C_{60}H_2$. The investigation was made for the moving of the hydrogen atom and hydrogen molecule along C_{60} symmetry axes C_3 and C_5 . It is shown that intercalation reaction path of the hydrogen atom and hydrogen molecule gets through the centre of the hexagon.

Keywords: fullerene, hydrogen intercalation, reaction path, quantum-chemical calculation.

Прогресс в массовом использовании водорода в качестве экологически чистого источника энергии во многом зависит от решения проблемы эффективного способа его хранения и транспортировки. Наиболее перспективными водородоаккумулирующими матрицами в настоящее время представляются углеродные материалы (фуллерены и нанотрубки). Аккумуляция водорода данными веществами может осуществляться либо путем интеркаляции атомов (молекул) водорода внутрь фуллерена, либо путем химической реакции гидрирования, при которой происходит разрыв двойных связей углеродсодержащей матрицы и происходит образование связей C–H.

В результате реакции гидрирования атом водорода присоединяется к фуллерену с внешней стороны. Молекула фуллерена C_{60} после гидрирования всех двойных связей может содержать до 7,7 масс. % водорода ($0,92 \text{ м}^3$ на $1 \text{ кг } C_{60}H_{60}$). Однако получить такое соединение пока не удалось, хотя квантово-химические расчеты показывают его стабильность [3]. Производимые гидриды фуллеренов $C_{60}H_x$ (максимальный состав $C_{60}H_{36}$) содержат до 6 масс. % водорода. Это указывает на то, что некоторые из двойных связей в структуре фуллерена остаются неактивными. Интеркаляция атомов и молекул водорода в C_{60} и свойства интеркалированных комплексов интенсивно изучаются в литерату-

ре. Показана способность холодных фуллеренов поглощать 17 атомов водорода на одну молекулу C_{60} при обработке водородом под давлением порядка 70 атм. [4]. Показано, что интеркаляция молекулы H_2 в фуллерит осуществляется при температуре $240 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 30 атм в течение 200 ч [5].

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования процесса интеркаляции атома и молекулы водорода внутрь C_{60} методом Хартри-Фока в базисе 3-21G выполнено сканирование полной энергии, заряда на атомах и молекуле водорода по Малликену, дипольного момента систем $C_{60}H$ и $C_{60}H_2$ при движении атома и молекулы водорода вдоль осей симметрии фуллерена C_3 и C_5 (рис. 1, 2), поскольку это два наиболее вероятных пути интеркаляции. При движении атома (или молекулы) водорода конфигурация фуллерена C_{60} не менялась (симметрия I_h , радиус фуллерена, т.е. расстояние от центра фуллерена до любого из атомов углерода $3,52 \text{ \AA}$). Длины C=C и C–C связей в фуллерене равны $1,37$ и $1,45 \text{ \AA}$, соответственно. Ось симметрии C_3 проходит через центры диаметрально расположенных шестиугольников (рис. 1), расстояние между ними составляет $6,46 \text{ \AA}$. Ось C_5 проходит через центры диаметрально расположенных пятиугольников (рис. 1), расстояние между ними $6,68 \text{ \AA}$. Теоретически интеркаляция атомов и молекул водорода возможна также при их движении вдоль оси симметрии C_2 , т.е. через середину

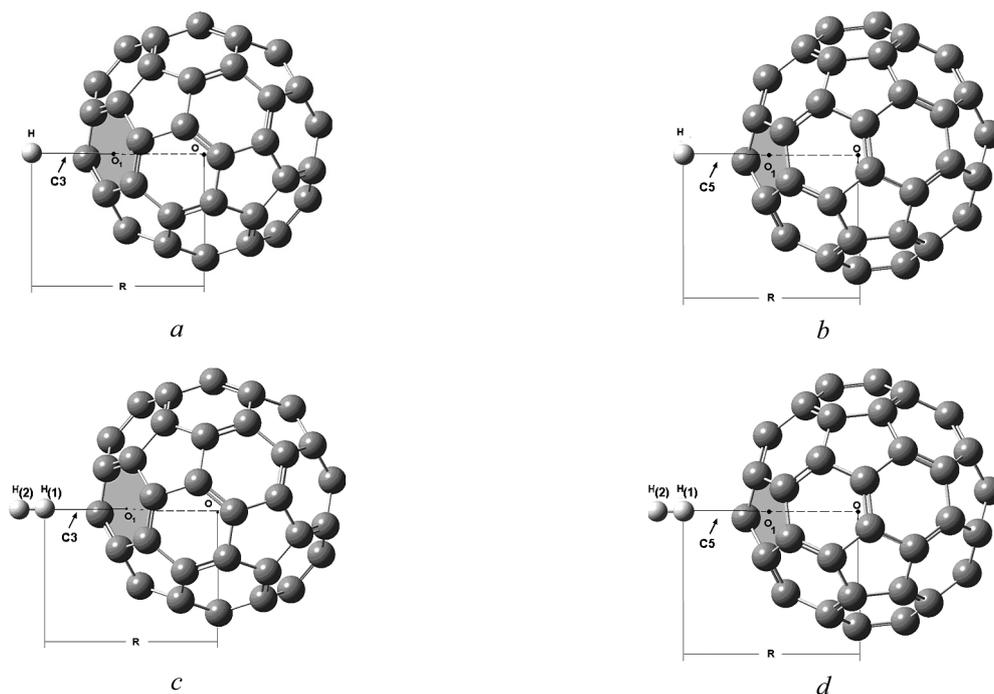


Рис. 1. Атом Н на оси симметрии C_3 фуллерена C_{60} (а) и на оси симметрии C_5 (b), R — расстояние от атома водорода Н до центра фуллерена О, O_1 — центр шестиугольника (пятиугольника), (ниже обозначено как система $C_{60}H$ (C_3), $C_{60}H$ (C_5)). Молекула H_2 на оси симметрии C_3 фуллерена (с) и на оси симметрии C_5 (d), R — расстояние от атома водорода $H_{(1)}$ до центра фуллерена О (ниже обозначено как система $C_{60}H_2$ (C_3), $C_{60}H_2$ (C_5)). Расстояние между атомами Н в молекуле водорода 0,74 Å

C=C связи, а также через середину C—C связи, однако этот путь интеркаляции маловероятен, поскольку требует существенного растяжения (или разрыва) двойных и одинарных связей углерод-углерод, а следовательно, и больших затрат энергии. Для каждого случая расстояние атома водорода R от центра фуллерена изменялось от 0 до 6—14 Å. Полученные зависимости зарядов на атомах по Малликену, полной энергии и дипольного момента исследованных систем представлены на рис. 3—9.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ графиков 3—9 позволяет сделать следующие выводы:

Система $C_{60}H$. Заряды по Малликену на атоме Н при его движении вдоль осей симметрии C_3 и C_5 (рис. 1 а,б) симбатны, но не тождественны (рис. 2а). Большой перенос заряда имеет место при движении вдоль оси C_5 , что обусловлено меньшей величиной расстояния атом водорода — атом углерода при прохождении атомом водорода поверхности фуллерена вдоль этой оси. При движении атома Н вдоль осей симметрии C_3 и C_5 заряд на атоме Н всюду положителен, что свидетельствует о переносе электронной плотности с атома водо-

рода на фуллерен, имеющем место в интервале $2,4 < R < 5$ Å, при значениях R вне этого интервала перенос заряда отсутствует (рис. 2а). Зависимость величины полной энергии систем $C_{60}H$ от расстояния R представлена на рис. 2б. Значение энергии имеет максимум при прохождении атомом водорода центра пяти- или шестиугольника на поверхности фуллерена, свидетельствующее от том, что конфигурация $C_{60}H$ с атомом водорода на поверхности фуллерена является переходным состоянием реакции интеркаляции атома водорода снаружи внутрь фуллерена и наоборот. При этом полная энергия системы, соответствующая конфигурации переходного состояния на оси симметрии C_3 , меньше таковой для случая оси симметрии C_5 . Это свидетельствует о том, что путь реакции интеркаляции атома водорода проходит через центр шестиугольника фуллерена. Энергии активации реакции интеркаляции атома Н изнутри фуллерена наружу и извне фуллерена внутрь практически одинаковы и равны 0,26 а.е. при движении вдоль оси C_3 и 0,32 а.е. при движении вдоль оси C_5 . Для системы $C_{60}H$ (C_3) снаружи имеется слабый минимум (глубина ямы 0,006 а.е. ~ 6 kT), свидетельствующий о связывании атома водорода вблизи поверхности фуллерена. Внутри фуллерена наиболее энергетически

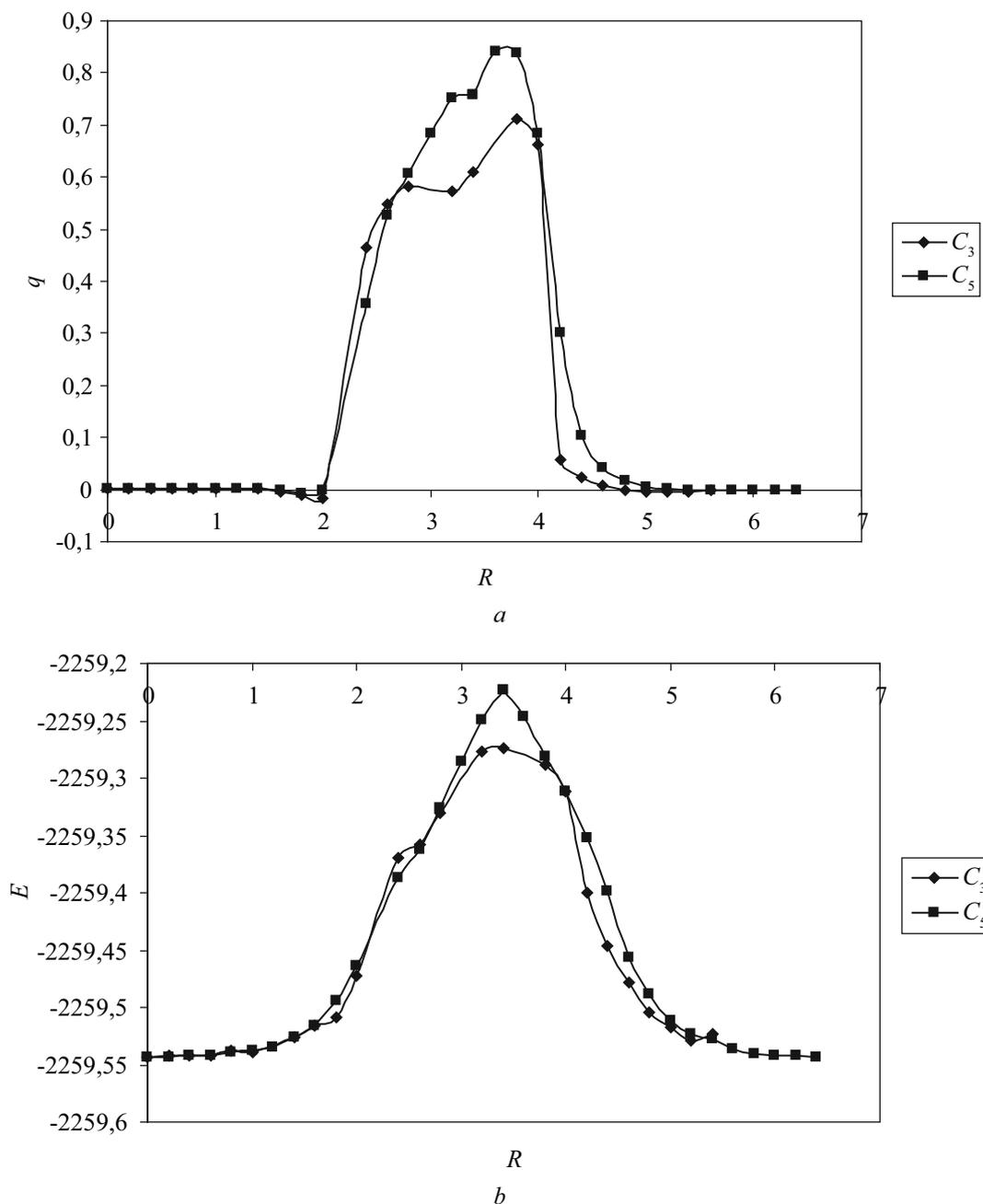


Рис. 2. Заряд q на атоме водорода по Малликену (а) и полная энергия (б) в а.е. системы $C_{60}H$ как функции расстояния R атома H до центра фуллерена (движение атома H вдоль осей симметрии C_3 и C_5)

выгодным является расположение атома водорода в центре клетки.

Система $C_{60}H_2$. Зависимость величины заряда по Малликену на молекуле H_2 от R для системы $C_{60}H_2$ (рис. 1b) при движении молекулы H_2 вдоль осей симметрии C_3 и C_5 представлена на рис. 3a, заряды на атомах водорода данной молекулы — на рис. 3b (движение вдоль C_3) и на рис. 3c (движение вдоль C_5). При нахождении молекулы водорода внутри фуллерена ее суммарный заряд по Малликену при движении вдоль осей C_3 и C_5 положителен (рис. 3a),

т.е. имеет место перенос электронной плотности с молекулы на фуллерен. Когда хотя бы один из атомов водорода молекулы H_2 находится снаружи фуллерена заряд на молекуле H_2 становится отрицательным, т.е. имеет перенос электронной плотности с фуллерена на молекулу H_2 . Зависимости величин заряда по Малликену на каждом из атомов водорода молекулы H_2 (рис. 3b, c) свидетельствуют о наличии областей поляризации молекулы водорода при ее движении вдоль осей C_3 и C_5 . Для большинства значений R знаки зарядов на атомах

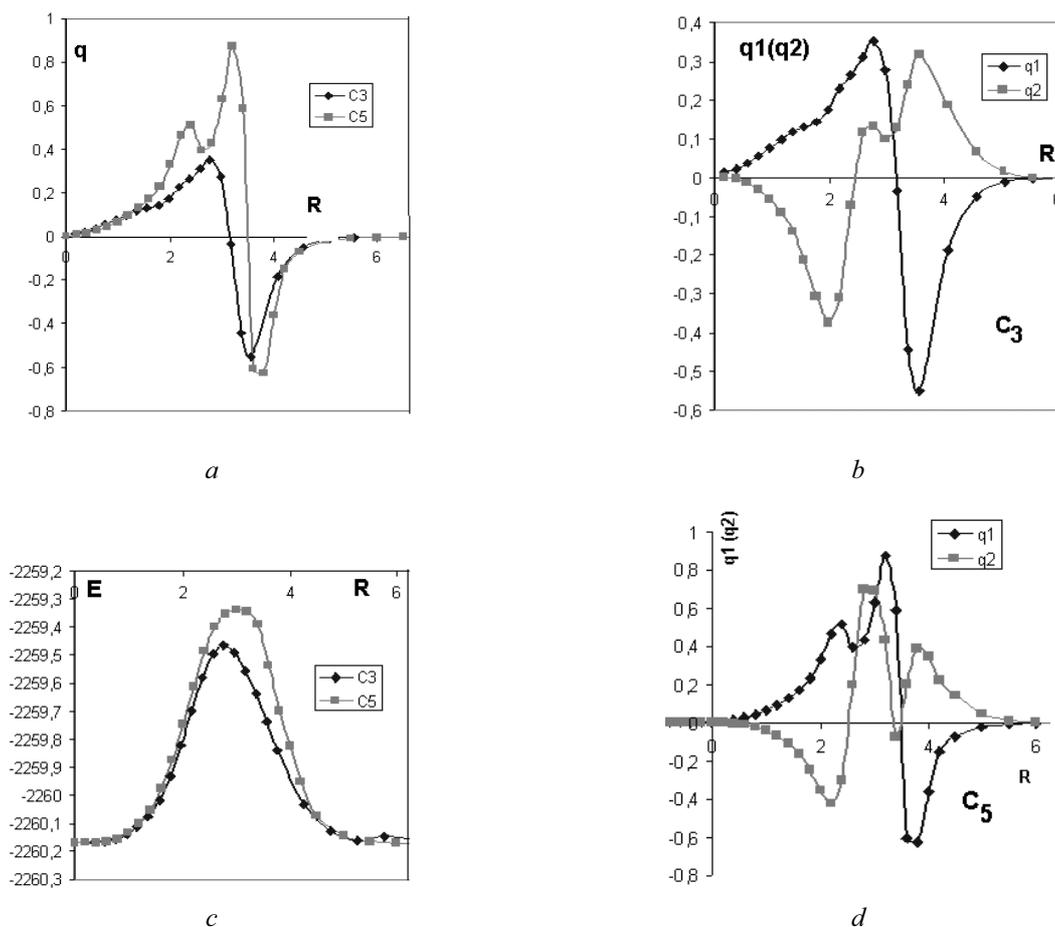
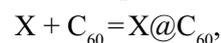


Рис. 3. Заряд q на молекуле H_2 (a), заряды q_1 и q_2 на атомах H молекулы водорода по Малликену (b, c) и полная энергия $E(d)$ в а.е. системы $C_{60}H_2$ как функции расстояния R атома H_1 до центра фуллера (движение молекулы водорода вдоль осей симметрии C_3 и C_5)

водорода противоположны (рис. 3b, c). В интервале $2,4 < R < 3,7 \text{ \AA}$ заряды на обоих атомах водорода положительны, вне этого интервала при $R < 5 \text{ \AA}$ заряд на одном из атомов водорода положителен, а на другом — отрицателен. При значении $R > 5 \text{ \AA}$ заряд на молекуле водорода становится равным нулю, перенос заряда отсутствует. Зависимость величины полной энергии системы $C_{60}H_2$ от расстояния R (рис. 1b) представлена на рис. 3d. Для всех систем значение энергии имеет максимум при прохождении атомом водорода H_1 поверхности фуллера, свидетельствующее от том, что данная конфигурация является переходным состоянием реакции интеркаляции молекулы водорода внутрь фуллера. Для системы $C_{60}H_2$ полная энергия системы, соответствующая конфигурации переходного состояния на оси симметрии C_3 , меньше таковой для случая оси симметрии C_5 . Это свидетельствует о том, что путь реакции интеркаляции молекулы водорода в фуллерен проходит через центр шестиугольника фуллера. Энергии активации реак-

ции интеркаляции молекулы H_2 изнутри наружу фуллера и извне внутрь фуллера практически одинаковы и равны 0,70 а.е. при движении вдоль оси C_3 и 0,82 а.е. при движении вдоль оси C_5 . Расчет показал, что зависимость дипольного момента системы $C_{60}H_2$ от расстояния R имеет осциллирующий характер при изменении R в случае нахождения молекулы H_2 внутри фуллера и близок к нулю при нахождении молекулы водорода вне фуллера.

Корректное описание процесса интеркаляции внутрь фуллера состоит в исследовании изменения энергии Гиббса ΔG° реакции интеркаляции



концентрационная константа равновесия которой определяется по формуле

$$K = \frac{[X@C_{60}]}{[X][C_{60}]} = \exp\left[-\frac{\Delta G^\circ}{R_0T}\right],$$

где $X = H, H_2$, R_0 — газовая постоянная, T — абсолютная температура, символ @ указывает на эндо расположение атома (молекулы) X.

Вероятность интеркаляции атома (молекулы) водорода внутрь фуллерена (без учета возможности туннелирования) определяется отношением

$$\frac{G^\circ(X@C_{60}) - G^\circ(C_{60}) - G^\circ(X)}{R_0T},$$

все стандартные энергии Гиббса должны быть рассчитаны для температуры T и давления, при котором осуществляется интеркаляция. Энергия Гиббса связана с энергией E (полной электронной энергией системы для абсолютного нуля температур), представленной на графиках *2b* и *3d*, соотношением

$$G^\circ = E + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}} + E_{\text{пост}} + R_0T - TS,$$

где $E_{\text{кол}}$, $E_{\text{вращ}}$, $E_{\text{пост}}$ — энергии колебательного, поступательного и вращательного движений, S — энтропия. В последнем выражении все слагаемые правой части, кроме первого, называются термическими добавками. Поскольку конфигурация фуллерена C_{60} в процессе расчета не менялась, то термические добавки к G° систем C_{60} и $X@C_{60}$ практически компенсируют друг друга и разность

$$\begin{aligned} G^\circ(X@C_{60}) - G^\circ(C_{60}) - G^\circ(X) &\approx \\ &\approx E(X@C_{60}) - E(C_{60}) - E(X) = \\ &= E(X@C_{60}) - E(C_{60}) \end{aligned}$$

Таким образом, изменение стандартной энергии Гиббса можно считать приближенно равным изменению полной энергии. Отсюда следует, что интеркаляция будет наиболее вероятна вдоль того пути, где минимально изменение полной энергии системы, расчет которой выполнен в настоящей

работе (рис. *2b*, *3d*). Проведенный расчет позволяет сделать вывод, что интеркаляция атома водорода внутрь фуллерена осуществляется в большей степени при движении атома водорода вдоль оси C_3 (без учета туннелирования).

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы, ГК № П846 от 25.05.2010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.2, Gaussian Inc.: Pittsburgh PA. 2003.
2. Система расширенных квантово-механических вычислений на базе результатов расчета программы Gaussian03: Свидетельство №2009611277/ С. А. Запругаев, А. А. Карпушин. — 3с. — (Заявка №20009610020, 11.01.09. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 2.03.09). — 0,1 п.л.
3. Zdetsis A. D. Phys. Rev. B 77, 2008, p. 115402 (1—5).
4. <http://kristall.lan.krasu.ru/Education/Lecture/carbon/carbon6/carbon6.html>
5. Зиновьев П. В., Зорянский В. Н., Силяева Н. Б. Физика низких температур: 2008, Том 34, Вып. 6, С. 609—612.

Бутырская Елена Васильевна — профессор каф. аналитической химии ВГУ; тел.: (4732) 208-932, e-mail: bev5105@yandex.ru

Запругаев Сергей Александрович — профессор каф. цифровых технологий ВГУ; тел.: (4732) 208-932, e-mail: bev5105@yandex.ru

Карпушин Андрей Александрович — аспирант каф. цифровых технологий ВГУ; тел. (4732) 208-932, e-mail: bev5105@yandex.ru

Butyrskaya Elena. V. — PhD, professor of Analytical Chemistry Chair of Voronezh State University; tel. (4732) 208-932, e-mail: bev5105@yandex.ru

Zapryagaev Sergey. A. — PhD, professor of digital technology Department of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-932, e-mail: bev5105@yandex.ru

Karpushin Andrew. A. — post graduate student of digital technology Department of Voronezh State University; tel.: (4732) 208-932, e-mail: bev5105@yandex.ru