

УДК 544.18

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

Смагулова Альбина Қайратқызы

smagulova.ak@mail.ru

Магистрант 2-го курса специальности «Химия-6М060600», Евразийского Национального университета Л.Н. Гумилева.

Научный руководитель – Машан Т.Т.

Введение

В последние годы все большую популярность набирают исследования свойств полупроводящих материалов. Одним из таких являются фуллерены, которые были открыты в прошлом веке профессорами Крото и Смолли[1]. Также для получения, в прошлом веке был открыт ряд методов синтеза фуллеренов. Один из методов синтеза был открыт Кратчмером[2], который был затем сменен методом Чурилова[3].

Процессы производства фуллеренов включают следующие пять подпроцессов: (I) синтез фуллеренов или фуллеренсодержащей сажи; (II) добыча; (III) разделение (очистка) для каждой молекулы фуллерена с получением чистых фуллеренов, таких как C₆₀; (IV) синтез производных (в основном с использованием методов органического синтеза); (V) другая последующая обработка, такая как дисперсия в матрице. На практике используются два метода синтеза: метод дуги и метод сгорания. Последний, обнаруженный в Массачусетском технологическом институте, предпочтителен для крупномасштабного промышленного производства[4-5]. В случае метода Кратчмера (метод дуги) выход фуллеренов составляет 6-

20%.

Несмотря на большой объем экспериментальных исследований, теоретическое исследование образования фуллеренов не было произведено. И многие аспекты остаются не ясными. Например какова вероятность образования фуллеренов по сравнению с вероятностью образования полиароматических углеводородов. Трудно предсказать какова будет эта разница. Однако, с помощью современных методов квантово-химического моделирования, в особенности полуэмпирических методов можно предсказать поведение системы.

В работе мы рассматриваем энергетический аспект образования фуллеренов в процессе сажеобразования. Предлагается модель образования фуллеренов в несколько стадий и приводится сравнение с моделью образования полициклических ароматических углеводородов.

Все расчеты приведены для наиболее известного представителя класса фуллеренов C₆₀.

Вычислительные методы.

Расчеты были проведены с использованием программного пакета Gaussian09[6], которая позволяет рассчитывать оптимальную геометрию и термодинамические характеристики. Основной характеристикой взятой за критерий протекания реакции служит общая энергия молекулы, рассчитанная при температуре 1000К.

Для расчетов был выбран полуэмпирический метод PM6[7]. Как известно фуллерены образуются в температурном интервале от 1000К до 2000К[3]. С этой целью оценки общей энергии кластеров молекул были проведены для 1000К. После оптимизации структур молекул C_n, C_m и C_{m+n}, была рассчитана энергия образования молекул для 1000К. Энергия химической реакции C_n+ C_m= C_{m+n} рассчитана по формуле:

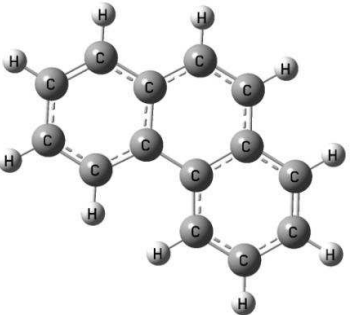
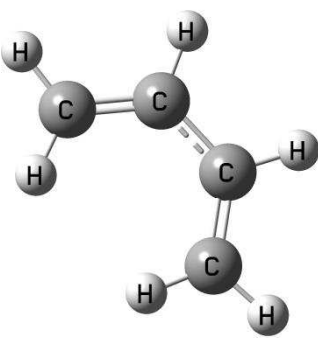
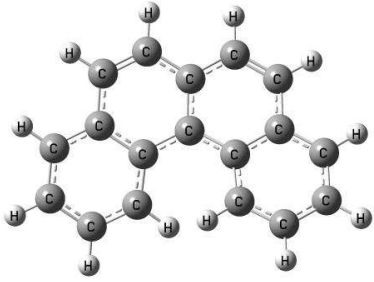
$$\Delta E_{\text{реакции}} = E_{\text{образования}}(C_{n+m}) - (E_{\text{образования}}(C_n) + E_{\text{образования}}(C_m))$$

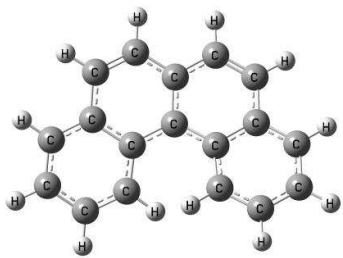
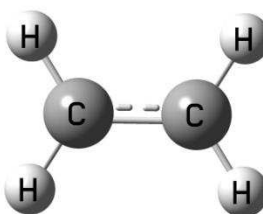
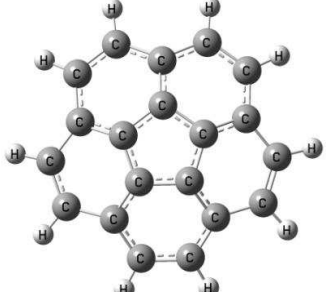


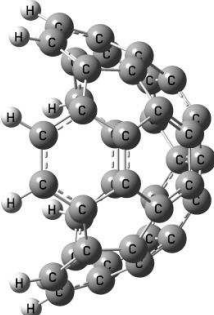
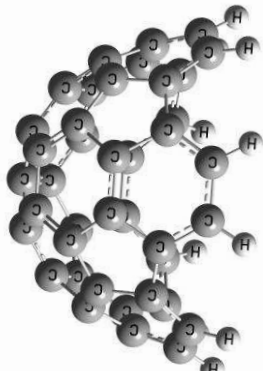

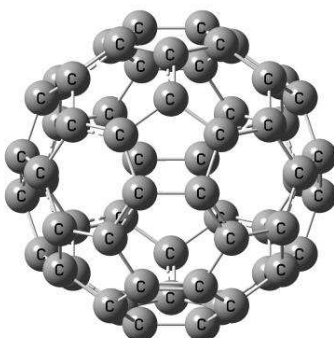
Результаты и обсуждение

Первоначально структуры молекул были оптимизированы, с оптимизированными молекулами проведен ряд расчетов реакций и механизмов. Модели реакций показаны на в таблице 1. Под заглавием «Реакции с изогнутыми кластерами» показаны реакции образования изогнутых и искривленных молекул, в то время как в «Плоские полциклические ароматические углеводороды» показаны плоские молекулы.

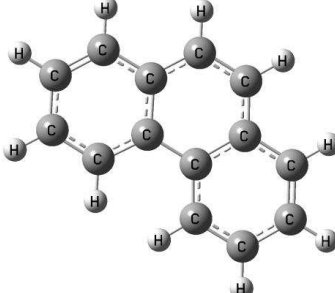
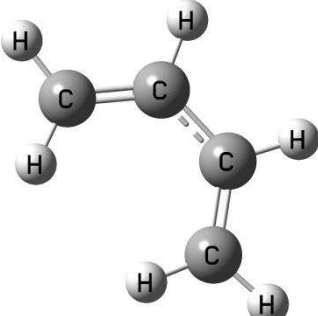
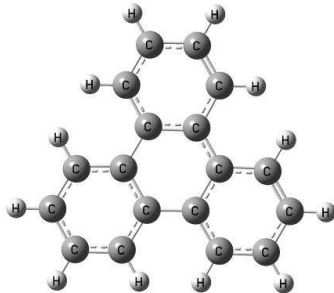
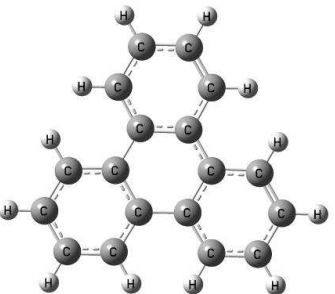
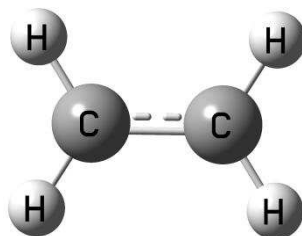
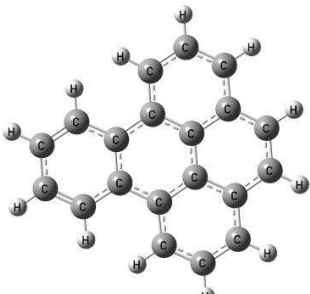
Под номером 1 выступает реакция C₁₄+C₄=C₁₈, затем под номером 2 C₁₈+C₂=C₂₀, под номером 3 C₂₀+C₂₀=C₄₀ и в конце C₄₀+C₂₀=C₆₀. Результаты расчетов энергий реакций (ккал/моль) молекул показаны в таблице 2. Как видно количество атомов что в молекулах, являющихся исходными для фуллерена, что в реакциях ПЦАУ одно и то же.

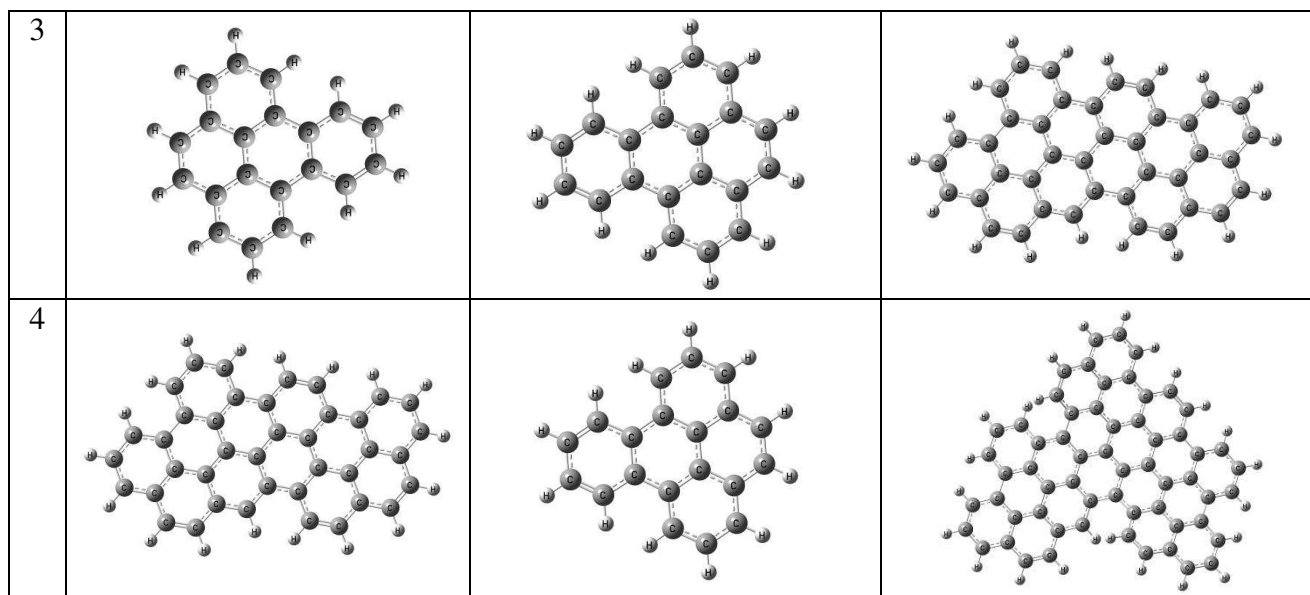
Таблица 1 - Структуры исходных двух соединений и конечного продукта реакции. Номер реакции соответствует стадии.

| № | Реакции с изогнутыми кластерами | | |
|---|---|---|---|
| | Исходное соединение 1 | Исходное соединение 1 | Продукт |
| 1 |  |  |  |

| | | | |
|---|--|--|--|
| 2 |  |  |  |
| 3 |  |  |  |
| 4 |  |  |  |

Плоские полциклические ароматические углеводороды

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 |  |  |  |
| 2 |  |  |  |



Для всех структур были рассчитаны колебательные спектры в которых не обнаружено отрицательных частот, что говорит о положении кластеров на кривой потенциальной поверхности, а именно, что молекулы находятся в энергетическом минимуме.

Таблица 2 - Энергии реакций

| | ΔE (изогнутых молекул) | ΔE (плоских молекул) |
|------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| $C_{14}+C_4=C_{18}$ | -28,676 | -28,889 |
| $C_{18}+C_2=C_{20}$ | -50,804 | -31,084 |
| $C_{20}+C_{20}=C_{40}$ | -90,581 | -50,764 |
| $C_{40}+C_{20}=C_{60}$ | -187,252 | -50,822 |

Как видно из таблицы образование изогнутых молекул гораздо энергетически выгодно чем, образование плоских ПЦАУ, при этом разница увеличивается по мере увеличения количества атомов в молекуле.

Однако совсем иная ситуация с общей энтропией. В случае изогнутых кластеров энтропия значительно меньше, чем в случае с плоскими кластерами.

Заключение

С использованием метода РМ6 были исследованы энергии реакций образования молекул фуллерена в плазме. Метод РМ6 оказался подходящим для операции оптимизации, что видно в результатах расчетов частот.

Согласно результатам расчетов кластеров углеводородов, энергетически более выгодно образование фуллеренов, чем образование ПЦАУ, что говорит о возможной адекватности модели реакций. Но экспериментально, как известно, также происходит и образование полициклических ароматических углеводородов, которые обладают гораздо большей энтропией. При этом стоит заметить увеличение разницы в общей энергии с увеличением атомов (в случае изогнутых молекул энергия реакций более отрицательна, чем в случае плоских), что может быть связано с высокой симметрией молекул-предшественников фуллерена.

Список использованных источников

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene//Nature, 1985, V 318, P 162.
2. Kratschmer W, Fostiropoulos K, Huffman DR. The success in synthesis of macroscopic quantities of C // Chem Phys Lett 1990 V170, P167

3. G.N. Churilov, P.V. Novikov, V.E. Tarabanko, V.A. Lopatin, N.G. Vnukova, N.V. Bulina, On the mechanism of fullerene formation in a carbon plasma // *Carbon*, 2002, V 40, P 891-896
4. Osawa, Eiji, Perspectives of Fullerene Nanotechnology. *Springer Science & Business Media*, 2002, pp. 29
5. ^ Arikawa, Mineyuki, *Fullerenes—an attractive nano carbon material and its production technology*// *Nanotechnology Perceptions*, 2006, V 2 (3) P 121–128
6. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE et al Gaussian 09, Revision C.01 (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010)
7. J. J. P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods. V. Modification of NDDO approximations and application to 70 elements// *J. Mol. Model.*, 2007, V 13, P 1173-213.