

DOI: 10.15643/mmcct-2023-23

# Модель распределенной поляризуемости ковалентно связанных фуллереновых наноагрегатов

А. А. Тухбатуллина\*, Д. Ш. Сабиров

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

\*Email: kalieva.alina@rambler.ru

Проведено теоретическое исследование распределения поляризуемости по атомам в димере  $(C_{60})_2$  и изомерных тримерах  $(C_{60})_3$ . Рассчитанные вклады атомов в общую поляризуемость использованы для интерпретации причины ее нелинейного роста при увеличении количества фуллереновых каркасов в соединении. Построены «карты», визуализирующие распределение свойства по атомам молекул.

**Ключевые слова:** фуллерен, димер и тримеры фуллерена, изомерия, средняя поляризуемость, экзальтация поляризуемости, распределённая поляризуемость, метод теории функционала плотности.

Олигомеры фуллерена перспективны в качестве строительных блоков наноразмерных устройств, поэтому актуально изучение их свойств во внешних электрических полях [1–3]. Важнейшим молекулярным параметром, определяющим поведение молекул в электрическом поле, является поляризуемость ( $\alpha$ ) [4]. В предшествующих теоретических исследованиях нами была обнаружена суперрадикальность средней поляризуемости частиц  $(C_{60})_n$  ( $n = 2 - 6$ ), т.е. положительное отклонение рассчитанных значений  $\alpha[(C_{60})_n]$  от  $n\alpha(C_{60})$  [5–7]. В литературе существует объяснение этого феномена для  $(C_{60})_2$  при рассмотрении его в виде системы двух взаимодействующих диэлектрических сфер [8]. Однако этот подход не объясняет возникновения экзальтации поляризуемости в олигомерах с  $n > 2$ . Мы предположили, что использование модели распределённой поляризуемости к этим соединениям позволит интерпретировать возникающие нелинейные изменения в поляризуемости олигомеров  $(C_{60})_n$ . Ранее подобная модель была успешно применена к эндоэдральным комплексам и экзоэдральным производным фуллеренов [9, 10].

Структуры димеров и тримеров оптимизированы методом теории функционала плотности TPSS/TZVP в программе GAUSSIAN [11]. Смоделировано четыре варианта распределения зарядов Хиршфельда на атомах каждой из исследуемых структур: с наложением полей  $F_\gamma$ , имеющих одну ненулевую компоненту вдоль оси  $\gamma$  ( $\gamma = x, y$  или  $z$ ), и без приложенного поля. Полученные значения зарядов в дальнейшем использованы для вычисления атомных вкладов в среднюю поляризуемость молекул. Использованная расчетная схема подробно описана в работе [9]. Сумма всех атомных вкладов  $\alpha_i$  наноструктуры определяет ее среднюю поляризуемость. Экзальтация поляризуемости  $(C_{60})_n$  характеризуется как разница между средней поляризуемостью, рассчитанной методом DFT, и соответствующим аддитивным значением –  $n$ -кратной средней поляризуемостью исходного  $C_{60}$ , рассчитанной тем же методом:

$$\Delta\alpha_{(C_{60})_n} = \alpha_{(C_{60})_n} - n\alpha_{C_{60}} \quad (1)$$

Используемое в формуле значение средней поляризуемости фуллерена  $C_{60}$  равно  $80.3 \text{ \AA}^3$ , что соответствует экспериментальным ( $\alpha_{(C_{60})_{\text{эксп}}} \sim 80 \text{ \AA}^3$ ) [12–14]. Экспериментальные сведения о поляризуемости  $(C_{60})_2$  и  $(C_{60})_3$  в литературе отсутствуют.

Рассчитанные значения средней поляризуемости  $\alpha$ , экзальтации поляризуемости  $\Delta\alpha$  молекул  $(C_{60})_2$  и  $(C_{60})_3$  представлены в табл. 1. Экзальтация поляризуемости  $\Delta\alpha$  характерна для всех тримеров. Это согласуется с предыдущими оценками методом PBE/3 $\zeta$  [7].

Таблица 1. Поляризуемость и структурные параметры  $(C_{60})_2$  и  $(C_{60})_3$  рассчитанные методом TPSS/TZVP

Молекула	Средняя поляризуемость, $\alpha$ ( $\text{\AA}^3$ )	Экзальтация поляризуемости, $\Delta\alpha$ ( $\text{\AA}^3$ ) <sup>1</sup>	Вклад центрального каркаса ( $\text{\AA}^3$ )	Вклад краевого каркаса ( $\text{\AA}^3$ )	Удалённость терминальных каркасов, $L$ ( $\text{\AA}$ ) <sup>2</sup>
$(C_{60})_2$	174.54	13.94	n/a	87.27	9.710
циклический $(C_{60})_3$	272.90	32.00	90.97 <sup>3</sup>	90.97 <sup>3</sup>	9.655
<i>e</i> - $(C_{60})_3$	267.83	26.93	83.26	92.28	12.833
<i>trans</i> -4- $(C_{60})_3$	270.77	29.87	78.13	96.32	14.714
<i>trans</i> -3- $(C_{60})_3$	273.49	32.60	75.52	98.99	15.804
<i>trans</i> -2- $(C_{60})_3$	276.38	35.48	70.56	102.91	17.319
<i>trans</i> -1- $(C_{60})_3$	277.29	36.39	67.22	105.03	18.210

<sup>1</sup>Рассчитано по уравнению (1).

<sup>2</sup>Удалённость означает расстояние между центрами масс крайних фуллереновых каркасов. Расстояния между фуллереновыми каркасами одинаковы в циклическом  $(C_{60})_3$ .

<sup>3</sup>В циклическом изомере  $(C_{60})_3$  невозможно выделить терминальные и центральные каркасы – все каркасы фуллеренов вносят одинаковый вклад в молекулярное свойство.

В ряду изомеров *e*-, *trans*-4, *trans*-3, *trans*-2, *trans*-1 значения средней поляризуемости и удаленность краевых каркасов друг от друга растут симбатно. Исключением является циклический представитель, топологически отличающийся от других изомеров из-за своей замкнутой структуры. Ранее на примере изомерных  $(C_{60})_6$  нами было исследовано влияние геометрии и топологии на поляризуемость молекул и показано преимущественное влияние первого фактора [15]. В настоящей работе показано также и влияние топологии молекулы на экзальтацию поляризуемости.

Дополнительно для каждой молекулы оценивались вклады в молекулярное свойство от центрального и терминальных каркасов. Мы обнаружили, что в целом вклад центрального каркаса  $\alpha_{\text{centr}}$  (здесь мы не рассматриваем  $(C_{60})_2$  и циклический  $(C_{60})_3$ , т.е. молекулы, в которых каркасы идентичны) заметно меньше, по сравнению с вкладом краевых каркасов (рис. 1). Уменьшение вкладов центральных и увеличение вкладов краевых каркасов тем больше, чем больше расстояние между последними. Следовательно, краевые каркасы играют решающую роль для экзальтации поляризуемости, так как их вклады доминируют.

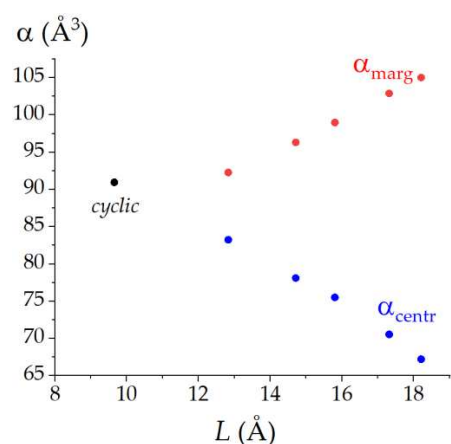


Рис. 1. Вклады центральных и терминальных фуллереновых каркасов ( $\alpha_{\text{centr}}$  и  $\alpha_{\text{marg}}$  соответственно) в среднюю поляризуемость  $(C_{60})_3$  в зависимости от удаленности последних.

Значения атомных вкладов были использованы нами для построения карт распределенной поляризуемости. Разбиение атомов молекулы по цветам происходило в зависимости от процентного отношения их поляризуемости к наибольшему атомному вкладу в молекуле, принимаемому за 100%.

Согласно проведенным расчетам наиболее поляризуемые атомы в  $(C_{60})_3$  расположены на краях терминальных фуллереновых каркасов (рис. 2, красные атомы). Это

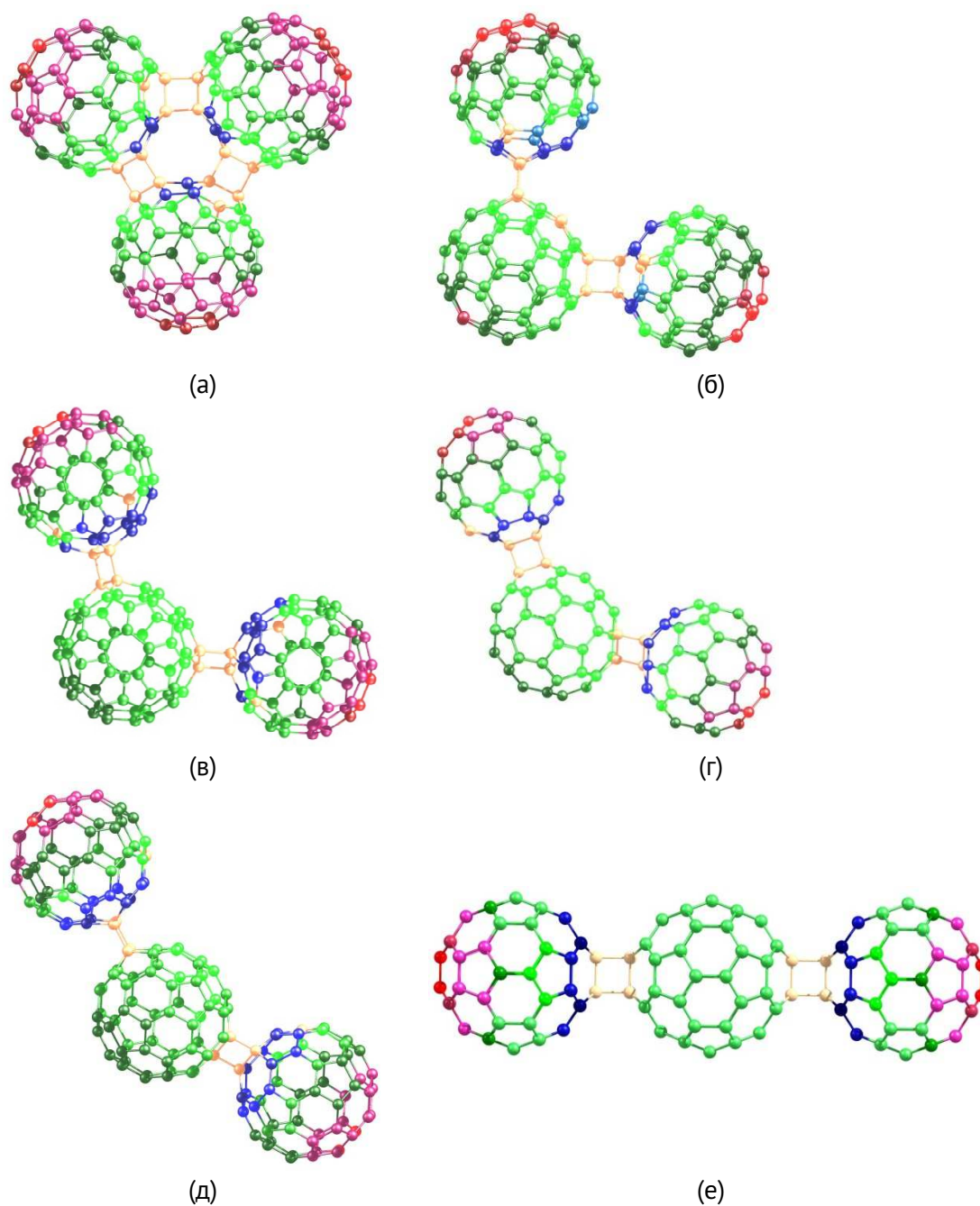


Рис. 2. Карты распределенной поляризуемости тримеров  $(C_{60})_3$ : (а) циклический, (б) *e*, (в) *trans*-4, (г) *trans*-3, (д) *trans*-2, и (е) *trans*-1. Цветовая схема: синий – отрицательные атомные вклады; другие цвета – положительные атомные вклады: бежевый (0–4%), зеленый (5–68%), розовый (69–96%), красный (96–100%) соответствуют проценту вклада относительно максимального вклада в дипольную поляризуемость наноструктуры.

означает, что атомные заряды индуцируются на этих атомах при взаимодействии наноструктуры с электрическим полем. При переходе к центральным каркасам  $(C_{60})_3$  атомные вклады в молекулярное свойство становятся меньше. Тот факт, что максимальные заряды должны возникать на наиболее удаленных атомах, позволяет объяснить зависимость экзальтации поляризуемости  $(C_{60})_3$  от линейных размеров, поскольку

определению дипольный момент зависит от расстояния  $L$  между центрами разноименных зарядов в молекуле:

$$\mu_{\text{ind}} = \Delta q L \quad (2)$$

где  $\Delta q$  – величина переноса заряда [16].

Наименьшим положительным атомным вкладом в среднюю поляризуемость  $(C_{60})_3$  обладают атомы, окрашенные на рисунке в бежевый цвет. Эти атомы в основном представляют собой  $sp^3$ -гибридизированные атомы циклобутановых фрагментов, связывающих фуллереновые звенья в одну наноструктуру.

Атомам синего цвета соответствуют отрицательные значения поляризуемости. Мы полагаем, что отрицательные атомные вклады связаны со сдвигом электронной плотности в другие части молекулы. Таким образом,  $sp^2$ -гибридизованные атомы с ненулевыми вкладами ответственны за экзальтацию поляризуемости  $(C_{60})_n$ . Напротив, вклады  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода в местах соединения фуллереновых звеньев ничтожно малы.

Подобная тенденция наличия наибольших вкладов у краевых атомов наблюдается также для димера  $(C_{60})_2$  и изомерных ему структур: трубчатого фуллерена  $C_{120}$  и структуры *nanopeanut* (рис. 3). Отметим, что эти наноструктуры не содержат каркасов  $C_{60}$ . Таким образом, решающий вклад краевых атомов в поляризуемость молекулы представляется общим свойством углеродных наноструктур.

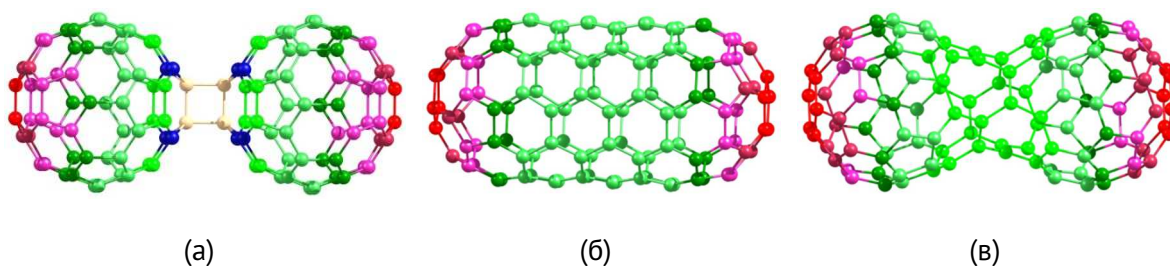


Рис. 3. Карты распределенной поляризуемости димера  $(C_{60})_2$  (а) и его изомеров, трубчатого фуллерена (б) и наноарахиса (в). Цветовая схема такая же, как на рис. 2.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-13-20095).*

## Литература

1. Goedde B., Waiblinger M., Jakes P., Weiden N., Dinse K.-P., Weidinger A. // *Chem. Phys. Lett.* **2001**. V. 334. P. 12.
2. Plant S.R., Jervic M., Morton J.J.L., Ardavan A., Khlobystov A.N., Briggs G.A.D., Porfyrakis K. // *Chem. Sci.* **2013**. V. 4. P. 2971.

3. Zhechkov L., Heine T., Seifert G. // *J. Phys. Chem. A*. **2004**. V. 108. P. 11733.
4. Bonin K. D., Kresin V. V. *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules, and Clusters* // *World Scientific: Singapore* : River Edge. NJ. 1997.
5. Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S., Sabirov D.S. // *Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct.* **2018**. V. 26. P. 661.
6. Sabirov D.Sh., Terentyev A.O., Bulgakov R.G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**. V. 16. P. 14594.
7. Sabirov D.Sh. // *RSC Adv.* **2013**. V. 3. P. 19430.
8. Swart M., van Duijnen P.T. // *J. Mater. Chem.* **2015**. V. 3. P. 23.
9. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // *Chem. Sci.* **2013**. V. 4. P. 2349.
10. Tukhbatullina A.A., Khamitov E.M., Sabirov D.Sh. // *Comput. Theor. Chem.* **2019**. V. 1149. P. 31.
11. Frisch M.J. et al., *Gaussian 03, Revision D3.01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2013.
12. Antoine R., Dugourd P., Rayane D., Benichou E., Broyer M., Chandezon F., Guet C. // *J. Chem. Phys.* **1999**. V. 110. P. 9771.
13. Sohmen E., Fink J., Krätschmer W. // *Z. Phys. B Condens. Matter.* **1992**. V. 86. P. 87.
14. Ballard A., Bonin K., Louderback J. // *J. Chem. Phys.* **2000**. V. 113. P. 5732.
15. Pankratyev E.Y., Tukhbatullina A.A., Sabirov D.Sh. // *Physica E.* **2017**. V. 86. P. 237.
16. Broyer M., Antoine R., Benichou E., Compagnon I., Dugourd P. Rayane D. // *C. R. Physique.* **2002**. V. 3. P. 301.