

DOI: 10.15643/swipc-2023-29

Вычислительная химия фуллеренов

Д. Ш. Сабиров*, А. А. Тухбатуллина, И. С. Шепелевич

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

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

*Email: sabirovdsh@mail.ru

Рассмотрены основные теоретические подходы, применяемые для изучения фуллеренов и родственных соединений.

Ключевые слова: фуллерены, квантовая химия, принцип минимума энергии, принцип минимума поляризуемости, структурные дескрипторы.

Квантовая химия, являющаяся приложением квантовой механики к молекулярным системам и твердым телам, предоставляет исследователям набор методов и процедур, позволяющих вычислить из первых принципов структурные параметры исследуемых систем, их энергию, молекулярные и спектральные свойства [1]. Химические реакции в квантовой химии разбиваются на элементарные стадии и аппроксимируются движением по поверхности потенциальной энергии (ППЭ), на которой исходным веществам, интермедиатам и продуктам соответствуют точки минимума, а переходным состояниям – точки минимакса. Анализ ППЭ позволяет вычислить термодинамические и активационные параметры элементарных стадий и оценить константы скорости по уравнению Эйринга [2].

В ИНК УФИЦ РАН несколько научных групп работают с фуллеренами и их производными. Изучение этих сложных химических соединений происходит с привлечением квантовохимических расчетов [3]. Можно выделить следующие «уровни» взаимодействия теории и эксперимента. В самом простом случае квантовохимические расчеты используются для интерпретации экспериментальных данных, например, спектральной информации, где важным является соотнесение наблюдаемых сигналов с атомами, связями, химическими группами (в качестве примеров – анализ спектров ЯМР и ИК производных фуллерена C_{60} [4–6]).

Данные квантовохимических расчетов могут дополнять экспериментальные данные в случае неполноты последних по причине трудоемкости или невозможности эксперимента, например, при изучении сложных химических систем, в которых одновременно протекают несколько (иногда десятки) взаимосвязанных реакций, сверхбыстрые процессы или химические реакции в условиях экстремальных температур и давлений. Здесь квантовая химия помогает также понять химизм процесса через изучение структуры и электронного строения лабильных интермедиатов. В этом ключе методами DFT нами изучались радикальные реакции фуллеренов [7, 8], озонолиз фуллеренов [9], образование эндофуллеренов [10] и др.

Наконец, теория может носить исключительно предиктивный характер и использоваться для дизайна новых соединений и предсказания неизвестных процессов. В качестве примера таких исследований – исследование возможности получения производных C_{60} с химическими группами, связанными с фуллереновым каркасом изнутри, в процессе «раздавливания» известного эндофуллерена $H_2O@C_{60}$ [11].

Стоит выделить класс задач, в которых «энергетическая парадигма» работает плохо. Например, иногда вопреки анализу ППЭ в реакционной системе происходит накопление энергетически невыгодных продуктов. Во-первых, накопление того или иного продукта зависит от баланса реакции его образования и дальнейших превращений – и не всегда можно теоретически учесть все каналы расхода изучаемого химического соединения. Во-вторых, существуют примеры высокоэнергетических процессов, когда энергия реагирующих частиц настолько высока, что они могут преодолеть любой активационный барьер, т.е. вступить в любую из альтернативных химических реакций.

Проблемы неполноты термодинамической картины в своих исследованиях мы решаем за счет изучения дополнительных параметров химических систем, таких как поляризуемость. Принцип минимума поляризуемости предложен относительно давно [12, 13]. Нельзя сказать, что он получил широкое распространение, хотя интерес к этому молекулярному свойству с течением времени не ослабевает [14, 15]. Мы обнаружили, что принцип минимума поляризуемости хорошо работает в химии и астрохимии фуллеренов и других соединений, богатых углеродом [16]. Для материаловедения представляет интерес корреляция между параметрами КПД органических солнечных батарей на основе фуллеренов и их анизотропией поляризуемости [17], а также расчет коэффициентов диэлектрического экранирования инкапсулированных атомов/молекул в эндофуллеренах по параметрам депрессии поляризуемости [18].

В случае высокоэнергетических процессов – если они носят вероятностный характер – можно отказаться от рассмотрения энергетических и молекулярных параметров, заменив их структурными дескрипторами. В качестве таких дескрипторов в своих исследованиях мы применяем информационную энтропию [19] и топологические параметры молекул [20]. В частности, используя информационную энтропию, мы попытались объяснить преимущественное образование фуллерена C_{60} в условиях электродугового испарения графита [21].

Информационно-энтропийные дескрипторы могут быть использованы для машинного анализа структурных паттернов сложных (например, многокаркасных) соединений фуллеренов и их изменений в химических процессах, что важно для цифровой классификации углеродных наноструктур [22] и компьютерных алгоритмов установления неизвестной химической структуры по известным структурным параметрам ее превращений [23].

Работы по вычислительной химии фуллеренов выполняются при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-13-20095.

Литература

1. Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.
2. Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А. Прикладная квантовая химия. Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций. М.: Химия, 1979.
3. Группа молекулярного моделирования ИНК: <http://ink-ran.ru/ru/lab-math-carbon-rich>.
4. Pankratyev E. Yu., Tulyabaev A. R., Khalilov L. M., J. Comput. Chem. 2011, 32, 1993–1997.
5. Kiryanov I. I., Tulyabaev A. R., Mukminov F. Kh., Khalilov L. M., J. Chemometrics 2018, 32, e3037.
6. Kinzyabaeva Z. S., Sabirov D. Sh., Ultrason. Sonochem. 2020, 67, 105169.
7. Sabirov D. Sh., Garipova R. R., Bulgakov R. G., J. Phys. Chem. A 2013, 117, 13176.
8. Sabirov D. Sh., Garipova R. R., Bulgakov R. G., Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct. 2015, 23, 1051.
9. Sabirov D. Sh., Khursan S. L., Bulgakov R. G., J. Mol. Graph. Model. 2008, 27, 124.
10. Sabirov D. Sh., Terentyev A. O., Sokolov V. I., RSC Adv. 2016, 6, 72230.
11. Sabirov D. Sh., J. Phys. Chem. C 2013, 117, 1178.
12. Ghanty T. K., Ghosh S. K., J. Phys. Chem. 1996, 100, 12295.
13. Hohm U., J. Phys. Chem. A 2000, 104, 8418.
14. Loukhovitski B. I., Sharipov A. S., J. Phys. Chem. A 2021, 125, 5117.

15. Sharipov A. S., Loukhovitski B. I., Struct. Chem. 2019, 30, 2057.
16. Sabirov D. Sh., Tukhbatullina A. A., Shepelevich I. S., ACS Earth & Space Chem. 2022, 6, 1.
17. Sabirov D. Sh., J. Phys. Chem. C 2016, 120, 24667.
18. Sabirov D. Sh., Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct. 2020, 28, 71.
19. Sabirov D. Sh., Shepelevich I. S., Entropy 2021, 23, 1240.
20. Sabirov D. Sh., Ori O., László I., Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct. 2018, 26, 100.
21. Sabirov D. Sh., Ōsawa E., J. Chem. Inf. Model. 2015, 55, 1576.
22. Sabirov D. Sh., Ori O., Tukhbatullina A. A., Shepelevich I. S., Symmetry 2021, 13, 1899.
23. Sabirov D. Sh., Tukhbatullina A. A., Shepelevich I. S. Symmetry 2022, 14, 1800.

Computational chemistry of fullerenes

D. Sh. Sabirov*, A. A. Tukhbatullina, I. S. Shepelevich

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: sabirovdsh@mail.ru

We reviewed the main approaches used in theoretical investigations of fullerenes and related compounds.

Keywords: fullerene, quantum chemistry, principle of minimum energy, minimum polarizability principle, structural descriptor.