

Механизмы неупругого рассеяния низкоэнергетических протонов на молекулах C_6H_6 , C_{60} , C_6F_{12} и $C_{60}F_{48}$

© П.В. Аврамов^{*,**}, Б.И. Якобсон^{**}, Г.Е. Скуцера^{**}

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

** Center for Biological and Environmental Nanotechnology, Rice University, 77005-1892 Houston, Texas, USA

E-mail: pavel@taka.jaeri.go.jp, paul@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 25 апреля 2005 г.)

Методами квантовой химии и неэмпирической молекулярной динамики исследованы механизмы неупругого рассеяния низкоэнергетических протонов с кинетической энергией 2–7 eV на молекулах C_6H_6 , C_6F_{12} , C_{60} и $C_{60}F_{48}$. Показано, что для систем „ C_6H_6 + протон“ и „ C_{60} + протон“ начиная с расстояния 6 Å от углеродного каркаса процесс переноса электронного заряда с ароматической молекулы на H^+ происходит с вероятностью, близкой к единице, превращая H^+ в атом водорода, а нейтральные молекулы C_6H_6 и C_{60} — в катион-радикалы. Механизм взаимодействия низкоэнергетических протонов с молекулами C_6F_{12} и $C_{60}F_{48}$ носит принципиально иной характер и может качественно рассматриваться как взаимодействие нейтральной молекулы с точечным зарядом. Кулоновское возмущение системы, возникающее за счет взаимодействия нескомпенсированного заряда протона и малликовских зарядов атомов фтора, приводит к инверсии энергий электронных состояний, локализованных с одной стороны, на положительно заряженном ионе водорода, а с другой — на молекулах C_6F_{12} и $C_{60}F_{48}$, в результате чего состояние „нейтральная молекула + протон“ становится основным. Это в свою очередь делает процесс переноса электронного заряда энергетически невыгодным. Квантово-химические и молекулярно-динамические расчеты различного уровня сложности показали, что для фторпроизводных ряда ароматических структур (C_6F_{12} , $C_{60}F_{48}$) барьеры проникновения протонов через углеродные шестиугольники в 2–4 раза ниже по сравнению с соответствующими материнскими системами (C_6H_6 , C_{60}). Этот эффект объясняется отсутствием активного π -электронного облака у фторированных молекул.

Работа частично поддержана Nanoscale Science and Engineering Initiative of the National Science Foundation, N EEC-0118007 (Rice CBEN), и Welch Foundation.

PACS: 61.48.+c, 61.80.Lj

1. Введение

Создание эффективного метода синтеза эндоэдральных комплексов фуллеренов и нанотрубок до сих пор является одной из приоритетных задач химии наноструктур. В настоящее время существует ряд способов их получения: 1) высокотемпературный синтез в углеродной плазме [1,2]; 2) обработка углеродных наноструктур газами H_2 и He под высоким давлением [3,4]; 3) облучение углеродных нанокластеров ионными пучками с достаточно большими (30–40 eV и более) энергиями [5,6]; 4) как результат радиоактивного распада некоторых элементов [7].

Только в случае облучения фуллерита ионами Li^+ химический выход синтеза составляет порядка 30% [6], тогда как во всех остальных случаях он гораздо ниже (0.1–0.01% или менее). Получение эндоэдральных или экзоэдральных комплексов с рядом атомов (например, щелочных металлов) часто приводит к значительным изменениям химических свойств и структуры углеродных нанокластеров (в частности, за счет формирования различных полимеров [8] из-за образования углеродных анион-радикальных форм в процессе окисления металлов молекулами фуллеренов).

Ранее потенциальный барьер для проникновения протона внутрь молекулы фуллерена рассчитывался квантово-химическими методами PRDDO и DFT [9] (3.8 eV) как разность между полными энергиями нейтральной молекулы $C_{60}H$ (водород ковалентно связан с одним из атомов углерода на внешней стороне молекулы C_{60}) и нейтрального переходного комплекса, когда протон находится в центре релаксированного углеродного шестиугольника. Потенциальные барьеры для атома He рассчитывались методом молекулярной механики [10] (9.4 eV), полуэмпирическим методом MNDO [11] (11.5 eV) и с помощью теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) в базисе 6-31G** [12] (10.7 eV для молекулы C_6H_6). Молекулярно-динамическое моделирование процесса проникновения иона Li^+ было проведено с использованием DFT-потенциала в работе [13], где было показано, что для этой частицы высота барьера проникновения внутрь фуллеренового полиэдра составляет менее 5 eV.

Непосредственной причиной высокого потенциала проникновения ряда ионов и атомов через углеродную сетку и, следовательно, низкого химического выхода в результате синтеза является электронная π -система углеродных наноструктур, которая стремится форми-

ровать новые ковалентные связи с внешней стороны этих объектов. Следовательно, наиболее подходящим способом понижения этого потенциального барьера может быть ее нейтрализация путем насыщения двойных связей углерод–углерод, например, фторированием. В настоящее время из известных производных фуллера C_{60} наиболее фторированным является соединение $C_{60}F_{48}$ [14]. Электронная структура $C_{60}F_{48}$ изучалась экспериментально методом фотоэлектронной спектроскопии [14] и теоретически методом *ab initio* 6-31G [15].

2. Атомная и электронная структуры $C_{60}F_{48}$ и детали расчетов

Молекула $C_{60}F_{48}$ (диаграмма Шлегеля молекулы $C_{60}F_{48}$ представлена на рис. 1) обладает симметрией S_6 [14]. В структуре ее атомного скелета есть три вида углеродных шестиугольников: с шестью атомами фтора (два шестиугольника), с пятью атомами фтора (двенадцать шестиугольников) и с четырьмя атомами фтора (шесть шестиугольников). Существует и два типа углеродных пятиугольников: с шестью атомами фтора (шесть штук) и с тремя атомами фтора (шесть штук). Одинарные связи углерод–углерод разбиваются на четыре типа (результаты расчета методом *ab initio* 6-31G*): 1.49, 1.54, 1.56 и 1.59 Å. Шесть двойных связей углерод–углерод имеют длину 1.31 Å. Длина связи углерод–фтор составляет 1.34 Å.

Механизмы взаимодействия низкоэнергетических протонов (2–7 eV) с ароматическими молекулами C_6H_6 и C_{60} (carbon nanostructures — CNS) и их фторпроизводными C_6F_{12} и $C_{60}F_{48}$ (fluorinated carbon nanostructures — FCNS) исследовались с использованием методов квантовой химии и молекулярной динамики. Для лучшего понимания роли π -системы в формировании механизма неупругого рассеяния протонов мы изучили потенциальные барьеры для проникновения атома гелия через углеродный каркас CNS и FCNS.

Атомная и электронная структуры перечисленных выше молекул с протонами и атомами гелия в различных положениях рассчитывались полуэмпирическим методом PM3 и неэмпирическим *ab initio* 6-31G* в приближении неограниченного метода Хартри–Фока (UHF) с помощью программного комплекса Gaussian [16]. Оптимизация геометрии проводилась методом аналитического градиента полной электронной энергии. Все потенциальные барьеры рассчитывались с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE). Потенциальные кривые взаимодействия протона с оптимизированными структурами CNS и FCNS рассчитывались как функции расстояния между протоном и центром углеродного шестиугольника, лежащего строго перпендикулярно направлению движения H^+ . Процесс проникновения низкоэнергетических протонов через углеродные шести- и пятиугольники моделировался методом молекулярной

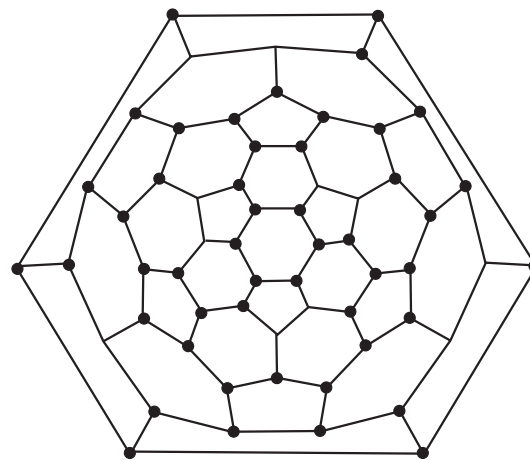


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля молекулы $C_{60}F_{48}$. Кругами обозначены фторированные атомы углерода.

динамики с использованием UHF PM3 (MD/PM3) и *ab initio* 6-31G* (MD/6-31G*) потенциалов.

Применимость однодетерминантных волновых функций для описания электронной структуры фуллеренов и их производных была подтверждена еще в работе [17]. Анализ волновой функции метода UHF для различных положений протона относительно углеродного каркаса $C_{60}F_{48}$ показал, что загрязнение волновой функции по спине в широком диапазоне расстояний (0–5 Å) равно нулю. На химически значимых расстояниях от протона до центра углеродного шестиугольника (от 0 до 6 Å) энергетическая разность между уровнями HOMO и LUMO систем „ C_{60} + протон“, „ $C_{60}F_{48}$ + протон“, „ C_6H_6 + протон“ и „ C_6F_{12} + протон“ составляла (в зависимости от метода, системы и расстояния) от 5 до 8 eV, что также может свидетельствовать о применимости однодетерминантных волновых функций для описания подобных процессов. Необходимо особо отметить, что из-за наличия нескомпенсированного положительного заряда в рассматриваемых системах заполненные валентные электронные уровни смещались в область низких энергий в существенно большей степени, нежели вакантные, при этом (по условию задачи) всегда сохранялось четное число электронов. Как показали расчеты, во всех случаях электронные состояния фактически являлись дважды занятыми (орбитали со спином вверх и со спином вниз метода UHF обладали близкой энергией и имели одинаковый характер пространственного распределения) и, следовательно, электронные оболочки были закрытыми.

Выбор неограниченного метода Хартри–Фока для описания электронной структуры подобных динамических систем с участием протона обуславливался тем, что ограниченный метод Хартри–Фока (RHF или ROHF в случае открытых электронных оболочек), а также различные версии метода DFT некорректно описывают самовзаимодействие электрона на 1s-орбите водорода

Таблица 1. Теоретические (в приближении теоремы Купманса) и экспериментальные потенциалы ионизации H, C₆₀ и C₆₀F₄₈ (в eV)

Объект	UHF PM3	Ab initio UHF/6-31G*	Эксперимент
H	13.1	13.6	13.6
C ₆₀	9.5	7.6	7.6 [18]
C ₆₀ F ₄₈	14.2	13.8	12.3 [14]

(собственные значения 1s-состояния водорода в этих методах ~ 6–8 eV, тогда как экспериментальное значение потенциала ионизации и результат расчета методом UHF составляют ~ -13.5 eV; табл. 1). Эта особенность методов RHF и DFT не позволяет корректно описывать на бесконечности начальное электронное состояние систем „C₆₀F₁₂ + протон“ и „C₆₀F₄₈ + протон“, которое формально является возбужденным: 1s-состояние водорода с энергией ~ -13.5 eV является вакантным, а НОМО-уровень CNS/FCNS с энергией выше -12 eV — занят. Результаты расчетов как атомной, так и электронной структуры объектов хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [18].

Начальное состояние системы углеродная наноструктура–протон (расстояние протон–молекула–мишень $R_H = -\infty$) является нестабильным и возбужденным: низкоэнергетический протон на бесконечности и нейтральная молекула в качестве мишени (рис. 2). Из-за существенной энергетической разности (6 eV для системы „протон + CNS“ и 1.3 eV для системы „протон + FCNS“; табл. 1) при приближении протона к углеродной наноструктуре на достаточно близкое расстояние должен происходить электронный переход с занятых электронных состояний углеродной наночастицы на вакантное 1s-состояние положительного иона водорода, которым по сути является протон (рис. 2). В первом порядке теории возмущений для систем „H⁺ + CNS“ и „H⁺ + FCNS“ можно записать (протон движется вдоль оси Z к центру ориентированного перпендикулярно направлению его движения углеродного шестиугольника, связанного с шестью атомами фтора)

$$H = H_0^H + H_0^{CN} + V_e(\mathbf{R}_H) - \frac{\nabla_p^2(\mathbf{R}_H)}{2m_p} + V_N(\mathbf{R}_H), \quad (1)$$

где H_0^H и H_0^{CN} — гамильтонианы невозмущенных электронных систем протона, обладающего вакантной 1s-орбитой, и углеродной наноструктуры, \mathbf{R}_H — радиус-вектор протона, направление которого совпадает с его вектором скорости, а длина $|\mathbf{R}_H| = t\sqrt{2E_K^p/m_p}$ равна расстоянию протон–центр углеродного шестиугольника. Время t изменяется от $-\infty$ до 0; $-\nabla_p^2(\mathbf{R}_H)/(2m_p)$ — оператор кинетической энергии протона, E_K^p — кинетическая энергия протона (~ 10 eV в нашем случае), $V_e(\mathbf{R}_H)$ и $V_N(\mathbf{R}_H)$ — операторы кулоновского возмущения электронной и ядерной подсистем, описывающие взаимо-

действие нескомпенсированного заряда протона (H⁺) с малликовскими зарядами атомов CNS или FCNS.

Современная неэмпирическая молекулярная динамика [19] описывает движение ядер только для потенциальных поверхностей, удовлетворяющих приближению Борна–Оппенгеймера, для которого можно записать следующее соотношение: $\sqrt{2E_K^p/m_p} \ll \sqrt{2E_K^e/m_e}$, где E_K^e — кинетическая энергия электрона, а m_p и m_e — массы протона и электрона соответственно. С учетом соотношения масс $m_p/m_e \cong 2 \cdot 10^3$ и средней кинетической энергии валентных электронов ($E_K^e \sim 1-10$ eV) это приближение применимо для описания взаимодействия низкоэнергетических протонов с веществом при кинети-

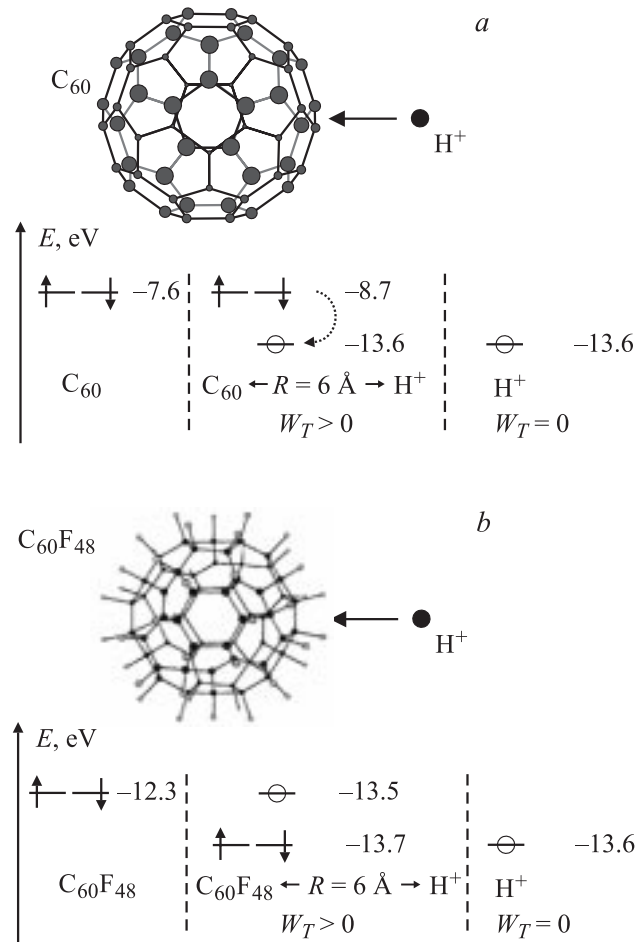


Рис. 2. Схема взаимодействия низкоэнергетического протона с молекулами C₆₀ (a) и C₆₀F₄₈ (b). Справа приведено невозмущенное собственное значение ϵ_H^0 1s-орбитали водорода, слева — невозмущенное собственное значение ϵ_{CN}^0 углеродной наночастицы. В центре представлены возмущенные собственные значения ϵ'_{CN} и ϵ'_H . W_T — вероятность процесса переноса заряда с углеродной наночастицы на протон. На расстоянии 0–6 Å в случае молекул C₆₀ W_T изменяется от 0 до 1. В этом случае молекула C₆₀ превращается в катион-радикал с однократно заполненным состоянием $\phi'_{CN}(\mathbf{r}_{CN})$, а протон — в атом водорода с заполненным $\phi'_H(\mathbf{r}_H)$. В случае молекулы C₆₀F₄₈ процесс переноса заряда подавляется за счет условия $\epsilon'_{CN} < \epsilon'_H$.

ческой энергии протонов не меньше $E_K^p \sim 10^2 - 10^3$ eV. В нашем случае $E_K^p \leq 10$ eV.

Для кинетической энергии ниже этого предела можно разделить электронную и ядерную части уравнения (1). В первом порядке теории возмущений для электронной части можем записать

$$\varepsilon'_H(\mathbf{R}_H) = \varepsilon_H^0 + \Delta\varepsilon_H(\mathbf{R}_H), \quad (2)$$

$$\varepsilon'_{CN}(\mathbf{R}_H) = \varepsilon_{CN}^0 + \Delta\varepsilon_{CN}(\mathbf{R}_H), \quad (3)$$

где $\varepsilon'_H(\mathbf{R}_H)$ и $\varepsilon'_{CN}(\mathbf{R}_H)$ обозначают возбужденные собственные значения электронных энергий ε_H^0 (энергия вакантного $1s$ -уровня водорода) и ε_{CN}^0 (НОМО-уровень CNS/FCNS), локализованных на протоне и углеродном нанокластере соответственно. Для C_{60} $\varepsilon_{CN}^0 = -7.6$ eV, для $C_{60}F_{48}$ $\varepsilon_{CN}^0 = -12.3$ eV (экспериментальные значения приведены в работах [18] и [14]; табл. 1).

Качественно интерпретировать процесс взаимодействия низкоэнергетического протона с углеродными/фторуглеродными нанокластерами можно в терминах теории возмущений. При пренебрежении эффектами перекрытия орбиталей оператор возмущения электронной системы можно записать в виде

$$V_e(\mathbf{R}_H) = V^H(\mathbf{r}_H) + V^C(\mathbf{r}_C) + V^F(\mathbf{r}_F), \quad (4)$$

где \mathbf{r}_H , \mathbf{r}_C и \mathbf{r}_F — радиус-векторы электронных волновых функций, принадлежащих ионам водорода, углерода и фтора; $V^H(\mathbf{r}_H) = -\sum_i^{N_C} \frac{q_C}{|\mathbf{r}_H - \mathbf{R}_C^i|} + \sum_j^{N_F} \frac{q_F}{|\mathbf{r}_H - \mathbf{R}_F^j|}$ действует только на координату \mathbf{r}_H электронной волновой функции (N_C и N_F — число атомов углерода и фтора в системе соответственно), $V^C(\mathbf{r}_C) = -\sum_{i=1}^{N_C} \frac{1}{|\mathbf{r}_C + \mathbf{R}_C^i|}$ — на координату \mathbf{r}_C , а $V^F(\mathbf{r}_F) = -\sum_{j=1}^{N_F} \frac{1}{|\mathbf{r}_F + \mathbf{R}_F^j|}$ — на координату \mathbf{r}_F . Векторы \mathbf{R}_C^i и \mathbf{R}_F^j направлены от протона к атомам углерода и фтора, а их длины (для ближайших шести соседей) соответственно равны $|\mathbf{R}_C^i| = \sqrt{R_H^2 + A^2}$ и $|\mathbf{R}_F^j| = \sqrt{(R_H - B)^2 + C^2}$. Геометрические параметры $A = 1.4$ Å, $B = 1.1$ Å и $C = 2.4$ Å определяются особенностями атомной структуры объекта, q_C , q_F — малликеновские заряды атомов углерода ($q_C = 0$ для C_6H_6 и C_{60} и ~ 0.1 для C_6F_{12} и $C_{60}F_{48}$) и фтора ($q_F \sim -0.1$).

Вклад в энергию системы также вносит и взаимодействие нескомпенсированного заряда протона с малликеновскими зарядами атомов молекулы-мишени $V_N(\mathbf{R}_H)$. Для нефторированных структур $V_N(\mathbf{R}_H) = 0$ в силу равенства малликеновских зарядов углерода нулю, а для фторированных молекул ($C_{60}F_{48}$ и C_6F_{12}) величина $V_N(\mathbf{R}_H) = \sum_i^{N_C} \frac{q_C}{|\mathbf{R}_C^i|} - \sum_j^{N_F} \frac{q_F}{|\mathbf{R}_F^j|}$ описывает вклад в энергию, привносимый взаимодействием малликеновских зарядов атомов углерода и фтора с нескомпенсированным зарядом протона.

Электронная структура системы в начальном состоянии процесса („нейтральная молекула-мишень + протон“ на бесконечности) является квазивозбужденной (энергия вакантного $1s$ -состояния равна -13.6 eV, а энергия НОМО-уровня молекулы-мишени выше -12 eV; табл. 1). При приближении протона к молекуле-мишени это возбужденное состояние должно распадаться с излучением соответствующего фотона и переносом заряда за счет электронного перехода с молекулы-мишени на протон или генерации набора молекулярных колебаний. Вероятность одноэлектронного дипольного перехода с заполненной орбитали $\varphi_{CN}(\mathbf{r}_{CN})$, локализованной на CNS/FCNS, на орбиталь $\varphi_H(\mathbf{r}_H)$ (вакантная $1s$ -орбиталь водорода) может быть записана в виде [20]

$$w_T = 2|L_T|^2/(\hbar\omega)^2, \quad (5)$$

где $L_T = \langle \varphi'_{CN}(\mathbf{r}_{CN}) | \mathbf{r} | \varphi'_H(\mathbf{r}_H) \rangle$, \mathbf{r} — оператор дипольного перехода, энергия перехода $\hbar\omega = \varepsilon'_{CN}(\mathbf{R}_H) - \varepsilon'_H(\mathbf{R}_H)$. Матричный элемент $L_T \neq 0$ в том случае, если интегралы перекрытия для этой системы $S_{H-CN} = \langle \varphi_H | \varphi_{CN} \rangle \neq 0$ и $|\mathbf{R}_H| > 0$ (это условие справедливо в том случае, если система не обладает зеркальной симметрией, что имеет место в случае значительного — порядка 1 а.е. — расстояния между протоном и центром углеродного шестиугольника). На больших расстояниях R_H (рис. 2) интегралы перекрытия равны нулю. Наши *ab initio* UHF/6-31G* расчеты показывают, что начиная с расстояния ~ 6 Å от центра углеродного шестиугольника ($R_C < 6.3$ Å, $R_F < 5.8$ Å) интегралы перекрытия изменяются от 0 до 0.5. Для этого интервала $r(R_{CN})$ равен нескольким ангстремам; следовательно, $w_T \approx S_{H-CN}$. На расстоянии в 6 Å в случае $C_{60}F_{48}$ (результаты расчета методом РМ3) $\Delta\varepsilon_H = 0.1$ eV и $\Delta\varepsilon_{CN} = -1.4$ eV ($\varepsilon'_H = -13.5$ eV, $\varepsilon'_{CN} = -13.7$ eV). Таким образом, на расстоянии ≤ 6 Å конфигурация „ $C_{60}F_{48}$ + протон“ становится основным состоянием системы и фторированная углеродная наноструктура взаимодействует с протоном как нейтральная молекула с точечным зарядом.

Низкоэнергетический протон (~ 2 eV) пролетает расстояние в 6 Å за время $T = 5 \cdot 10^{-14}$ s (число периодов электронного перехода с занятого состояния $\varphi_{CN}(\mathbf{r}_{CN})$ (рис. 2) на вакантное состояние $\varphi_H(\mathbf{r}_H)$ для системы „ C_{60} + протон“ при $R_H < 6$ Å равно $10^2 - 10^3$). Для C_{60} $\Delta\varepsilon_H = 0$ (малликеновский заряд атомов углерода равен нулю) и $\Delta\varepsilon_{CN} = -1.15$ eV ($\varepsilon'_H = -13.6$ eV, $\varepsilon'_{CN} = -8.7$ eV). В этом случае частота перехода ω равна 10^{16} s $^{-1}$; следовательно, суммарная вероятность перехода с молекулярного уровня на вакантное $1s$ -состояние (с учетом числа периодов электронного перехода) близка к единице. Время жизни возбужденного электронного состояния ($\tau \sim 5 \cdot 10^{-15} - 3 \cdot 10^{-15}$ s) можно оценить, основываясь на экспериментальных ширинах фотоэлектронных спектров (0.2–0.3 eV для C_{60} [21,22] и

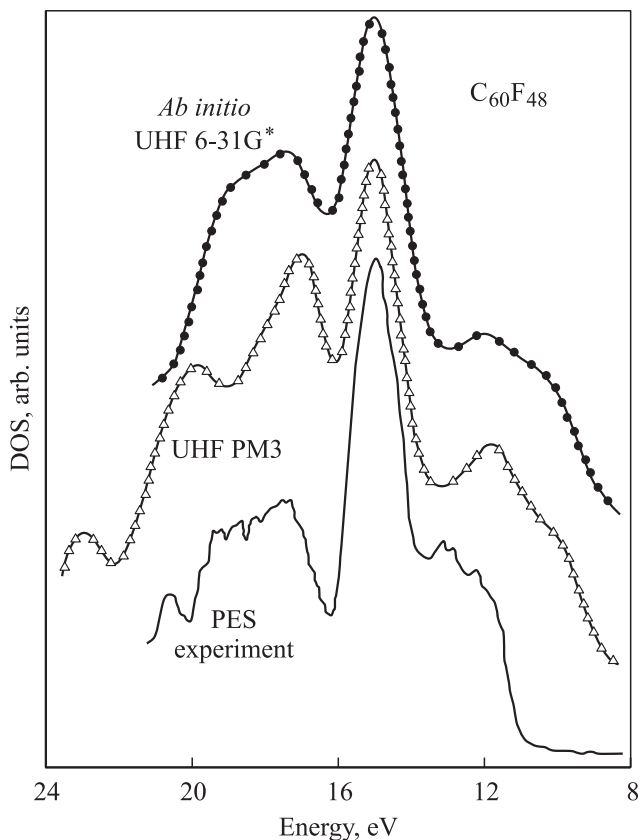


Рис. 3. Экспериментальный [14] фотоэлектронный спектр (сплошная линия), *ab initio* UHF/6-31G* (кружки) и UHF PM3 (треугольники) полные плотности состояний молекулы $C_{60}F_{48}$.

$C_{60}F_{48}$ [14]; рис. 3). Это на порядок меньше времени преодоления протоном расстояния в 6 Å, на котором интеграл перекрытия между функциями углеродной наночастицы и протона становится больше нуля. Основываясь на этих оценках, можно утверждать, что ароматические молекулы (C_{60} и C_6H_6) будут взаимодействовать с низкоэнергетическим протоном как положительные ион-радикалы (C_{60}^+ и $C_6H_6^+$) с радикалом (нейтральный атом водорода), что, безусловно, будет способствовать образованию новой ковалентной связи углерод-водород с внешней стороны углеродной наночастицы.

Оба теоретических квантово-химических метода (UHF PM3 и *ab initio* UHF/6-31G*) корректно описывают начальное состояние „FCNH + протон“ из-за переоценки первого потенциала ионизации $C_{60}F_{48}$ (табл. 1), в результате чего в системе „ $C_{60}F_{48}$ + протон“ $H1s$ -состояние остается вакантным, а все уровни $C_{60}F_{48}$ — заполненными. Эта особенность позволила нам использовать молекулярно-динамическое моделирование взаимодействия протонов с FCNS (C_6F_{12} и $C_{60}F_{48}$) как на основе полуэмпирического, так и на основе неэмпирического квантово-химического потенциала. Для сравнения мы провели молекулярно-динамическое

моделирование процессов взаимодействия протонов с ароматическими углеродными молекулами (C_{60} и C_6H_6) с одним отличием: для того чтобы избежать артефактной ошибки при описании начального состояния процесса („нейтральная молекула + протон“ на бесконечности), начальное расстояние между протоном и углеродной наночастицей составляло 2 Å. Тем самым мы предполагали, что на этом расстоянии электрон с углеродной наночастицы уже должен был перейти на протон с образованием атома водорода. Для моделирования процесса взаимодействия протона с C_6H_6 и C_6F_{12} мы использовали методы MD/PM3 и MD/UHF 6-31G*, а для моделирования с C_{60} и $C_{60}F_{48}$ — только метод MD/PM3.

Для того чтобы проверить адекватность расчетов электронной структуры обоими методами, мы сравнили теоретические плотности электронных состояний, полученных UHF PM3 и *ab initio* UHF/6-31G* методами, с экспериментальным фотоэлектронным спектром [14] молекулы $C_{60}F_{48}$ (рис. 3) (сопоставление теоретических и экспериментальных спектров других изучаемых молекул (C_6H_6 , C_6F_{12} и C_{60}) можно легко найти в научной литературе). Видно, что теоретические расчеты хорошо воспроизводят экспериментальные данные.

3. Обсуждение результатов

Потенциальные кривые взаимодействия протона с $C_{60}F_{48}$ и C_{60} , рассчитанные методами UHF PM3 и *ab initio* UHF/6-31G*, представлены на рис. 4. Расстояние R_H измерялось от протона до центра углеродного шестиугольника (полностью фторированного в случае $C_{60}F_{48}$), расположенного на траектории движения элементарной частицы. Сплошной линией показаны результаты, полученные методом *ab initio* UHF/6-31G*, пунктиром — UHF PM3. Темный (*ab initio* UHF/6-31G*) и светлый (UHF PM3) треугольники на бесконечности ($R = -\infty$) обозначают полную энергию системы в начальном состоянии (нейтральные молекулы $C_{60}F_{48}$ и C_{60}). Темные (*ab initio* UHF/6-31G*) и светлые (UHF PM3) квадраты обозначают полную энергию системы оптимизированного комплекса $H-C_{60}F_{48}^+$ (водород помещен в центр углеродного шестиугольника, $R = 0$, и ковалентно связанного с sp^2 -углеродом водорода внутри углеродного полиэдра, $R = 5 \text{ \AA}$) и комплекса $H-C_{60}^+$ (ковалентно связанного с sp^2 -углеродом водорода снаружи молекулы C_{60} , $R = -1 \text{ \AA}$).

Для процесса $C_{60}F_{48} + H^+$ характерно то, что потенциальные кривые гладкие, не содержат больших потенциальных барьеров или ям снаружи углеродной наноструктуры или на стенке, тогда как для процесса $C_{60} + H^+$ существует две глубокие потенциальные ямы снаружи, которые соответствуют начальному состоянию процесса (нейтральная молекула C_{60} , $R = -\infty$) и ковалентно связанному с углеродом водороду ($R = -1 \text{ \AA}$), и один высокий потенциальный барьер в центре углерод-

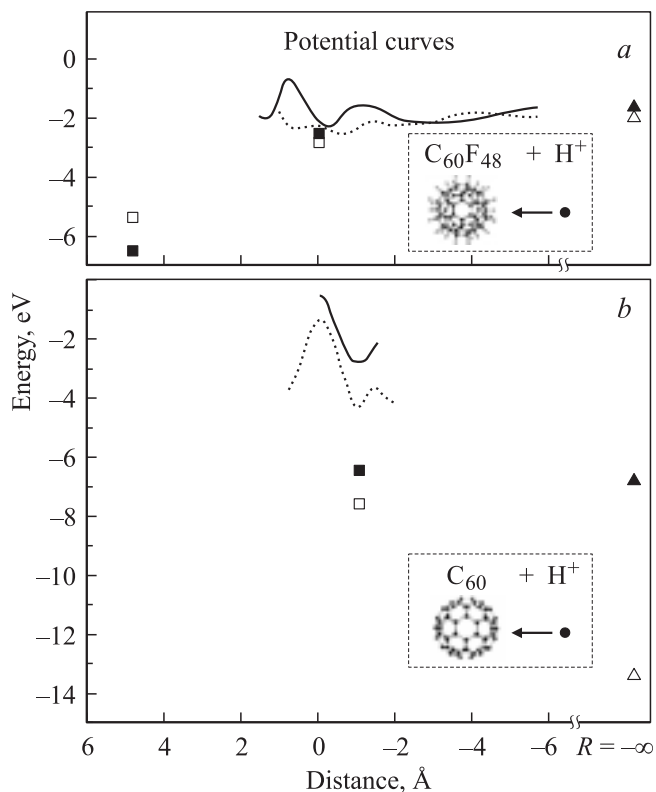


Рис. 4. Потенциальные кривые процессов $C_{60}F_{48} + H^+$ (a) и $C_{60} + H^+$ (b). Сплошные линии — результаты *ab initio* UHF/6-31G*-расчетов, пунктир — UHF PM3. Темные (*ab initio* UHF/6-31G*) и светлые (UHF PM3) треугольники на расстоянии $R = -\infty$ обозначают полные энергии молекул $C_{60}F_{48}$ (a) и C_{60} (b). Темные (*ab initio* UHF/6-31G*) и светлые (UHF PM3) квадраты — полные энергии оптимизированных структур $H-C_{60}F_{48}^+$ (a) (в центре углеродного шестиугольника ($R = 0$)) и ковалентно связанного водорода внутри углеродного полиэдра ($R = 5 \text{ \AA}$) и комплекса $H-C_{60}^+$ (b) (водород ковалентно связан с внешней стороны молекулы C_{60} ($R = -1 \text{ \AA}$)).

ного шестиугольника ($R = 0$). Для процесса $C_{60}F_{48} + H^+$ существует глубокая потенциальная яма внутри углеродного полиэдра ($R = 5 \text{ \AA}$), соответствующая водороду, ковалентно связанному с sp^2 -атомом углерода. Эта связь образуется, когда налетающий протон проникает сквозь центр углеродного шестиугольника и сталкивается с нефторированным атомом углерода, находящимся с противоположной стороны молекулы.

Потенциальные барьеры для проникновения протона рассчитывались как разность между энергиями переходного состояния (атом-гость в центре углеродного шестиугольника) и начального состояния (протон связан с атомом углерода ковалентной связью с внешней стороны углеродного полиэдра [9]) или же как разность между энергиями переходного состояния и нейтральной молекулы C_{60} . Выбор первого начального состояния процесса проникновения протона сквозь углеродный полиэдр связан не только со стремлением сравнить наши данные с результатами работы [9], но и с тем очевидным

фактом, что данная конфигурация отвечает глобальному энергетическому минимуму системы, к которому она должна стремиться при близости кинетической энергии протона к нулю. При изучении процесса внедрения атома гелия начальным состоянием являлся комплекс $C_{60}/C_{60}F_{48}$ и атом He на бесконечности.

Кинетическая энергия проникновения протона рассчитывалась методом молекулярной динамики как наименьшая кинетическая энергия, требующаяся протону для проникновения внутрь молекулы через центр углеродного шестиугольника. В случае $C_{60}F_{48}$ в качестве мишени выбирался центр полностью фторированного углеродного шестиугольника. Результаты расчетов барьеров проникновения представлены в табл. 2 и 3 (методы *ab initio* UHF/6-31G* и UHF PM3 соответственно).

Ab initio UHF/6-31G*-расчеты (табл. 2) демонстрируют значительное понижение (до 4 раз в случае молекул C_6H_6 и C_6F_{12}) барьеров для проникновения протона через углеродный шестиугольник фторированных наноструктур (C_6F_{12} и $C_{60}F_{48}$) по сравнению с барьерами для нефторированных молекул C_{60} и C_6H_6 . Мы объясняем этот результат существенным уменьшением плотности валентных π -электронов у фторированных нанообъектов, что не позволяет образовывать новые ковалентные связи водород-углерод с внешней стороны углеродного полиэдра. Тем не менее (рис. 4) потенциальный барьер для вылета протона из молекулы $C_{60}F_{48}$ остается высо-

Таблица 2. Потенциальные барьеры и кинетическая энергия проникновения протонов через центр углеродного шестиугольника (результаты *ab initio* UHF/6-31G*-расчетов)

Объект	Потенциальный барьер, eV	Кинетическая энергия, eV
$C_6H_6 + H^+$	5.6	6.7
$C_6F_{12} + H^+$	1.4	2.6
$C_{60} + H^+$	6.2 (6.3)	—
$C_{60}F_{48} + H^+$	3.1	—
$C_{60} + He$	14.0	—
$C_{60}F_{48} + He$	10.5	—

Примечание. В скобках указан потенциальный барьер, рассчитанный как разность энергий переходного состояния (протон в центре шестиугольника) и свободной молекулы C_{60} . Расчеты проводились с учетом суперпозиционной ошибки.

Таблица 3. Потенциальные барьеры и кинетическая энергия проникновения протонов через углеродные шестиугольники (результаты UHF PM3-расчетов)

Объект	Потенциальный барьер, eV	Кинетическая энергия, eV
$C_6H_6 + H^+$	6.5	5.6
$C_6F_{12} + H^+$	4.8	3.7
$C_{60} + H^+$	6.5 (12.0*)	5.7
$C_{60}F_{48} + H^+$	1.8	1.4

* Пояснение для значения в скобках см. в примечании к табл. 2.

ким (~ 5 eV) из-за образования новой ковалентной связи углерод–водород внутри углеродной наноструктуры.

Потенциальный барьер для атома гелия на 25% ниже для фторированных наноструктур (табл. 2) по сравнению с нефторированными, что может быть объяснено как увеличением на 12.5% расстояния углерод–углерод в молекуле $C_{60}F_{48}$ (1.59 Å) по сравнению с молекулой C_{60} (1.40 Å), так и снижением плотности π -облаков в центре углеродного шестиугольника.

Для молекул C_6H_6 и C_6F_{12} молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием *ab initio* UNF/6-31G*-потенциала (MD/6-31G*). Кинетическая энергия протона, при которой он проникает сквозь фрагмент C_6 , для молекулы C_6F_{12} (2.6 eV) оказалась в 2.6 раза ниже, чем для молекулы бензола (6.7 eV; табл. 2). Исследования потенциальных кривых для процесса взаимодействия протона с C_6F_{12} не проводилось в связи со значительным искажением фрагмента C_6 в этом случае и невозможностью однозначно выбрать его центр.

Аналогичные результаты для процессов $C_6H_6 + H^+$ и $C_6F_{12} + H^+$ были получены и полуэмпирическим методом PM3 (табл. 3). Потенциальный барьер для $C_{60}F_{48}$ (1.8 eV) оказался в 3.6 раза ниже, чем для молекулы C_{60} (6.5 eV). Это соотношение для пары C_6F_{12} (4.8 eV) и C_6H_6 (6.5 eV) существенно ниже (~ 1.4) из-за того, что PM3 предсказывает для молекулы C_6F_{12} разрушение C–C-связи протоном. Моделирование методом MD/PM3 процессов $C_{60} + H^+ / C_{60}F_{48} + H^+$ и $C_6H_6 + H^+ / C_6F_{12} + H^+$ показало, что фторирование понижает барьеры проникновения в 4.1 и 1.5 раза соответственно. Нужно отметить, что после проникновения в углеродный полиэдр молекулы $C_{60}F_{48}$ протон образует новую связь C–H с *sp*²-атомом углерода внутри углеродного полиэдра. Последующие соударения с протонами формируют или новые связи углерод–водород внутри молекулы $C_{60}F_{48}$, или молекулы H_2 за счет разрыва ранее образованных связей углерод–водород.

Мы также изучили и другие каналы неупругого рассеяния протонов молекулой $C_{60}F_{48}$ с использованием метода MD/PM3. В качестве мишеней выбирались: 1) несвязанный с фтором атом углерода; 2) центр двойной связи углерод–углерод; 3) центр углеродного пятиугольника; 4) атом фтора; 5) центр связи углерод–фтор; 6) ряд точек на воображаемой поверхности углеродных пяти- и шестиугольников, удаленных от их центров.

Молекулярно-динамическое моделирование показало, что существует несколько каналов неупругого рассеяния протонов с кинетической энергией около 2 eV.

1) Разрыв связи C–F с образованием молекулы HF (столкновения с атомом углерода, с центрами связей углерод–углерод и углерод–фтор).

2) Проникновение внутрь молекулы $C_{60}F_{48}$ (через ряд точек на воображаемой поверхности углеродных пяти- и шестиугольников).

3) Отражение протона с частичным поглощением кинетической энергии за счет рождения молекулярных

колебаний молекулы $C_{60}F_{48}$ (в частности, за счет столкновения с атомами фтора).

Результаты расчетов MD/PM3 показали, что на воображаемой поверхности углеродных шестиугольников $C_{60}F_{48}$ существуют области с пониженной электронной плотностью, открытые для проникновения протонов. Например, для кинетической энергии 2 eV диаметр такой области равен ~ 1.5 Å. Это означает, что примерно 25% воображаемой поверхности углеродного полиэдра фторированных нанобъектов открыто для проникновения протонов сквозь их стенки.

4. Заключение

В настоящей работе показано, что процесс зарядового переноса определяет характер взаимодействия низкоэнергетических протонов с ароматическими молекулами начиная с расстояния ~ 6 Å, превращая протон в атом водорода, а нейтральную молекулу-мишень — в катион-радикал. Это в свою очередь способствует образованию новой ковалентной связи углерод–водород снаружи углеродной наночастицы и определяет природу потенциального барьера, препятствующего проникновению протона сквозь углеродные пяти- и шестиугольники.

Наличие атомов фтора в качестве заместителей подавляет процесс переноса электронного заряда с C_6F_{12} и $C_{60}F_{48}$ за счет кулоновского возмущения электронной структуры взаимодействующей системы. В этом случае состояние „нейтральная молекула $C_6F_{12} / C_{60}F_{48} +$ протон“ становится основным и, следовательно, низкоэнергетический протон взаимодействует с фторированными углеродными наночастицами как точечный заряд с нейтральной молекулой. На малых (химически значимых) расстояниях ~ 2 Å отсутствие π -электронной плотности на внешней стороне углеродного полиэдра не позволяет формироваться новой связи C–H. Все это в свою очередь приводит к понижению барьеров для проникновения низкоэнергетических протонов через углеродный остов в 2–4 раза.

Молекулярно-динамические расчеты с использованием неэмпирического 6-31G*- и полуэмпирического потенциалов показывают, что при кинетической энергии протонов 2 eV четверть воображаемой поверхности углеродного остова фторзамещенных углеродных молекул открыта для проникновения низкоэнергетических протонов. С другой стороны, барьер для вылета протона из подобных молекул остается высоким из-за образования новых ковалентных связей углерод–водород внутри рассматриваемых систем. Другие каналы рассеяния приводят или к разрыву связей углерод–фтор (с образованием молекул HF), или к отражению протона от молекул с потерей части кинетической энергии за счет генерации молекулярных колебаний во фторуглеродной наночастице.

Список литературы

- [1] J.R. Heath, S.C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, F.K. Tittel, R.E. Smalley. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7779 (1985).
- [2] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R.E. Haufler, L.P.F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J.M. Alford, R.E. Smalley. *J. Phys. Chem.* **95**, 7564 (1991).
- [3] M. Saunders, H.A. Jimenez-Vazquez, R.J. Cross, R.J. Poreda. *Science* **259**, 1428 (1993); F. Hensel, P. Edwards. *Science* **271**, 1693 (1996).
- [4] J.J. Christian, Z. Wan, S.L. Anderson. *Chem. Phys. Lett.* **199**, 373-8 (1992).
- [5] T.A. Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J.M. Spaeth. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1075 (1996).
- [6] E.E.B. Campbell, R. Tellgmann, N. Krawez, I.V. Hertel. *J. Phys. Chem. Sol.* **58**, 1763 (1997).
- [7] T. Ohtsuki, K. Ohno, K. Shiga, Y. Kawazoe, Y. Maruyama, K. Masumoto. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 967 (1998).
- [8] D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R. Salem, M.S. de Vries, C.M. Yannoni. *Nature (London)* **366**, 123 (1993).
- [9] S.K. Estreicher, C.D. Lathan, M.I. Heiggie, R. Jones, S. Öberg. *Chem. Phys. Lett.* **196**, 311 (1992).
- [10] K.C. Mowrey, M.M. Ross, J.H. Callahan. *J. Phys. Chem.* **96**, 4755 (1992).
- [11] M. Kolb, W. Thiel. *J. Comp. Chem.* **14**, 37 (1993).
- [12] J. Hrušák, D.K. Böhme, T. Weiske, H. Schwarz. *Chem. Phys. Lett.* **193**, 97 (1992).
- [13] K. Ohno, Y. Maruyama, K. Esfarjani, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3590 (1996).
- [14] R. Mitsumoto, T. Araki, E. Ito, Y. Ouchi, K. Seki, K. Kikuchi, Y. Achiba, H. Kurosaki, T. Sonoda, H. Kobayashi, O.V. Boltalina, V.K. Pavlovich, L.N. Sidorov, Y. Hattori, N. Liu, S. Yajima, S. Kawasaki, F. Okino, H. Touhara. *J. Phys. Chem. A* **102**, 552 (1998).
- [15] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, O.V. Boltalina. *J. Phys. Chem. A* **103**, 9921 (1999).
- [16] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. GAUSSIAN 01. Development Version (Revision B.01). Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (2001).
- [17] W. Andreoni. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **49**, 405 (1998).
- [18] K. Hedberg, L. Hedberg, D.S. Bethune, C.A. Brown, M.S. de Vries, R.D. Johnson. *Science* **254**, 410 (1991).
- [19] R. Car, M. Parinello. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 22, 2471 (1985).
- [20] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика, нерелятивистская теория*. Наука, М. (1974).
- [21] J.H. Weaver. *Acc. Chem. Res.* **25**, 143 (1992).
- [22] С.А. Варганов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. *ФТТ* **42**, 2103 (2000).