

## ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ИЗОЛИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Е.Ю. Панкратьев, Р.В. Хатымов

Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа, Россия  
evgeniy@pankratyeв.com

### POLARIZABILITY OF ISOLATED FULLERENES

E.Yu. Pankratyev, R.V. Khatymov

Institute of Molecule and Crystal Physics URC RAS, Ufa, Russia

---

**Аннотация.** В квантово-химическом приближении PBE/3 $\zeta$  (ПРИРОДА 16) изучены термодинамически наиболее стабильные или приближающиеся к ним изомеры фуллеренов C<sub>20</sub>–C<sub>720</sub> в синглетном электронном состоянии. Общий набор данных хорошо описывается квадратичной зависимостью. Однако из нее выпадают 3 точки, отвечающие C<sub>260</sub>, C<sub>320</sub>, C<sub>500</sub>, основное состояние для которых является триплетным. Также выделяется ограниченный участок C<sub>20</sub>–C<sub>120</sub>, который можно охарактеризовать линейной функцией.

**Ключевые слова:** БШФФ, труды конференции, требования, оформление.

**Abstract.** The most thermodynamically stable or related fullerene isomers C<sub>20</sub>–C<sub>720</sub> in the singlet electronic state were studied within quantum chemistry approach PBE/3 $\zeta$  (PRIRODA 16). The general data set is well described by a quadratic relationship. However, 3 points, corresponding to C<sub>260</sub>, C<sub>320</sub>, and C<sub>500</sub>, whose ground state is triplet, are outside from this relationship. There is a limited section for C<sub>20</sub>–C<sub>120</sub> characterized by a linear function.

**Keywords:** BSFP, proceedings, requirements, formatting.

---

### Введение

Фуллерены уже более тридцати лет остаются предметом особого фундаментального и практического интереса современной науки [Schmalz, 1988; Buhl, 2001; Schwerdtfeger, 2015; Панкратьев, 2017]. В частности, эти замкнутые атомные кластеры, состоящие исключительно из атомов углерода, проявляют антифрикционные и сверхпроводящие свойства, способны присоединять снаружи или хранить внутри себя один или несколько атомов или многоатомных образований, что представляется перспективным способом адресной доставки лекарственных средств в организме или для утилизации токсичных отходов; исключительные электроно-акцепторные свойства производных фуллеренов используются в электрических аккумуляторах и в бурно развивающейся органической электронике. В то же время, трудности при синтезе и выделении высших фуллеренов, их малая доступность для экспериментального изучения индивидуальных изомеров не позволяют в полной мере выявить их многогранные свойства и оценить перспективы практического использования. Так, из всего многообразия гипотетически возможных фуллереновых структур к настоящему времени экспериментально идентифицированы лишь C<sub>20</sub>, C<sub>60</sub>, C<sub>62</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>72</sub>, C<sub>74</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>80</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>86</sub>, C<sub>90</sub> и C<sub>92</sub>. В этих условиях фундаментальные и экспериментальные причины, препятствующие синтезу, изоляции или идентификации остальных представителей гомологического или изомерного ряда фуллеренов, изучаются преимущественно теоретическими методами. Интерес к изучению ста-

бильности и образования различных структур фуллеренов усиливается также благодаря обнаружению C<sub>60</sub>–I<sub>h</sub> и C<sub>70</sub>–D<sub>5h</sub> в очень больших количествах в космосе [Cami, 2010; García-Hernández, 2012].

### Расчетная часть

Оптимизацию геометрических параметров исследуемых молекулярных систем, решение колебательной задачи и расчет термических поправок к полной энергии соединений для получения термодинамических функций выполняли в квантово-химическом пакете ПРИРОДА 16 в приближении PBE/3 $\zeta$  (для предварительного анализа и отбора объектов исследования также использовали приближение PBE/2 $\zeta$ ). Хорошее воспроизведение этим методом электронной плотности фуллеренов показано ранее на примере расчета спектральных характеристик C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> [Pankratyev, 2011]. Расчет больших молекулярных систем сопряжен с определенными вычислительными и техническими проблемами и проведен в соответствии с ранее разработанной методикой [Pankratyev, 2017]. Термодинамические функции стационарных состояний рассчитывали для температуры 298 К. При расчете энтропии и энергии Гиббса соединений производили коррекцию вращательной составляющей в сумме состояний в соответствии с точечной группой симметрии молекулы.

### Обоснование тестовой выборки фуллеренов

С целью выявления структурных, термодинамических и спектральных закономерностей, из большого многообразия гипотетически возможных

Энергетические характеристики (ккал/моль) и средняя поляризуемость ( $\text{\AA}^3$ ) энергетически наиболее выгодных в синглетном состоянии изомеров фуллеренов

№	Формула	Сим.	$\Delta\left(\frac{E_{\text{total}}}{n}\right)$	$\Delta\left(\frac{H_{298}^0}{n}\right)$	$\Delta\left(\frac{G_{298}^0}{n}\right)$	$\frac{\Delta H_{298}^0}{n}$	$E_{\text{ST}}$	$\alpha$ , числ.	$\alpha$ , ан.
1	C <sub>20</sub>	D <sub>3d</sub>	0.00	0.00	0.00	27.19	2.57	27.743	27.750
2	C <sub>24</sub>	D <sub>2</sub>	-2.25	-2.26	-2.14	24.93	1.24	34.590	34.577
3	C <sub>26</sub>	C <sub>2v</sub>	-3.79	-3.78	-3.59	23.41	-2.13	37.987	37.998
4	C <sub>28</sub>	C <sub>1</sub>	-5.70	-5.66	-5.46	21.53	-3.56	40.384	40.387
5	C <sub>30</sub>	C <sub>2v</sub>	-7.38	-7.27	-6.97	19.92	0.98	42.583	42.600
6	C <sub>32</sub>	D <sub>3</sub>	-9.31	-9.13	-8.75	18.06	25.13	44.806	44.810
7	C <sub>34</sub>	C <sub>2</sub>	-9.61	-9.44	-9.06	17.75	3.21	48.191	48.187
8	C <sub>36</sub>	D <sub>6h</sub>	-10.48	-10.30	-9.86	16.89	4.61	52.326	52.334
9	C <sub>38</sub>	C <sub>2</sub>	-11.15	-10.96	-10.52	16.23	12.17	52.634	52.605
10	C <sub>40</sub>	D <sub>2</sub>	-11.78	-11.58	-11.11	15.61	12.23	54.607	54.569
11	C <sub>42</sub>	D <sub>3</sub>	-12.49	-12.28	-11.78	14.92	15.18	57.803	57.778
12	C <sub>44</sub>	D <sub>2</sub>	-13.18	-12.95	-12.44	14.24	10.97	61.081	61.075
13	C <sub>46</sub>	C <sub>2</sub>	-13.39	-13.16	-12.64	14.03	6.63	64.353	64.354
14	C <sub>48</sub>	C <sub>2</sub>	-14.05	-13.81	-13.27	13.39	10.82	69.643	69.648
15	C <sub>50</sub>	D <sub>3</sub>	-15.03	-14.76	-14.19	12.43	27.57	72.340	72.312
16	C <sub>52</sub>	C <sub>2</sub>	-15.13	-14.87	-14.30	12.32	4.18	75.694	75.717
17	C <sub>60</sub>	I <sub>h</sub>	-17.33	-17.03	-16.38	<b>10.16</b>	31.54	82.612	82.625
18	C <sub>70</sub>	D <sub>5h</sub>	-18.18	-17.87	-17.21	9.32	35.15	102.630	102.593
19	C <sub>72</sub>	D <sub>6d</sub>	-17.75	-17.46	-16.78	9.74	30.34	103.721	103.678
20	C <sub>74</sub>	D <sub>3h</sub>	-18.20	-17.90	-17.23	9.29	-2.50	115.381	115.376
21	C <sub>76</sub>	D <sub>2</sub>	-18.31	-18.00	-17.33	9.19	20.65	112.182	112.145
22	C <sub>78</sub>	C <sub>2v</sub>	-18.48	-18.18	-17.50	9.01	13.34	116.676	116.661
23	C <sub>80</sub>	D <sub>5d</sub>	-18.47	-18.16	-17.47	9.03	4.17	122.462	122.514
24	C <sub>82</sub>	C <sub>2</sub>	-18.66	-18.36	-17.67	8.84	13.24	122.057	122.062
25	C <sub>84</sub>	D <sub>2</sub>	-18.88	-18.57	-17.88	8.62	19.14	125.452	125.485
26	C <sub>86</sub>	C <sub>2</sub>	-18.86	-18.55	-17.86	8.64	10.96	129.565	129.551
27	C <sub>90</sub>	C <sub>2</sub>	-19.10	-18.79	-18.09	8.40	14.30	136.509	136.531
28	C <sub>92</sub>	D <sub>3</sub>	-19.23	-18.92	-18.20	8.28	27.42	143.513	143.484
29	C <sub>94</sub>	C <sub>2</sub>	-19.34	-19.03	-18.32	8.17	22.66	147.942	147.949
30	C <sub>96</sub>	C <sub>2</sub>	-19.40	-19.09	-18.38	8.10	17.03	152.576	152.598
31	C <sub>98</sub>	C <sub>3</sub>	-19.41	-19.10	-18.39	8.09	13.53	157.078	157.077
32	C <sub>100</sub>	C <sub>1</sub>	-19.48	-19.18	-18.46	8.02	7.27	161.322	161.327
33	C <sub>120</sub>	T <sub>d</sub>	-20.21	-19.88	-19.13	7.31	31.19	189.792	189.776
34	C <sub>180</sub>	I <sub>h</sub>	-21.75	–	–	5.76	31.82	307.981	–
35	C <sub>240</sub>	I <sub>h</sub>	-22.58	–	–	4.94	–	442.172	–
36	C <sub>260</sub>	C <sub>3</sub>	-22.46	–	–	5.06	-0.11	568.825	–
37	C <sub>320</sub>	S <sub>6</sub>	-22.92	–	–	4.60	–	731.471	–
38	C <sub>500</sub>	S <sub>6</sub>	-23.71	–	–	3.80	-0.10	1 342.226	–
39	C <sub>540</sub>	I <sub>h</sub>	-23.93	–	–	3.59	–	1 285.707	–
40	C <sub>720</sub>	I <sub>h</sub>	-24.27	–	–	3.25	–	1 896.423	–

замкнутых углеродных кластеров с помощью квантово-химического приближения РВЕ/2 $\zeta$  выделены энергетически наиболее стабильные фуллерены C<sub>n</sub> с числом атомов углерода n от 20 до 720 (n — четное число). Полученная тестовая выборка молекул включила в себя фуллерены, как не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов (C<sub>20</sub>-I<sub>h</sub> (D<sub>3d</sub>), C<sub>24</sub>-D<sub>6d</sub> (D<sub>2</sub>), <sup>5</sup>C<sub>26</sub>-D<sub>3h</sub> (C<sub>2v</sub>), <sup>5</sup>C<sub>28</sub>-T<sub>d</sub> (C<sub>1</sub>), C<sub>30</sub>-C<sub>2v</sub>-3, C<sub>32</sub>-D<sub>3</sub>-6, C<sub>34</sub>-C<sub>2</sub>-5, C<sub>36</sub>-D<sub>6h</sub>-15, C<sub>38</sub>-C<sub>2</sub>-17, C<sub>40</sub>-D<sub>2</sub>-38, C<sub>42</sub>-D<sub>3</sub>-45, C<sub>44</sub>-D<sub>2</sub>-75, C<sub>46</sub>-C<sub>2</sub>-109, C<sub>48</sub>-C<sub>2</sub>-171, C<sub>50</sub>-D<sub>3</sub>-270, C<sub>52</sub>-C<sub>2</sub>-422), так и подчиняющиеся этому правилу (C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>, C<sub>70</sub>-D<sub>5h</sub>, C<sub>72</sub>-D<sub>6d</sub>, <sup>3</sup>C<sub>74</sub>-D<sub>3h</sub>, C<sub>76</sub>-D<sub>2</sub>, C<sub>78</sub>-C<sub>2v</sub>-3, C<sub>80</sub>-D<sub>5d</sub>-1, C<sub>82</sub>-C<sub>2</sub>-3, C<sub>84</sub>-D<sub>2</sub>-22, C<sub>86</sub>-C<sub>2</sub>-17, C<sub>90</sub>-C<sub>2</sub>-45, C<sub>92</sub>-D<sub>3</sub>-28, C<sub>94</sub>-C<sub>2</sub>-43, C<sub>96</sub>-C<sub>2</sub>-181, C<sub>98</sub>-C<sub>3</sub>-148, C<sub>100</sub>-C<sub>1</sub>-173, C<sub>120</sub>-T<sub>d</sub>,

C<sub>180</sub>-I<sub>h</sub>, C<sub>240</sub>-I<sub>h</sub>, <sup>3</sup>C<sub>260</sub>-C<sub>3</sub>, <sup>3</sup>C<sub>320</sub>-D<sub>3d</sub>, <sup>3</sup>C<sub>500</sub>-D<sub>3d</sub>, C<sub>540</sub>-I<sub>h</sub>, C<sub>720</sub>-I<sub>h</sub>) (все обозначения приведены в соответствии с Атласом фуллеренов и с указанием мультиплетности основного состояния, если она отличается от синглетной). Актуальность отобранного таким образом ряда соединений для дальнейших теоретических исследований подтверждается тем фактом, что в него вошло целое семейство фуллеренов, к настоящему времени уже полученных и идентифицированных экспериментальными методами. Дополнительно в выборку была включена также и экспериментально подтвержденная структура C<sub>62</sub>-C<sub>2v</sub>, удовлетворяющая правилу изолированных пента- и тетрагонов.

Для выбранных наиболее энергетически выгодных или приближающихся к ним изомеров фул-

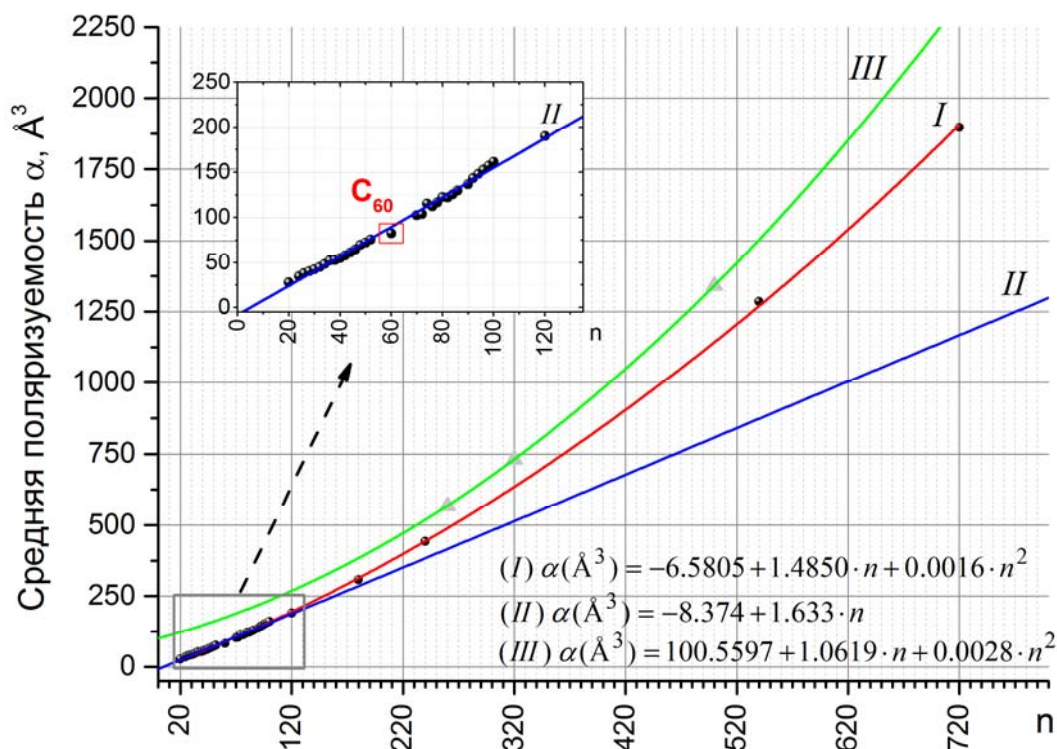


Рис. 1. Взаимосвязь поляризуемости  $\alpha$  энергетически наиболее стабильных изомеров фуллеренов в синглетном состоянии от количества атомов углерода

леренов  $C_{20}$ – $C_{720}$  проведено детальное исследование с более полным и гибким трехкратно–валентно расщепленным базисным набором в приближении РВЕ/3 $\zeta$ . Рассчитаны значения некоторых термодинамических функций при стандартных условиях (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия).

Для молекул, у которых основным является синглетное состояние, построена феноменологическая модель зависимости стандартной энтальпии образования от количества атомов углерода, которая достаточно точно описывается функцией  $\Delta_f H_{298}(C_n) = (-8.826 + 43.888e^{-9.046\alpha} + 6.836e^{-9.331\alpha} + 19.165e^{-2.236\beta})n$ . Параметры модели  $\alpha = n/180$  и  $\beta = n/1500$  могут быть интерпретированы как степень стерического напряжения в фуллереновом каркасе.

Анализ констант феноменологической модели позволяет заключить, что среди всех гипотетически возможных энергетически стабильных структур особое положение занимают фуллерены  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{180}$  и  $C_{1500}$ . Так, в диапазоне  $C_{60}$ – $C_{70}$  существенно понижается действие стерического фактора  $\alpha$ , полное нивелирование которого происходит, начиная с  $n=180$ . Значимость второго фактора  $\beta$  продолжается приблизительно до  $n=1500$ . При дальнейшем увеличении количества атомов  $n$  следует ожидать подчинение энергетических характеристик фуллеренов простой аддитивной модели.

Для всей тестовой выборки энергетически выгодных изомеров фуллеренов рассчитана величина энергии синглет–триплетного расщепления. Показано, что для структур  $C_{260}$ – $C_{320}$ ,  $C_{320}$ – $D_{3d}$  и  $C_{500}$ – $D_{3d}$  основным является триплетное электронное состояние, что, вероятно, свидетельствует об их низкой кинетической стабильности.

### Поляризуемость изолированных фуллеренов

Рассчитаны значения полной энергии, энтальпии, свободной энергии, приходящейся на один атом углерода, от размера фуллерена, которые можно считать верхней термодинамической границей стабильности фуллеренов, см. таблицу

Получены зависимости средней поляризуемости ( $\alpha$ ) энергетически наиболее стабильных изомеров фуллеренов от количества атомов углерода ( $n$ ), см. рисунок.

Общий набор данных  $C_{20}$ – $C_{720}$  (I) хорошо описывается квадратичной зависимостью  $\alpha = f(n)$ , однако из нее выпадают 3 точки, отвечающие  $C_{260}$ ,  $C_{320}$ ,  $C_{500}$  (III). Также выделяется ограниченный участок  $C_{20}$ – $C_{120}$ , который можно охарактеризовать линейной функцией (II). При ограничении тестового набора фуллеренами  $C_{20}$ – $C_{60}$  воспроизводится закономерность, полученная в работе [Сабириев, 2010].

### Заключение

Средняя поляризуемость наиболее стабильных изомеров фуллеренов  $C_{20}$  –  $C_{720}$  хорошо описывается квадратичной зависимостью  $\alpha = -6.5805 + 1.4850n + 0.0016n^2$ , однако из нее выпадают 3 точки, отвечающие  $C_{260}$ ,  $C_{320}$ ,  $C_{500}$ . Также выделяется ограниченный участок  $C_{20}$ – $C_{120}$ , который можно охарактеризовать линейной функцией  $\alpha = -8.374 + 1.633n$ .

Работа выполнена при частичной поддержке АН РБ и РФФИ, грант № 17–42–020643. Авторы выражают благодарность автору программы «ПРИРОДА» Лайкову Д.Н., а также администрации суперкомпьютера УГАТУ и лично Юлдашеву А.В.

### Список литературы

Панкратьев Е.Ю., Хатымов Р.В. Феноменологическая модель термодинамических функций энергетически наиболее стабильных изомеров фуллеренов // Изв. Уфимского научного центра РАН. 2017. № 2. С. 18–27.

Сабиров Д.Ш., Хурсан С.Л., Булгаков Р.Г. Корреляционная зависимость между размером фуллерена и величиной его средней поляризуемости // Башкирск. хим. журн. 2010. Т. 17, № 1. С. 46–48.

Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., Hite G.E. Elemental carbon cages // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110, no. 4. P. 1113–1127. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00212a020>.

Buhl M., Hirsch A. Spherical Aromaticity of Fullerenes // Chem. Rev. 2001. V. 101, N 5. P. 1153–1184. <http://dx.doi.org/10.1021/cr990332q>

Cami J., Bernard-Salas J., Peeters E., Malek S. E. Detection of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in a Young Planetary Nebula // Science. 2010. V. 329, N 5996. P. 1180–1182. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1192035>.

García-Hernández D.A., Villaver E., García-Lario P., et al. Infrared Study of Fullerene Planetary Nebulae // Astrophys. J. 2012. V. 760, no. 2. P. 107.1–16. <http://dx.doi.org/10.1088/0004-637X/760/2/107>.

Schwerdtfeger P., Wirz L.N., Avery J. The topology of fullerenes // WIREs Comput. Mol. Sci. 2015. V. 5. N 1. P. 96–145. <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.1207>.

Pankratyev E.Yu., Tulyabaev A.R., Khalilov L.M. How reliable are GIAO Calculations of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Chemical Shifts? A Statistical Analysis and Empirical Corrections at DFT (PBE/3z) Level // J. Comput. Chem. 2011. V. 32, no. 9. P. 1993–1997. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21786>.

Pankratyev E.Yu., Tukhbatullina A.A., Sabirov D.S. Dipole polarizability, structure, and stability of [2+2]-linked fullerene nanostructures (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub> (n ≤ 7) // Physica E. 2017. V. 86. P. 237–242. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.042>.