СРАВНЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ ПРОТЯЖЕННЫХ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

Головачева А.Ю., Щербинин А.В., Пупышев В.И., Степанов Н.Ф.
Московский Государственный Университет им. Ломоносова, г.Москва

Головачева А.Ю.
Щербинин А.В.
Пупышев В.И.
Степанов Н.Ф.
Московский Государственный Университет им. Ломоносова

Протяженные сопряженные системы, такие как углеродные нанотрубки, фуллерены большого размера или слои графита, являются в последние годы предметом интенсивных исследований. Однако, экспериментальное изучение структуры и региоселективных свойств подобных молекулярных систем, а не материалов на их основе, затруднено. При отсутствии надежных экспериментальных данных о таких системах методы квантовой химии являются единственным источником сведений об их структуре. В предлагаемой работе проведен сравнительный анализ различных приближений и методов квантовой химии для предсказания относительной стабильности изомерных фторированных углеродных нанотрубок и плоских фрагментов их поверхности. В качестве простейшего объекта для анализа квантовохимических методов при изучении относительной стабильности фторпроизводных был выбран коронен C24H12, ранее изученный в качестве фрагмента нанотрубки с помощью комбинированной квантово-механической и молекулярно-механической модели [1].

Изучение региоселективности фторирования молекулы C24H12 было проведено методами PM3, Хартри-Фока-Рутана, а также с помощью теории функционала плотности (B3LYP, LDA) в базисах атомных орбиталей STO-3G, 4-31G, 6-31G, 6-31G*. Изучались относительные энергии различных моно- – тетра-фторированных производных коронена, их геометрические характеристики, а также электронные распределения.

Найдено, что во всех случаях наиболее стабильными являются изомеры с последовательным орто-присоединением атомов фтора. Показано, что включение поляризационных функций в базис, как и учет релаксации структуры по сравнению с оценками метода PM3, в рамках приближения Хартри-Фока, практически не влияет на относительную энергию изомеров. Метод PM3 показывает практически такие же результаты, как метод B3LYP/6-31G*, что говорит о надежности его применения для изучения фторирования нанотрубок. Однако, учёт поляризационных функций существенно влияет на оценки геометрического строения изомера в методах функционала плотности. Геометрические характеристики фторпроизводных коронена, рассчитанные методом PM3, согласуются с данными, полученными с помощью метода B3LYP/6-31G*, но существенно различаются с оценками приближения B3LYP/6-31G, в котором даже знаки зарядов на атомах отличаются от оценок остальных методов.

Рассчитанные структурные и энергетические характеристики фторпроизводных коронена сопоставлены с данными работы [1], а также с оценками для фрагментов фторированных углеродных нанотрубок, полученными в рамках метода PM3.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 04-03-33115) и Федеральной Программы РИ-112.001.056.

Литература

1. *Baushlicher C.W.* Hydrogen and fluorine binding to the sidewalls of a (10, 0) carbon nanotube // Chem.Phys.Lett. 2000. №322. P.237-241.