

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОНФОРМЕРОВ ДИГЕРМАНА В НАНОТРУБКАХ

© 2020 г. В. В. Кузнецов^{a,b,*}, С. А. Бочкор^b

^a Уфимский государственный авиационный технический университет,
ул. К. Маркса 12, Уфа, 450008 Россия

^b Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

*e-mail: kuzmaggy@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 октября 2019 г.

После доработки 13 октября 2019 г.

Принято к печати 21 октября 2019 г.

С помощью DFT приближений PBE/3 ζ изучена относительная стабильность шахматной и заслоненной форм дигермана Ge₂H₆ в модельных однослойных углеродных нанотрубках. Показано, что влияние силового поля наносистемы на инкапсулированную молекулу приводит к изменению длин связей Ge–Ge и частичных зарядов на атомах, формированию отрицательного электрического заряда на молекуле Ge₂H₆ и, как следствие, к возрастанию относительной стабильности заслоненной формы для эндокомплексов с относительно небольшим диаметром нанотрубки.

Ключевые слова: дигерман, конформер, нанотрубка, компьютерное моделирование, переходное состояние

DOI: 10.31857/S0044460X20010151

Известно, что дигерман, Ge₂H₆, применяется для получения моно- либо поликристаллических тонких пленок на подложках кремния [1–4], олова [5] и германия [6, 7] с помощью процедуры эпитаксии (ориентированный рост одного монокристалла на поверхности другого) в ходе производства полупроводниковых устройств.

Являясь аналогом этана, молекула дигермана отличается более значимой длиной центральной связи. Впервые установленная в рамках метода дифракции электронов в работе [8], она составляет 2.40 Å (согласно уточненным данным, 2.404±0.003 Å [9]). Отчасти вследствие этого значение барьера вращения вокруг связи Ge–Ge меньше, чем у этана (1.2 ккал/моль [10] и 1.49±0.20 ккал/моль [11] по данным колебательной спектроскопии против 2.9–3.0 ккал/моль у этана [12]). В рамках приближения HF/6-311G(3df,2p) расчетное значение этой величины при 0 К составляет 0.79 ккал/моль [13].

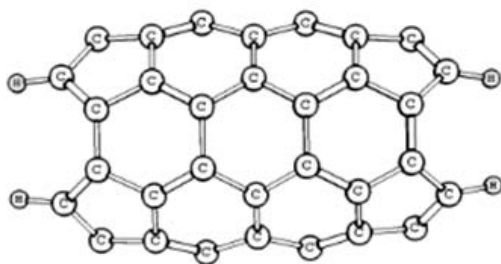
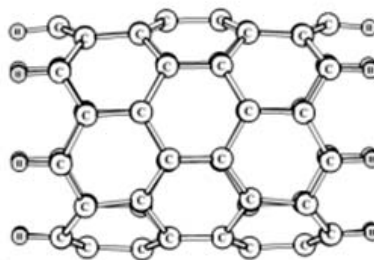
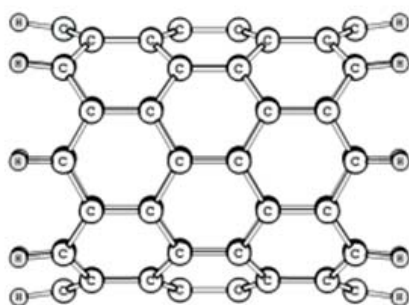
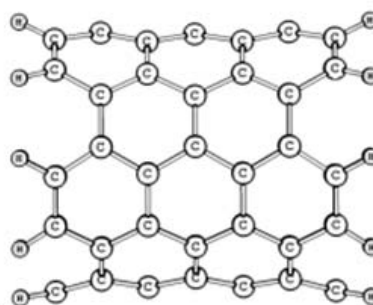
С другой стороны, известно, что нанотрубки заметно меняют структурные и конформационные характеристики молекул, заключенных в их

полость. Так, для инкапсулированной молекулы этана и его гомологов минимуму потенциальной энергии внутреннего вращения отвечает не шахматная, а заслоненная форма [14]. Аналогичная закономерность проявляется и в случае эндокомплексов дисилана [15]. Другими словами, молекула в полости нанотрубки ведет себя как в среде особого растворителя с оригинальными свойствами. Поэтому моделирование конформационных превращений таких систем приобретает особую актуальность: появляются новые данные для понимания природы барьера вращения и дополнительные возможности для создания наноматериалов с ценными свойствами [16].

В этой связи целью настоящей работы являлось исследование конформационных превращений молекулы дигермана в открытых однослойных углеродных нанотрубках 1–4 (схема 1) и 5–7 (схема 2), отличающихся как диаметром, так и геометрией с помощью DFT-метода PBE/3 ζ (пакет ПРИРОДА [17]).

Базисный набор тройного валентного расщепления 3 ζ , разработанный Д.Н. Лайковым [18, 19],

Схема 1.

1: $C_{64}H_8$ (4.4); $l = 7.4 \text{ \AA}$, $d = 5.5 \text{ \AA}$ 2: $C_{56}H_{14}$ (7.0); $l = 7.1 \text{ \AA}$, $d = 5.4 \text{ \AA}$ 3: $C_{64}H_{16}$ (8.0); $l = 7.1 \text{ \AA}$, $d = 6.3 \text{ \AA}$ 4: $C_{70}H_{20}$ (5.5); $l = 7.3 \text{ \AA}$, $d = 6.7 \text{ \AA}$

является полнорелятивистским нерелятивистским атомным базисом гауссового типа, содержащим ускоряющую *aux*-часть и поляризационные функции. Известно также, что метод РВЕ хорошо воспроизводит структурные характеристики нанотрубок и фуллеренов [20–23].

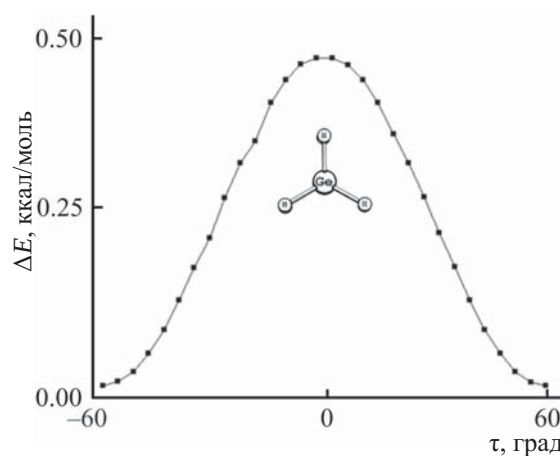
Моделирование конформационных превращений свободной молекулы дигермана в настоящей работе показало, что предпочтительность шахматной формы **A** перед заслоненной конформацией **B** (схема 3) – переходным состоянием (ПС) – при 0 К не превышает 0.5 ккал/моль, а при комнатной температуре ($\Delta G_{298}^\ddagger$) повышается до 1.1 ккал/моль (см. таблицу, рисунок).

Расчетные значения длины связи Ge–Ge ($r_{\text{Ge-Ge}}$) близки к данным работы [13]: 2.444 и 2.454 Å для шахматной и заслоненной конформаций соответственно. Значение порядка этой связи ($P_{\text{Ge-Ge}}$) составляет около единицы, а частичный заряд на атоме германия (q_{Ge}) является положительным.

В ходе оптимизации геометрии кластера $\text{Ge}_2\text{H}_6@1$ наблюдается заметное искажение геометрии молекулярной системы Ge_2H_6 и ее виртуаль-

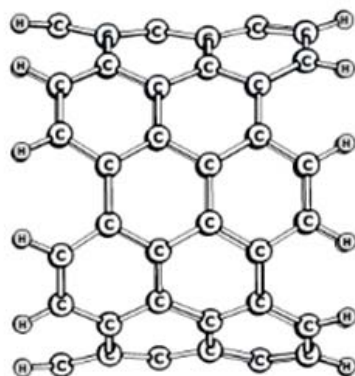
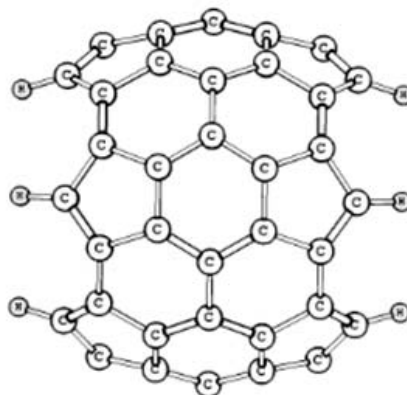
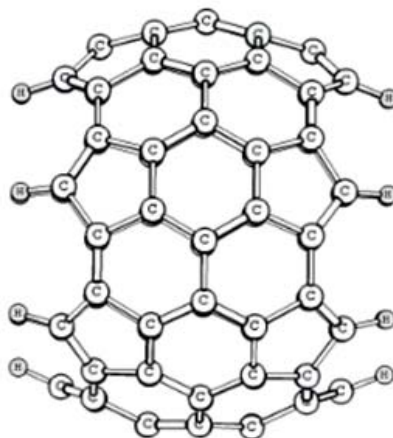
ная реакция с остовом нанотрубки, характерная для молекул, поперечный размер которых сравним с диаметром нанообъекта. Поэтому данный эндокомплекс был исключен из дальнейшего рассмотрения.

Для нанотрубки **2** со сравнимым диаметром наблюдаются несколько иные закономерности



Зависимость относительной энергии свободной молекулы дигермана от величины торсионного угла HGeGeH при 0 К (относительная энергия шахматной формы принята за нуль).

Схема 2.

5: $C_{68}H_{24}$ (6.6); $l = 4.9 \text{ \AA}$, $d = 7.8 \text{ \AA}$ 6: $C_{72}H_{12}$ (6.6); $l = 6.6 \text{ \AA}$, $d = 8.4 \text{ \AA}$ 7: $C_{84}H_{14}$ (7.7); $l = 6.5 \text{ \AA}$, $d = 9.6 \text{ \AA}$

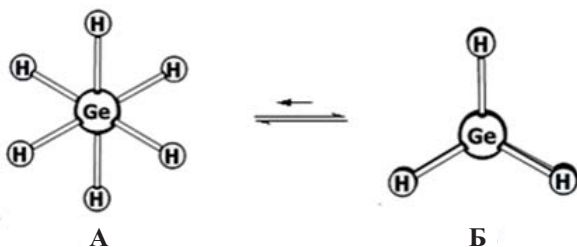
(схема 4). При оптимизации геометрии кластера $Ge_2H_6@2$ воздействие силового поля наносистемы разрушает шахматный конформер молекулы дигермана, приводя к разрыву связей Ge–Ge и Ge–H, после чего фрагменты молекулы-гостя покидают полость нанотрубки. Однако заслоненная форма Ge_2H_6 вступает в реакцию с углеродным остовом наносистемы, формируя стабильный

эндокомплекс с заслоненной конфигурацией связей Ge–H, гессиян которого не содержит мнимых частот.

Атомы германия связаны со стенками нанотрубки непосредственно и через водородные мостики. Значения r_{Ge-Ge} ($2.492 \text{ \AA}$) и P_{Ge-Ge} (1.26) заметно превышают аналогичные параметры в форме Б свободной молекулы дигермана (см. таблицу). Длины связей Ge–H с немостиковыми атомами водорода (1.519 и $1.493 \text{ \AA}$) наоборот заметно короче, чем в заслоненной форме свободной молекулы Ge_2H_6 ($1.545 \text{ \AA}$). При этом на молекуле-госте сосредоточен заметный отрицательный заряд (-0.5126).

Общей характеристикой остальных кластеров является изменение в широком диапазоне величины r_{Ge-Ge} , относительное постоянство поряд-

Схема 3.



Энергетические и структурные параметры молекулы дигермана по результатам расчета РВЕ/3 ζ

Форма	$-E_0$, Хартри ^a	$\Delta E^\ddagger_0$, ккал/моль	$\Delta H^\ddagger_{298}$, ккал/моль	$\Delta G^\ddagger_{298}$, ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger_{298}$, кал/(моль·К)	$r_{\text{Ge-Ge}}$, Å	Угол HGeGeH, град	$P_{\text{Ge-Ge}}$	$-q$
Ge₂H₆									
A	4157.008849	0.0	0.0	0.0	0.0	2.442	60.0	0.96	0.0000
Б	4157.008075	0.5	0.0	1.1	3.7	2.450	0.1	0.94	0.0000
Ge₂H₆@3									
A	6602.434205	0.1	0.0	0.8	4.3	2.486	57.6	1.06	1.3352
Б	6602.434286	0.0	0.4	0.0	0.0	2.499	0.5	1.02	1.3668
Ge₂H₆@4									
A	7214.189813	0.2	0.7	0.0	0.0	2.431	59.9	1.09	0.9646
Б	7214.190055	0.0	0.0	1.3	5.9	2.436	2.2	1.05	0.9673
Ge₂H₆@5									
A	6912.109567	0.0	0.05	0.0	0.0	2.446	59.5	1.06	0.1494
Б	6912.108843	0.5	0.0	1.1	3.8	2.454	1.1	1.05	0.1436
Ge₂H₆@6									
A	6904.748940	0.0	0.1	0.0	0.0	2.390	59.7	1.14	0.5596
Б	6904.747752	0.7	0.0	1.5	5.2	2.393	5.0	1.13	0.5612
Ge₂H₆@7									
A	7362.815301	0.0	0.0	0.0	0.0	2.434	55.9	1.02	0.1169
Б	7362.814331	0.6	0.1	1.1	3.2	2.442	1.6	0.96	0.1321

^aС учетом ZPE.

ка связи Ge–Ge ($P_{\text{Ge-Ge}}$), отсутствие искажений торсионных углов HGeGeH, и появление отрицательного заряда на инкапсулированной молекуле, хотя в целом система Ge₂H₆@нанотрубка остается электрически нейтральной (см. таблицу). Последнее наблюдается для всех исследованных ранее инкапсулированных соединений [14, 15] и свидетельствует о переносе заряда со стенок на-

носистемы на молекулу в ее полости. При этом общая величина заряда на молекуле дигермана, за исключением эндокомплекса Ge₂H₆@6, монотонно уменьшается с возрастанием диаметра нанотрубки, а частичный заряд на атоме германия во всех случаях становится отрицательным.

Данные расчета для системы Ge₂H₆@3 (схема 5) с индексами хиральности (8,0) и минимальным

Схема 4.

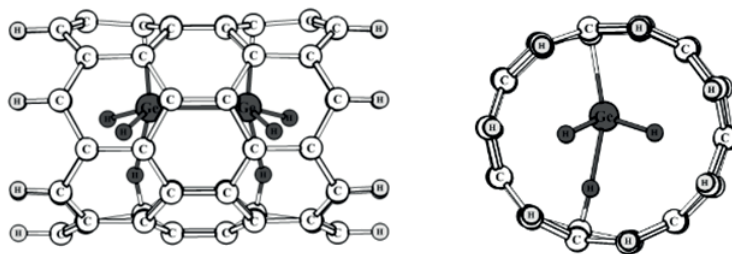
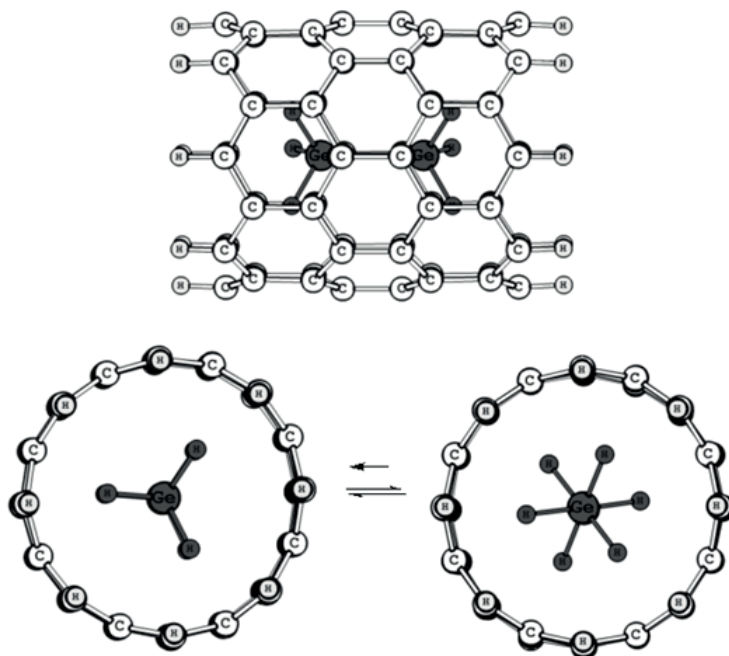
Ge₂H₆@2

Схема 5.

 $\text{Ge}_2\text{H}_6@3$ 

расстоянием водородных атомов инкапсулированной молекулы от стенок 2.12 Å, свидетельствуют о стабилизации заслоненной формы (изменение величины $\Delta G_{298}^\ddagger$ по сравнению со свободной молекулой составляет 1.9 ккал/моль, см. таблицу). В гессиане заслоненной формы отсутствуют мнимые частоты, тогда как гессиан шахматной конформации содержит одну мнимую частоту, связанную с крутильными колебаниями вокруг связи Ge–Ge.

Исследуемый кластер характеризуется также заметным увеличением значения $r_{\text{Ge-Ge}}$ и максимальным отрицательным зарядом на молекуле дигермана.

В кластере $\text{Ge}_2\text{H}_6@4$ с индексами хиральности нанотрубки (5,5) атомы водорода инкапсулированного субстрата удалены от углеродного остова наносистемы на 2.16 Å. Данные таблицы свидетельствуют об определенной стабилизации заслоненной формы Ge_2H_6 ($\Delta E_0^\ddagger$, $\Delta H_{298}^\ddagger$). В то же время значение $\Delta G_{298}^\ddagger$ свидетельствует в пользу шахматного конформера; его гессиан в отличие от заслоненной конформации не содержит мнимых частот.

В кластере $\text{Ge}_2\text{H}_6@5$ с индексами хиральности (6,6) и минимальным расстоянием инкапсулированной молекулы от углеродного остова 2.77 Å

различия в энергии между шахматной и заслоненной формами, а также длина связи Ge–Ge близки к наблюдаемым в свободном дигермане; заряд на молекуле-госте заметно понижается (см. таблицу). Эндокомплекс $\text{Ge}_2\text{H}_6@6$ той же хиральности, но с бочкообразной конфигурацией нанотрубки характеризуется наименьшим значением $r_{\text{Ge-Ge}}$ и повышенным по сравнению с предыдущим кластером зарядом на инкапсулированной молекуле. Дальнейшее увеличение диаметра нанотрубки (кластер $\text{Ge}_2\text{H}_6@7$) приводит к заметному снижению эффекта воздействия наноструктуры на геометрические и конформационные характеристики молекулы в ее полости. В этом случае энергетические различия форм А и Б близки к рассчитанным для свободной молекулы дигермана; влияние нанотрубки сказывается лишь на укороченных длинах связей Ge–Ge и сохранении на молекуле гостя относительно небольшого отрицательного заряда.

Таким образом, результаты компьютерного моделирования прогнозируют определенное повышение заселенности заслоненной формы дигермана в нанотрубках, наиболее заметное для системы $\text{Ge}_2\text{H}_6@3$. Однако выявленные закономерности в целом проявляются слабее, чем для соответству-

ющих эндокомплексов этана [14] и дисилана [15]. Вероятно, это обусловлено как особенностями взаимодействий в кластере, так и относительно невысоким значением барьера внутреннего вращения в молекуле самого дигермана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование конформационных превращений дигермана в нанотрубках включало создание с помощью средств программного обеспечения HyperChem [24] соответствующей нанотрубки, после чего ее геометрия оптимизировалась последовательно в рамках полуэмпирического приближения AM1 (HyperChem), а затем – PBE/3 ζ (ПРИРОДА). Аналогично рассчитывались и обе формы самого дигермана. Шахматный конформер последнего помещался во внутреннюю полость соответствующей нанотрубки, и полученный кластер оптимизировался в рамках приближения PBE/3 ζ . В случае эндокомплекса Ge₂H₆@3 в рамках PBE/3 ζ в ходе оптимизации геометрии наблюдался самопроизвольный переход молекулы дигермана в заслоненную форму. Для определения переходного состояния моделировали внутреннее вращение вокруг связи Ge–Ge и проводили соответствующий расчет в режиме сканирования торсионного угла H–Ge–Ge–H (PBE/3 ζ). Форму, отвечающую вершине полученной энергетической кривой, рассчитывали далее в режиме поиска седловой точки (см. рисунок). Принадлежность стационарных точек поверхности потенциальной энергии к минимумам подтверждали отсутствием мнимых частот, а к переходным состояниям – наличием одной мнимой частоты в соответствующем гессиане.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 16.1969.2017/4.6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Isobe Ch., Cho H.-Ch., Crowell J.E.* // *Surf. Sci.* 1993. Vol. 295. N 1–2. P. 117. doi 10.1016/0039-6028(93)90188-P
2. *Hart J., Hazbun R., Eldridge D., Hickey R., Femando N., Adam T. Zollner S., Kolodzey J.* // *Thin Solid Film.* 2016. Vol. 604. P. 23. doi 10.1016/j.tsf.2016.03.010.
3. *Lin D.-S., Huang K.-H., Pi T.-W., Wu R.-T.* // *Phys. Rev. (B).* 1996. Vol. 54. N 23. P. 16958. doi 10.1103/PhysRevB.54.16958
4. *Hatmann J.-M., Aubin J., Barnes J.-P.* // *ECS Trans.* 2016. Vol. 75. N 8. P. 281. doi 10.1149/07508.0281ecst
5. *Hart J., Adam T., Kim Y., Huang Y.-Ch., Reznicer A., Hazbun R., Gupta J., Kolodzey J.* // *J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 119. N 9. P. 093105. doi 10.1063/1.4942851
6. *Lu G., Crowell J.E.* // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. N 4. P. 3415. doi 10.1063/1.464060
7. *Aubin J., Hartmann J.M., Buer M., Moffatt S.* // *J. Cryst. Growth.* 2016. Vol. 445. P. 65. doi 10.1016/j.jcrysgro.2016.04.018
8. *Pauling L., Laubengayer A.W., Hoard J.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. Vol. 60. N 7. P. 1605. doi 10.1021/ja01274a024
9. *Molecular structure by diffraction methods / Eds G.A. Sim, L.E. Sutton.* London: The Chemical Society, 1973. P. 125.
10. *Dows D.A., Hexter R.M.* // *J. Chem. Phys.* 1956. Vol. 24. N 5. P. 1029. doi 10.1063/1.1742672
11. *Griffiths J.E., Walrafen G.E.* // *J. Chem. Phys.* 1964. Vol. 40. N 2. P. 321. doi 10.1063/1.1725115
12. *Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса.* М.: Мир, 1977. С. 327.
13. *Goodman L., Pophristic V., Wang W.* // *Int. J. Quant. Chem.* 2002. Vol. 90. N 2. P. 657. doi 10.1002/qua.961
14. *Кузнецов В.В.* // *Рос. хим. ж.* 2017. Т. 61. № 1. С. 37; *Kuznetsov V.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 6. P. 1271. doi 10.1134/S1070363219060239
15. *Кузнецов В.В.* // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 8. С. 1402; *Kuznetsov V.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 8. P. 1989. doi 10.1134/S1070363215080356
16. *Manzetti S.* // *Adv. Manuf.* 2013. Vol. 1. P. 198. doi 10.1007/s40436-013-0030-5
17. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. № 3. С.804; *Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2005. Vol. 54. N 3. P. 820. doi 10.1007/s11172-005-0329-x

18. Лайков Д.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2000.
19. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 281. N 1. P. 151. doi 10.1016/S0009-2614(97)01206-2
20. Sabirov D.Sh. // J. Phys. Chem. (C). 2013. Vol. 117. N 18. P. 9148. doi 10.1021/jp401944x
21. Sabirov D.Sh. // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 19430. doi 10.1039/C3RA42498G
22. Avramov P.V., Kudin K.N., Scuseria G.E. // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 370. N 5–6. P. 597. doi 10.1016/S0009-2614(03)00113-1
23. Pankratyev E.Yu., Khatymov R.V., Sabirov D.Sh., Yuldashev A.V. // Physica (E). 2018. Vol. 101. P. 265. doi 10.1016/j.physe.2018.04.004
24. HyperChem 8.0. <http://www.hyper.com>

Relative Stability of Digermane Conformers in Nanotubes

V. V. Kuznetsov^{a,b,*} and S. A. Bochkor^b

^a Ufa State Aviation Technical University, ul. K. Marksa 12, Ufa, 450008 Russia

*e-mail: kuzmaggy@mail.ru

^b Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia

Received October 13, 2019; revised October 13, 2019; accepted October 21, 2019

Using the DFT approximations PBE/3 ζ , the relative stability of the staggered and eclipsed forms of digermane in model single-walled carbon nanotubes was studied. It was shown that the influence of the nanosystem system's force field on the encapsulated molecule leads to a change in the lengths of Ge–Ge bonds and partial charges on atoms, the formation of a negative electric charge on Ge₂H₆ molecule and, as a result, to an increase in the relative stability of the eclipsed form for endocomplexes with a relatively small nanotube diameter.

Keywords: digermane, conformer, nanotube, computer simulation, transition state