

УДК 544.134:544.174.4:544.18

DOI: 10.31040/2222-8349-2018-0-4-30-41

РАСЧЕТ И АНАЛИЗ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ НАИБОЛЕЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОМЕРОВ ФУЛЛЕРЕНОВ

© М.Г. Файзуллин, Е.Ю. Панкратьев

На основе данных, полученных методом РВЕ/3 ζ , в приближении жесткого волчка рассчитаны вращательные спектры 39 нейтральных фуллеренов C_N ($N = 20 - 960$) и их однозарядных положительных и отрицательных ионов. Анализ полученных результатов показал следующее:

(1) С ростом размера N фуллерены все больше проявляют черты, характерные для сферических волчков. (2) Оптимальная частотная область для обнаружения спектра хорошо описывается формулой, используемой для линейных и симметричных волчков, $\nu_{opt} = 2B(J_{opt} + 1)$, где $J_{opt} \approx 5.5[T(K)/B(\text{ГГц})]^{1/2}$ – квантовое число полного углового момента молекулы наиболее сильного вращательного перехода ($J_{opt} + 1 \leftarrow J_{opt}$) в этой области. Для bR - и cR -ветвей в приведенных выше формулах лучше подходит B , а для aR -ветвей – $(B + C)/2$. (3) Зависимость вращательных постоянных A, B, C и вращательной энергии E_{rot} от размера фуллерена: $A, B, C, E_{rot} \sim N^{-2}$. (4) Зависимость частоты ν_{opt} , вращательного квантового числа J_{opt} и максимального коэффициента поглощения α_{opt} (интенсивности линии), соответствующего J_{opt} , от размера фуллерена и температуры T : $\nu_{opt} \sim T^{1/2} \cdot N^{-1}$, $J_{opt} \sim T^{1/2} \cdot N$, $\alpha_{opt} \sim T^{-1} \cdot N^{-4}$. (5) Ширина огибающей вращательной полосы на полувысоте $FWHM$ и площадь под огибающей $Area$: $FWHM \sim T^{1/2} \cdot N^{-1}$, $Area \sim T^{-1/2} \cdot N^{-5}$. (6) Q -переходы на 2-3 порядка слабее R -переходов и образуют практически отдельную полосу в области более низких частот. (7) Для фуллерена C_{30} и его ион-радикалов в приближениях V3LYP/6-31+G(d) и V3LYP/6-311+G(d,p) рассчитаны квартичные константы центробежного возмущения. Они оказались на 8–10 порядков меньше вращательных постоянных, а вызванное ими смещение спектральных линий не превышает 0.05 МГц в оптимальной области с $J_{opt} = 17$ ($T = 3$ К) и 1 МГц в области с $J = 60$. Таким образом, приближение жесткого волчка является хорошим приближением для описания вращательного спектра C_{30} .

На основании полученных данных приходим к заключению о возможности наблюдения вращательных спектров следующих фуллеренов с размером $N \leq 100$ и относительно большой (> 0.01 Д) величиной дипольного момента: $C_{30}, C_{34}, C_{38}, C_{42}, C_{46}, C_{48}, C_{50}, C_{52}, C_{62}, C_{70}, C_{78}, C_{82}, C_{86}, C_{90}, C_{92}, C_{94}, C_{96}, C_{98}, C_{100}$. Все перечисленные фуллерены – асимметричные волчки, за исключением C_{98} , который является сплюснутым симметричным волчком. У всех перечисленных фуллеренов одна ненулевая компонента дипольного момента, кроме C_{100} , у которого все три компонента не равны нулю.

Ключевые слова: фуллерены, вращательные спектры, микроволновые спектры, спектральные закономерности, квантово-химические расчеты.

Введение. Фуллерены проявляют значительную стабильность при воздействии на них высокоэнергетического излучения, следовательно, они могут существовать в межзвездной среде очень долгое время. Следы этих молекул обнаруживают в различных астрофизических объектах [1], таких как межзвездные облака и разного рода туманности. В настоящее время на основании лабораторных спектров в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях подтверждено наличие фуллеренов C_{60}, C_{70} и C_{60}^+ в межзвездной и околозвездной среде

(см. работу [2] и ссылки в ней). В работе [3] был проведен анализ формы неидентифицированной инфракрасной полосы с длиной волны 11.2 мкм в излучении планетарной туманности NGC 7027, авторы пришли к заключению, что эта и ряд других спектральных полос могут быть обусловлены фуллереном C_{24} . Прямых подтверждений наличия других фуллеренов в межзвездной среде пока нет, хотя в метеоритном веществе они присутствуют (см., например, [4]). Однако практически отсутствуют работы, использующие микроволновую вращательную

ФАЙЗУЛЛИН Марат Гаязович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: fayzullinmg@yandex.ru

ПАНКРАТЬЕВ Евгений Юрьевич – к.х.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: evgeniy@pankratjev.com

спектроскопию высокого разрешения для изучения данных молекул, хотя с ее помощью в межзвездной среде были экспериментально обнаружены свыше сотни различных химических соединений [5]. В теоретической работе [6] авторы рассчитали вращательный спектр ^{13}C -изотопзамещенного катиона C_{60}^+ , тем не менее экспериментальных микроволновых спектров высокого разрешения как для этого фуллерена, так и для остальных, до сих пор получено не было. В статьях [7, 8] выдвигается предположение, что фуллерены и их аналоги могут быть ответственны за происхождение космического аномального микроволнового излучения, при этом спектр этих молекул считают сплошным, а сами молекулы рассматриваются как заряженные вращающиеся шарики. Однако в [9] данное предположение ставится под сомнение.

В настоящей работе рассмотрена возможность наблюдения микроволновых вращательных спектров высокого разрешения ряда фуллеренов C_N ($N = 20 - 960$), входящих в выборку наиболее энергетически стабильных изомеров [10, 11]. Для этой цели были проведены квантово-химические расчеты для 39 нейтральных фуллеренов (рис. 1) и их однозарядных ион-радикалов.

Расчетная часть. Оптимизацию геометрических параметров исследуемых молекулярных систем, решение колебательной задачи и расчет молекулярных дипольных моментов выполняли в квантово-химическом пакете ПРИРОДА 16 в приближении РВЕ/3 ζ . Хорошее воспроизведение методом РВЕ/3 ζ электронной плотности фуллеренов показано ранее на примере расчета спектральных характеристик C_{60} и C_{70} [12]. Расчет больших молекулярных систем сопряжен с определенными вычислительными и техническими проблемами и проведен в соответствии с ранее разработанной методикой [11, 13]. Оптимизацию геометрических параметров, решение колебательно-вращательной задачи в гармоническом приближении ($\text{freq}=\text{vibrot}$) и расчет молекулярного дипольного момента нейтрального фуллерена C_{30} , его ион-радикалов также выполняли в квантово-химическом пакете Gaussian 09. Rev. E.01 в приближениях B3LYP/6-31+G(d) и B3LYP/6-311+G(d,p).

Для расчета вращательных спектров использовался пакет программ PROSPE [14].

Вращательные спектры. В табл. 1–3 приведены рассчитанные в приближении РВЕ/3 ζ значения спектроскопических параметров нейтральных фуллеренов, их анион- и катион-радикалов. Используя эти параметры, можно рассчитать вращательные спектры соответствующих молекул. Однако стоит сделать несколько замечаний.

1) Приведенных данных достаточно лишь для расчета спектра в приближении жесткого волчка, когда не учитывается растяжение вращающейся молекулы из-за действия центробежных сил. Результат действия центробежного возмущения на вращательный спектр будет рассмотрен ниже на примере C_{30} .

2) Все рассматриваемые в настоящей работе фуллерены, кроме C_{100} , обладают симметрией не ниже C_2 . Это значит, что в каждой молекуле, кроме C_{100} , имеется, по крайней мере, одна пара эквивалентных ядер атомов, т.е. находящихся в одинаковом окружении. Но, поскольку спин каждого из этих ядер равен нулю, то необходимость учитывать влияние ядерного спина и статистики на вращательный спектр отсутствует.

3) У однозарядных ионов фуллеренов на внешней оболочке имеется неспаренный электрон, спин которого приводит к появлению тонкой структуры спектра [15, 6]. Рассчитать параметры этой структуры весьма непросто, поэтому при расчете спектров в первом приближении пренебрежем влиянием электронного спина. В этом случае спектры ион-радикалов и нейтральных фуллеренов будут проявлять схожие черты и подчиняться тем же закономерностям. Поэтому ниже речь будет идти только о нейтральных молекулах.

Опираясь на сделанные замечания, покажем некоторые особенности во вращательных спектрах фуллеренов. Как видно из табл. 1–3, различие в значениях вращательных постоянных A , B , C с ростом размера фуллерена (N) становится все меньше и меньше, а молекула все больше проявляет черты сферического волчка, у которого $A = B = C$. С одной стороны, спектр такого волчка весьма прост и состоит из небольшого числа линий, но, с другой стороны, сферические волчки не обладают собственным дипольным моментом и не дают чисто вращательного спектра. Среди рассматриваемых в настоящей работе нейтральных фуллеренов шесть являются сферическими волчками ($N = 60, 120, 180, 240, 540$ и 720),

еще четырнадцать – вытянутые ($\kappa = -1$; $N = 32, 36, 70, 80, 260$ и 500), либо сплюснутые ($\kappa = 1$; $N = 20, 42, 50, 72, 92, 98, 320$ и 960) симметричные волчки, остальные девятнадцать – асимметричные волчки ($N = 24, 30, 34, 38, 40, 44, 46, 48, 52, 62, 76, 78, 82, 84, 86, 90, 94, 96$ и 100). Не смотря на то, что половина рассматриваемых молекул является асимметричными волчками, для них, как показал анализ, вполне применимы формулы, используемые для линейных молекул и симметричных волчков. Так, если вращательный спектр изучаемой молекулы слаб в силу различных причин, – малый дипольный момент, малая концентрация исследуемого вещества, редкий изотопмер и т.п. – то область максимума поглощения является наиболее оптимальной для обнаружения нашего объекта. Согласно [15], самыми сильными вращательными переходами в этой области являются переходы R -ветви ($J+1 \leftarrow J$), которые происходят при следующем значении вращательного квантового числа (квантовое число полного углового момента молекулы):

$$J_{opt} \approx 5.5 \left(\frac{T(K)}{B(\text{GHz})} \right)^{1/2}. \quad (1)$$

Соответственно, оптимальная частотная область для обнаружения молекул со слабым вращательным спектром

$$\nu_{opt} = 2B(J_{opt} + 1), \quad (2)$$

где B – вращательная постоянная. Расчеты спектров показывают, что формулы (1) и (2) в случае фуллеренов хорошо предсказывают оптимальную область обнаружения для bR - и cR -ветвей, а для aR -ветви вместо B лучше подходит $(B + C)/2$. Для переходов более слабой Q -ветви ($J \leftarrow J$) также можно использовать формулу (1); формула (2) применима только для переходов R -ветви.

Анализ вращательных спектров фуллеренов показал следующее:

1) Зависимость вращательных постоянных A, B, C и вращательной энергии E_{rot} от размера фуллерена N (считаем, что вращательные постоянные и вращательная энергия не зависят от температуры):

$$A, B, C, E_{rot} \sim N^{-2}. \quad (3)$$

2) Зависимость частоты оптимальной области поглощения ν_{opt} , вращательного квантового числа самого сильного перехода в этой области J_{opt} и максимального коэффициента поглощения α_{opt} (интенсивность линии), соответствующего J_{opt} , от температуры и размера фул-

лерена, выраженного через количество углеродных атомов:

$$\nu_{opt} \sim T^{1/2} \cdot N^{-1}, \quad J_{opt} \sim T^{1/2} \cdot N, \quad \alpha_{opt} \sim T^{-1} \cdot N^{-4}. \quad (4)$$

3) Огибающую вращательной полосы поглощения можно описать функцией Гаусса. Ширина этой функции на полувысоте $FWHM$ и площадь под гауссовой функцией $Area$:

$$FWHM \sim T^{1/2} \cdot N^{-2}, \quad Area \sim T^{-1/2} \cdot N^{-5}. \quad (5)$$

Другие особенности спектров фуллеренов будут выявлены на примере фуллерена C_{30} (рис. 1, 2).

В табл. 4 приведены параметры молекулы, полученные в приближениях B3LYP/6-31+G(d) и B3LYP/6-311+G(d,p), необходимые для расчета вращательного спектра с учетом центробежного возмущения. Они включают в себя вращательные постоянные A, B, C , компоненты дипольного момента в системе главных осей инерции μ_a, μ_b, μ_c и квартичные константы центробежного искажения молекулы для вращательного гамильтониана Уотсона A -редукции $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ и S -редукции $D_J, D_{JK}, D_K, d_1, d_2$.

На рис. 3 показан вращательный спектр нейтрального фуллерена C_{30} в приближении B3LYP/6-311+G(d,p). Здесь через $R(J)$ обозначены сливающиеся друг с другом переходы $(J+1)_{0,J+1} \leftarrow J_{0,J}$ и $(J+1)_{1,J+1} \leftarrow J_{1,J}$, которые являются самыми интенсивными для заданного значения квантового числа полного углового момента J . Анализ спектра показывает, что в нем, помимо упомянутой выше самой сильной ветви R -переходов ${}^aR_{0,1}$, наблюдается в пять раз менее интенсивная ветвь ${}^aR_{2,-1}$. В спектре также присутствуют несколько весьма слабых переходов ${}^aR_{-2,3}$ -ветви. Q -переходы в спектре представлены двумя практически совпадающими по частоте и интенсивности сильными ветвями: ${}^aQ_{0,-1}$ и ${}^aQ_{2,-1}$. Как видно из вставки на рис. 3, они образуют отдельную полосу в области низких частот, что связано с тем, что частота Q -переходов определяется разностью вращательных постоянных, которая невелика. Расстояние между наиболее сильными линиями Q -ветви равно примерно $2(A - C)$, а между наиболее сильными линиями R -ветви – примерно $2C$. Интенсивность Q -переходов для всех фуллеренов, не являющихся сферическими волчками (у них Q -переходы запрещены правилами отбора), на два-три порядка ниже интенсивности R -переходов.

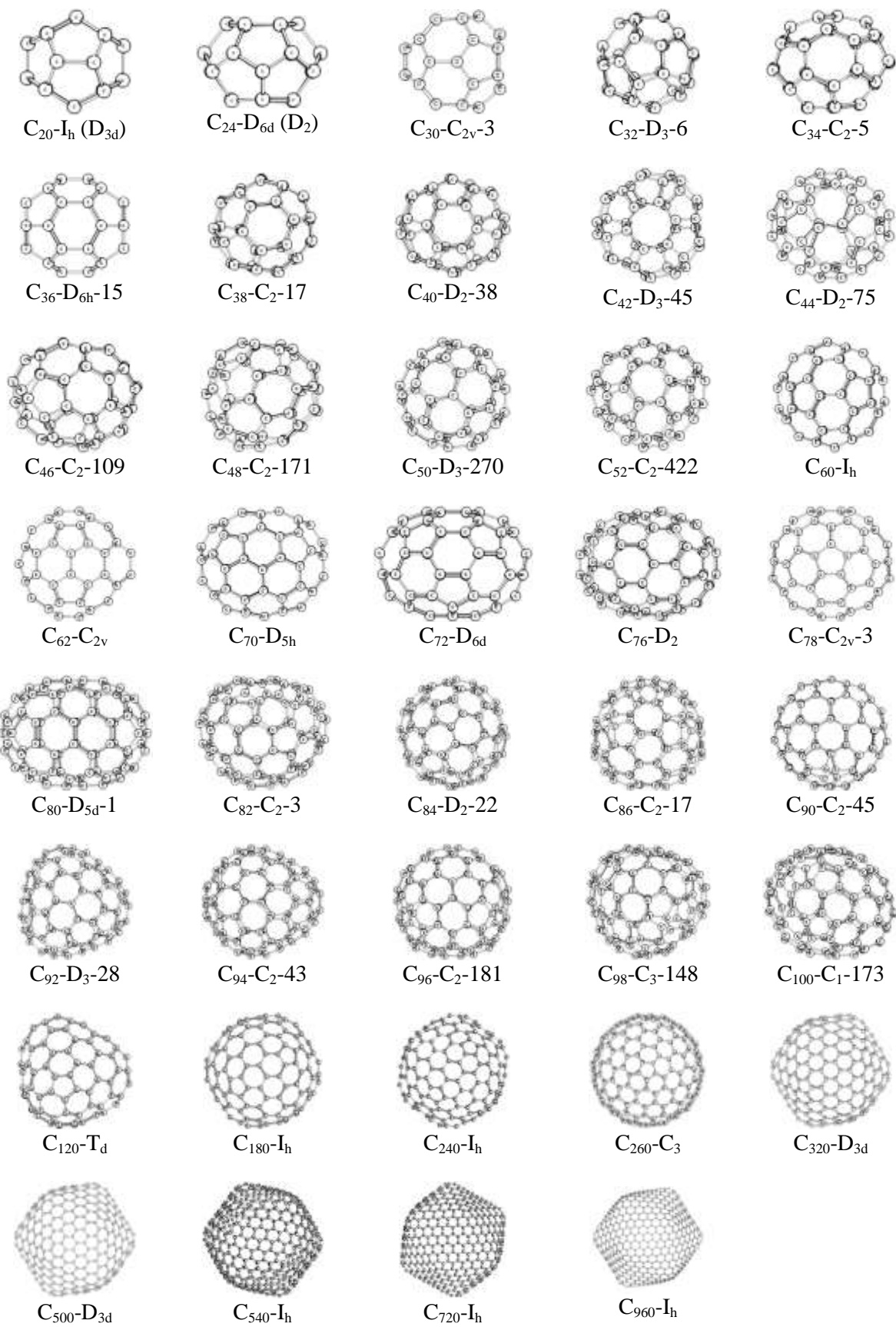


Рис. 1. Тестовая выборка фуллеренов

Спектроскопические параметры нейтральных фуллеренов по расчетам $PVE/3\zeta^*$

N	A (МГц)	B (МГц)	C (МГц)	κ	μ_a (Д)	μ_b (Д)	μ_c (Д)	μ (Д)
C ₂₀	776.0290	776.0278	728.1964	1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₂₄	568.8428	534.4102	461.6899	0.36	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₃₀	350.5093	345.9143	303.7623	0.80	-1.219	0.000	0.000	1.219
C ₃₂	321.1657	279.3933	279.3931	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₃₄	285.5607	257.7154	235.4149	-0.11	0.000	0.000	0.038	0.038
C ₃₆	260.2197	217.8248	217.8246	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₃₈	223.2476	207.0609	192.2899	-0.05	0.000	0.005	0.000	0.005
C ₄₀	198.4019	183.2409	179.6472	-0.62	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₄₂	176.6873	176.6873	156.1833	1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₄₄	171.6880	150.3574	142.8462	-0.48	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₄₆	155.2985	136.0139	133.5297	-0.77	0.000	0.394	0.000	0.394
C ₄₈	144.2636	127.1866	119.1517	-0.36	-0.020	0.000	0.000	0.020
C ₅₀	122.1549	122.1549	115.8583	1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₅₂	122.1719	108.1196	102.7728	-0.45	0.000	-0.358	0.000	0.358
C ₆₀	83.4119	83.4119	83.4119	#####	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₆₂	82.2560	77.8393	73.7513	-0.04	0.210	0.000	0.000	0.210
C ₇₀	67.4125	58.3212	58.3211	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₇₂	62.0230	62.0230	49.8351	1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₇₆	57.9861	51.4062	46.7533	-0.17	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₇₈	53.3084	48.2256	46.5361	-0.50	0.000	0.467	0.000	0.467
C ₈₀	56.9681	42.2426	42.2426	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₈₂	48.2428	43.9149	41.8417	-0.35	0.000	0.000	-0.259	0.259
C ₈₄	43.8738	42.5261	41.1812	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₈₆	41.7029	41.3678	38.6817	0.78	0.000	0.306	0.000	0.306
C ₉₀	38.8815	37.9422	34.4061	0.58	0.000	-0.419	0.000	0.419
C ₉₂	37.3133	37.3133	31.9705	1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₉₄	36.8220	33.5496	31.7010	-0.28	-0.923	0.000	0.000	0.923
C ₉₆	34.5245	32.6669	30.6237	0.05	0.000	0.616	0.000	0.616
C ₉₈	31.7333	31.7333	30.4183	1.00	0.000	0.000	-2.897	2.897
C ₁₀₀	33.1056	29.9281	27.2047	-0.08	-0.817	1.358	-0.187	1.596
C ₁₂₀	20.9428	20.9428	20.9428	#####	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₁₈₀	9.2928	9.2928	9.2928	#####	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₂₄₀	5.2436	5.2436	5.2436	#####	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₂₆₀	4.4790	4.4687	4.4687	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₃₂₀	2.9645	2.9645	2.9556	1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₅₀₀	1.2212	1.2191	1.2191	-1.00	0.003	0.007	0.000	0.008
C ₅₄₀	1.0463	1.0463	1.0463	#####	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₇₂₀	0.5903	0.5903	0.5903	#####	0.000	-0.007	0.000	0.007
C ₉₆₀	0.3327	0.3327	0.3326	1.00	0.011	0.001	0.004	0.011

Примечание. * Вращательные постоянные A, B, C; параметр асимметрии Рэя $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$, который для сферических волчков ($A = B = C$, данное равенство верно вплоть до четвертого знака после запятой) обозначен как «#####»; компоненты дипольного момента вдоль главных осей инерции μ_a , μ_b , μ_c и полный дипольный момент молекулы μ .

Спектроскопические параметры анион-радикал фуллеренов (PBE/3ζ)

N	A (МГц)	B (МГц)	C (МГц)	κ	μ _a (Д)	μ _b (Д)	μ _c (Д)	μ (Д)
C ₂₀ ⁻	775.1507	766.0213	725.2565	0.63	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₂₄ ⁻	554.0427	538.2461	465.8537	0.64	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₃₀ ⁻	346.5908	346.1003	304.6739	0.98	-0.385	0.000	0.000	0.385
C ₃₂ ⁻	323.8628	276.9379	276.9377	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₃₄ ⁻	286.4886	255.3552	234.8637	-0.21	0.000	0.000	0.158	0.158
C ₃₆ ⁻	258.5594	217.7890	217.7884	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₃₈ ⁻	222.4239	206.5725	192.1759	-0.05	0.000	0.586	0.000	0.586
C ₄₀ ⁻	199.1101	182.3851	178.8825	-0.65	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₄₂ ⁻	176.2385	176.2385	156.1650	1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₄₄ ⁻	170.9055	149.9762	143.2754	-0.51	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₄₆ ⁻	154.7852	135.4915	134.0127	-0.86	0.000	0.083	0.000	0.083
C ₄₈ ⁻	144.0531	127.4779	118.4313	-0.29	-0.454	0.000	0.000	0.454
C ₅₀ ⁻	121.7601	121.7601	115.9064	1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₅₂ ⁻	122.3463	107.3538	102.8607	-0.54	0.000	0.575	0.000	0.575
C ₆₀ ⁻	83.4718	83.1711	83.1709	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₆₂ ⁻	82.0612	77.6300	73.8214	-0.08	-0.926	0.000	0.000	0.926
C ₇₀ ⁻	67.3775	58.3492	58.0417	-0.93	0.000	0.003	0.001	0.003
C ₇₂ ⁻	61.9345	61.9345	49.7800	1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₇₆ ⁻	57.8533	51.3668	46.7105	-0.16	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₇₈ ⁻	53.0933	48.1851	46.6098	-0.51	0.000	1.650	0.000	1.650
C ₈₀ ⁻	56.6477	42.3035	42.3035	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₈₂ ⁻	48.1972	43.8862	41.7723	-0.34	0.000	0.000	-0.695	0.695
C ₈₄ ⁻	43.9105	42.4247	41.1130	-0.06	0.000	0.000	-0.001	0.001
C ₈₆ ⁻	41.7146	41.2776	38.6435	0.72	0.000	0.541	0.000	0.541
C ₉₀ ⁻	38.8125	37.8733	34.4410	0.57	0.000	0.265	0.000	0.265
C ₉₂ ⁻	37.2373	37.2373	31.9855	1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₉₄ ⁻	36.7388	33.5018	31.7103	-0.29	-0.478	0.000	0.000	0.478
C ₉₆ ⁻	34.4230	32.6397	30.6390	0.06	0.000	0.650	0.000	0.650
C ₉₈ ⁻	31.6731	31.6731	30.4412	1.00	0.000	0.000	-2.389	2.389
C ₁₀₀ ⁻	33.0216	29.9021	27.2250	-0.08	-1.058	0.597	-0.280	1.246
C ₁₂₀ ⁻	20.9530	20.9099	20.9099	-1.00	0.000	0.001	-0.002	0.002
C ₁₈₀ ⁻	9.2967	9.2818	9.2818	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₂₄₀ ⁻	5.2457	5.2389	5.2389	-1.00	0.018	0.000	-0.001	0.018
C ₂₆₀ ⁻	4.4723	4.4723	4.4672	1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₃₂₀ ⁻	2.9636	2.9591	2.9591	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₅₀₀ ⁻	1.2199	1.2199	1.2189	1.00	0.007	0.002	-0.002	0.007
C ₅₄₀ ⁻	1.0465	1.0459	1.0459	-1.00	-0.004	-0.005	-0.004	0.007
C ₇₂₀ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₉₆₀ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-

Спектроскопические параметры катион-радикал фуллеренов (PVE/3ζ)

N	A (МГц)	B (МГц)	C (МГц)	κ	μ _a (Д)	μ _b (Д)	μ _c (Д)	μ (Д)
C ₂₀ ⁺	777.7217	756.6618	756.6535	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₂₄ ⁺	564.8565	548.7609	456.1394	0.70	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₃₀ ⁺	349.6233	349.0470	302.3751	0.98	-0.653	0.000	0.000	0.653
C ₃₂ ⁺	324.7258	277.9222	277.9220	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₃₄ ⁺	284.3444	256.8856	238.3363	-0.19	0.000	0.000	-0.111	0.111
C ₃₆ ⁺	262.0969	217.1533	217.1526	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₃₈ ⁺	223.7548	207.2773	192.3304	-0.05	0.000	0.162	0.000	0.162
C ₄₀ ⁺	200.3175	182.2401	179.5075	-0.74	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₄₂ ⁺	178.1512	176.2163	155.6602	0.83	0.001	0.138	0.000	0.138
C ₄₄ ⁺	171.8531	149.9651	143.4279	-0.54	0.001	0.000	0.000	0.001
C ₄₆ ⁺	155.5704	135.8386	133.7330	-0.81	0.000	0.078	0.000	0.078
C ₄₈ ⁺	144.7434	127.2496	118.8838	-0.35	0.303	0.000	0.000	0.303
C ₅₀ ⁺	122.7969	121.9811	115.4965	0.78	0.004	-0.860	0.000	0.860
C ₅₂ ⁺	121.7477	107.9323	103.5962	-0.52	0.000	0.108	0.000	0.108
C ₆₀ ⁺	84.0568	83.1407	83.1405	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₆₂ ⁺	82.3491	77.6530	74.0120	-0.13	2.087	0.000	0.000	2.087
C ₇₀ ⁺	67.4824	58.4056	58.2309	-0.96	0.000	0.000	-0.012	0.012
C ₇₂ ⁺	62.0985	62.0985	49.7751	1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₇₆ ⁺	57.8918	51.4722	46.8602	-0.16	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₇₈ ⁺	53.1897	48.4420	46.5315	-0.43	0.000	-0.135	0.000	0.135
C ₈₀ ⁺	56.8431	42.3439	42.3439	-1.00	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₈₂ ⁺	48.4358	43.8681	41.7929	-0.38	0.000	0.000	-1.076	1.076
C ₈₄ ⁺	44.0019	42.5621	41.0935	0.01	0.000	0.000	0.001	0.001
C ₈₆ ⁺	41.7818	41.3204	38.7246	0.70	0.000	0.769	0.000	0.769
C ₉₀ ⁺	38.9344	37.9178	34.4333	0.55	0.000	0.536	0.000	0.536
C ₉₂ ⁺	37.4108	37.3016	31.9347	0.96	0.000	1.092	0.000	1.092
C ₉₄ ⁺	36.8043	33.5884	31.7146	-0.26	-1.378	0.000	0.000	1.378
C ₉₆ ⁺	34.4806	32.7279	30.6447	0.09	0.000	0.086	0.000	0.086
C ₉₈ ⁺	31.7490	31.7490	30.4285	1.00	0.000	0.000	-1.130	1.130
C ₁₀₀ ⁺	33.0877	29.9365	27.2611	-0.08	-0.726	1.165	-0.207	1.388
C ₁₂₀ ⁺	20.9548	20.9487	20.9409	0.12	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₁₈₀ ⁺	9.2975	9.2969	9.2916	0.80	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₂₄₀ ⁺	5.2449	5.2447	5.2438	0.64	0.000	-0.003	0.000	0.003
C ₂₆₀ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₃₂₀ ⁺	2.9639	2.9635	2.9593	0.83	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₅₀₀ ⁺	1.2206	1.2197	1.2196	-0.80	0.003	-0.002	-0.005	0.006
C ₅₄₀ ⁺	1.0464	1.0464	1.0464	#####	0.001	0.000	0.000	0.001
C ₇₂₀ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₉₆₀ ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-

Спектроскопические параметры фуллерена C_{30} в приближении (I) $B3LYP/6-31+G(d)$ и (II) $B3LYP/6-311+G(d,p)$. Компоненты дипольного момента $\mu_b = \mu_c = 0$

Параметр	C_{30} (нейтральный)		C_{30}^- (анион-радикал)		C_{30}^+ (катион-радикал)	
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
A (МГц)	351.9114	352.9362	347.4857	348.5762	351.0807	352.1135
B (МГц)	345.2821	346.3474	346.2112	347.3077	348.7038	349.7116
C (МГц)	304.7610	305.7666	305.3533	306.3866	303.1760	304.1840
Δ_J (Гц)	0.6595	0.6627	0.6344	0.6372	0.6880	0.6912
Δ_{JK} (Гц)	0.0460	0.0425	-0.1030	-0.1069	-0.0060	-0.0126
Δ_K (Гц)	-0.2861	-0.2848	-0.1142	-0.1127	-0.2758	-0.2712
δ_J (Гц)	-0.0124	-0.0128	-0.0087	-0.0089	-0.0154	-0.0155
δ_K (Гц)	1.3920	1.3856	3.6430	3.5949	2.8354	2.6960
D_J (Гц)	0.7121	0.7147	0.6623	0.6646	0.7241	0.7258
D_{JK} (Гц)	-0.2698	-0.2696	-0.2708	-0.2715	-0.2224	-0.2204
D_K (Гц)	-0.0230	-0.0248	0.0257	0.0245	-0.0954	-0.0980
d_1 (Гц)	0.0124	0.0128	0.0087	0.0089	0.0154	0.0155
d_2 (Гц)	0.0263	0.0260	0.0140	0.0137	0.0180	0.0173
κ^*	0.7188	0.7206	0.9395	0.9399	0.9007	0.8998
μ_a (Д)	1.269	1.265	0.335	0.336	0.771	0.771

Примечание. * – параметр асимметрии Рэя.

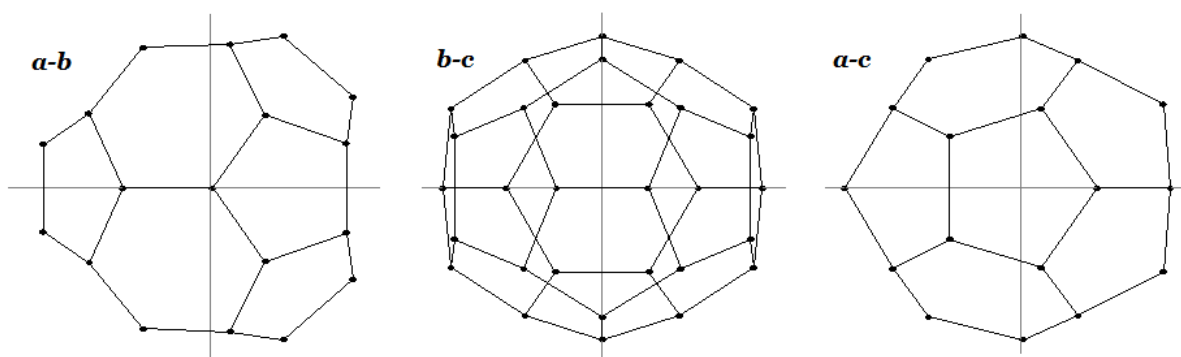


Рис. 2. Фуллерен C_{30} , проекции геометрической структуры на главные оси инерции (a, b, c)

Для остальных фуллеренов картина спектра будет довольно похожей, но со своими особенностями для асимметричных и симметричных волчков. Спектры симметричных волчков проще и состоят из меньшего числа линий, поскольку отсутствует их расщепление вследствие асимметрии. Спектры асимметричных волчков будут похожи на спектр C_{30} . Интенсивность линий у асимметричных и симметричных волчков при прочих равных условиях будет падать с ростом размера фуллерена, расстояние между соседними линиями будет становиться меньше, а сам спектр будет уходить в область

более низких частот. Для асимметричных волчков наиболее интенсивные ветви в случае переходов, обусловленных μ_b -компонентой дипольного момента, будут ${}^bQ_{1,-1}$, ${}^bR_{1,1}$, ${}^bR_{1,-1}$ и ${}^bR_{-1,1}$, а в случае μ_c -переходов – это ${}^cQ_{1,0}$, ${}^cQ_{1,-2}$, ${}^cR_{1,0}$ и более слабая ветвь ${}^cR_{-1,2}$. Отметим также следующее: изучение R -переходов для симметричных волчков позволяет экспериментально найти только вращательную постоянную B , чтобы найти вторую постоянную (A или C в зависимости от типа симметричного волчка), необходимо изучать Q -переходы, в отличие от асимметричных волчков.

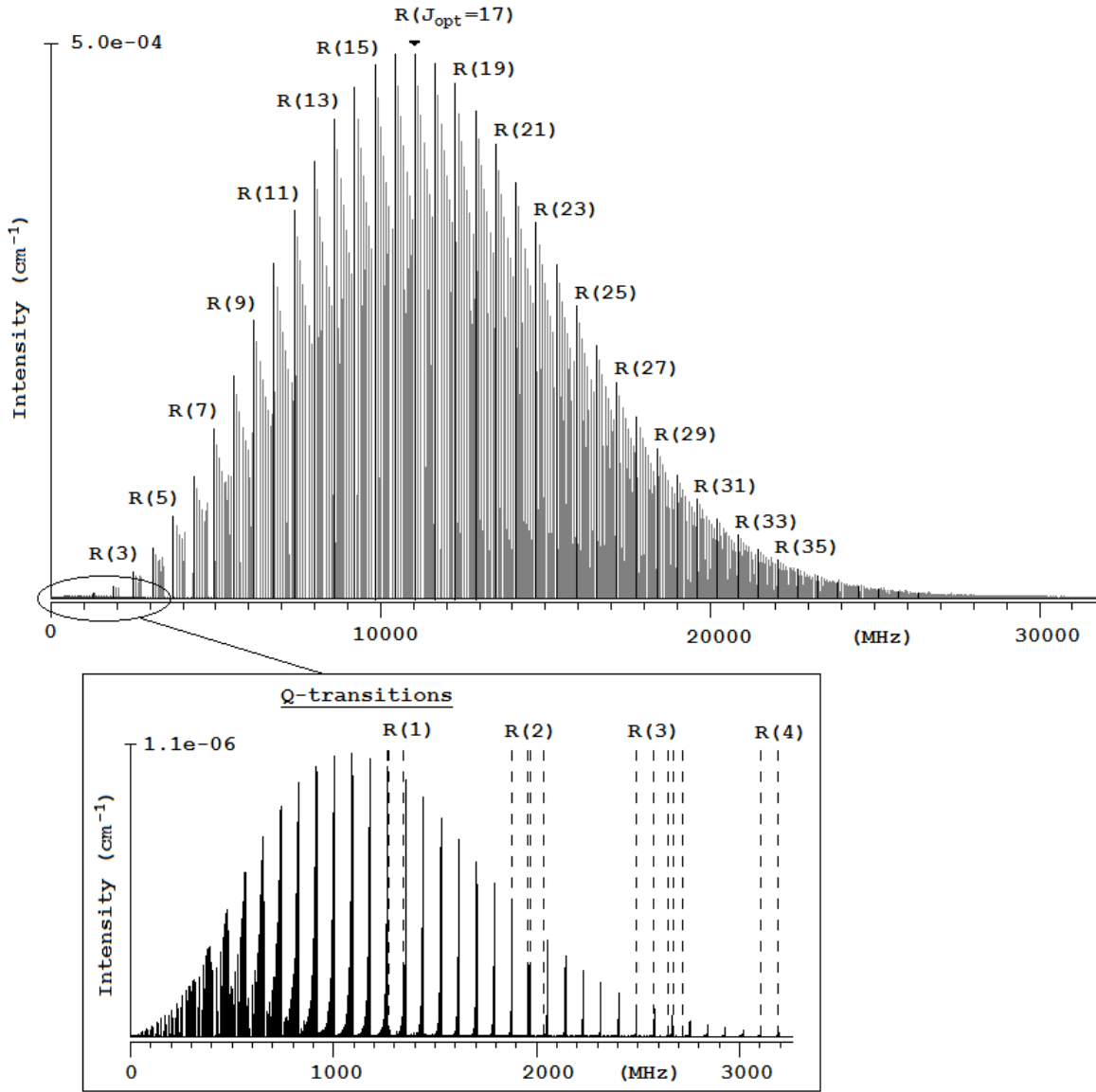


Рис. 3. Вращательный спектр, предсказанный для нейтрального фуллерена C_{30} на основе параметров, полученных в приближении V3LYP/6-311+G(d,p) (табл. 4), и температуре $T = 3$ К. На нижней вставке изображены Q-ветвь переходов (сплошные линии) и попадающие в эту область R-переходы (пунктир)

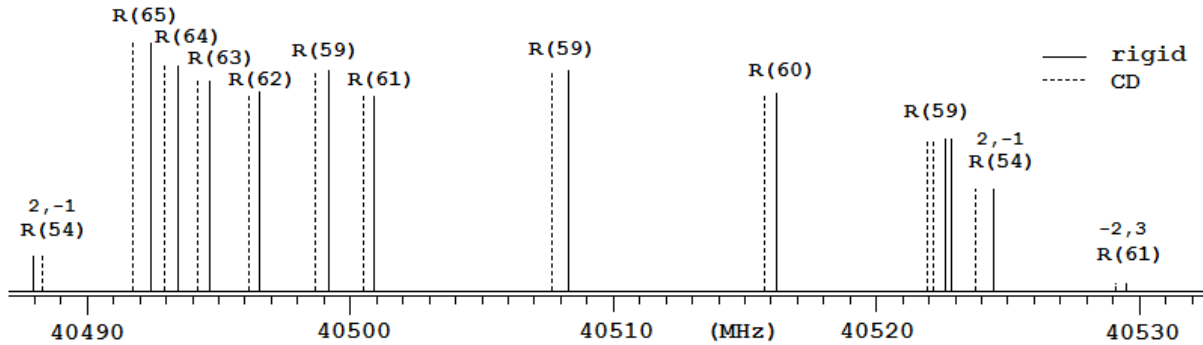


Рис. 4. Результат действия центробежного возмущения на вращательный спектр фуллерена C_{30} по расчетам V3LYP/6-31+G(d). Здесь $R(J) = (J+1) \leftarrow J$, квантовые числа K_a и K_c , вместе с J , описывающие вращательный уровень энергии, опущены для простоты, цифры 2,-1 и -2,3 над $R(J)$ означают соответствующую ветвь ${}^aR_{2,-1}$ и ${}^aR_{-2,3}$ переходов; если цифры не указаны, то переход относится к ${}^aR_{0,1}$ -ветви. Температура $T = 3$ К

Анализ величин центробежных констант для C_{30} (табл. 4) говорит о том, что каркас молекулы обладает высокой жесткостью и при вращении растягивается весьма мало. Следовательно, действие центробежного возмущения в нашем случае небольшое и сводится к малому смещению всех спектральных линий в сторону меньших частот. Величина этого смещения в области максимального поглощения $R(J_{opt}=17)$ (рис. 3) не превышает 0.05 МГц, а для значений $J \sim 60$ не превосходит 1 МГц. На рис. 4 показан участок спектра молекулы в приближении жесткого волчка (сплошные линии) и с учетом центробежного возмущения (пунктиром).

Влияние центробежного возмущения на спектры остальных фуллеренов, вероятнее всего, будет мало. В случае асимметричного волчка оно приведет к небольшому смещению вращательных линий, а у симметричного волчка оно вызовет не только смещение линий, но также и появление мультиплетов из-за частичного снятия вырождения по квантовому числу K (проекция полного углового момента на ось симметрии молекулы). Расстояние между соседними компонентами мультиплета будет, скорее всего, весьма малым, возможно, даже меньше разрешающей силы спектрометров, поскольку малы центробежные константы.

Обсуждение результатов. Есть несколько факторов, которые сказываются на интенсивности вращательного спектра и, соответственно, на возможность его обнаружения и идентификации:

1) Размер молекулы. Как видно из (4), чем крупнее молекула, тем слабее будет ее вращательный спектр и тем сильнее он будет смещаться в область низких частот. Далее: с увеличением размера фуллерены все больше становятся похожи на сферические волчки, у которых отсутствует собственный дипольный момент и, соответственно, не наблюдается чисто вращательный спектр, обусловленный этим моментом. Однако при вращении сферического волчка на него начинают действовать центробежные силы, которые слегка изменяют его структуру и превращают его в симметричный волчок с ненулевым дипольным моментом. Так, например, для молекулы метана CH_4 дипольный момент, обусловленный центробежным возмущением при вращении относительно оси, проходящей через атомы CH , в основном колебательном состоянии равен $5.38 \cdot 10^{-6}$ Д, а цен-

тробежная константа $D_s = 3.57$ МГц [15]. К сожалению, для фуллеренов центробежное возмущение, как видно из табл. 4, весьма невелико, поэтому появляющийся в результате этого возмущения дипольный момент будет, вероятнее всего, слишком мал, чтобы зафиксировать обусловленный им спектр. Поэтому не имеет смысла рассматривать нейтральные фуллерены с $N = 60, 120, 180, 240, 540, 720$. Фуллерены с $N = 260, 320, 500, 960$ согласно расчетам, являются симметричными волчками, но с очень маленькими дипольными моментами, что в совокупности с падением интенсивности, как N^{-4} , и смещением вращательной полосы поглощения в область низких частот, как N^{-1} , дает весьма слабый спектр, который будет достаточно трудно обнаружить. То же самое можно сказать и о спектрах ион-радикалов с $N \geq 120$. Более того, для фуллеренов с $N=260, 320$ и 500 есть основание считать основное электронное состояние триплетным [10, 11], что вызывает сомнение в стабильности их незамещенных молекул.

2) Величина дипольного момента. Чем он больше, тем интенсивнее будет спектр. По этой причине обнаружить спектр молекулы со слабым дипольным моментом может оказаться непростой задачей. Значит, многие рассматриваемые фуллерены – плохие кандидаты для обнаружения в микроволновой области спектра. Какова должна быть величина дипольного момента, достаточного для обнаружения фуллерена, не известно, поскольку здесь еще сыграет большую роль следующий фактор.

3) Распространенность или концентрация вещества. Чем более распространено вещество, тем более сильный спектр, при прочих равных условиях, оно даст. Если говорить о фуллеренах, то их распространенность в различных областях космоса практически не известна, поэтому даже если фуллерен обладает значительным дипольным моментом и подходящим размером, его спектр может, в итоге, оказаться слишком слабым для обнаружения и идентификации.

4) Температура. Как видно из (4), интенсивность падает с ростом температуры, поэтому обнаружить спектр молекулы легче при более низкой температуре, что может исключить некоторые нагретые области космоса из рассмотрения.

Таким образом, для изучения вращательных спектров подойдут фуллерены, содержащие не более 100 атомов ($N \leq 100$), имеющие

«значительный» дипольный момент, ориентировочно, не меньше 0.01 Д (см. табл. 1–3), и находящиеся в холодных областях межзвездной среды при температуре, близкой к абсолютному нулю.

Литература

1. Cataldo F., García-Hernandez D.A., Manchado A.A. Review on Carbon-rich Molecules in Space // *Proc. Int. Astron. Union.* 2012, V. 10, № H16. P. 720–722. doi: <http://dx.doi.org/10.1017/S1743921314013064>
2. Omont A. Interstellar fullerene compounds and diffuse interstellar bands // *Astronomy & Astrophysics.* 2016. V. 590. P. A52. doi: <http://dx.doi.org/10.1051/0004-6361/201527685>
3. Bernstein L.S., Shroll R.M., Lynch D.K., Clark F. O. A Small Fullerene (C₂₄) may be the Carrier of the 11.2 μm Unidentified Infrared Band // *Astrophys. J.* 2017. V. 836, № 2. P. 229. doi: <http://dx.doi.org/10.3847/1538-4357/aa5c89>
4. Pizzarello S., Huang Y., Becker L., Poreda R.J., Nieman R.A., Cooper G., Williams M. The Organic Content of the Tagish Lake Meteorite // *Science.* 2001. V. 293, № 5538. P. 2236–2239. doi: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1062614>
5. Observed Interstellar Molecular Microwave Transitions. doi: <https://dx.doi.org/10.18434/T4JP4Q>
6. Yamada K.M. T., Ross S.C., Ito F. ¹³C-substituted C₆₀⁺: Predictions of the rotational spectra // *Mol. Astrophys.* 2017. V. 6. P. 9–15. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molap.2016.12.001>
7. Iglesias-Groth S. Fullerenes and Buckyonions in the Interstellar Medium // *Astrophys. J. Lett.* 2004. V. 608, № 1. P. L37. doi: <http://dx.doi.org/10.1086/422216>
8. Iglesias-Groth S. Electric Dipole Emission by Fullerenes and Galactic Anomalous Microwave Emission // *Astrophys. J. Lett.* 2005. V. 632, № 1. P. L25. doi: <http://dx.doi.org/10.1086/497589>
9. Greaves J.S., Scaife A.M.M., Frayer D.T., Green D.A., Mason B.S., Smith A.M.S. Anomalous microwave emission from spinning nanodiamonds around stars // *Nature Astronomy.* 2018. V. 2, № 8. P. 662–667. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/s41550-018-0495-z>
10. Панкратьев Е. Ю., Хатымов Р. В. Феноменологическая модель термодинамических функций энергетически наиболее стабильных изомеров фуллеренов // *Известия Уфимского научного центра РАН.* 2017. № 2. С. 18–27.
11. Pankratyev E.Y., Khatymov R.V., Sabirov D.S., Yuldashev A.V. On the upper bound of the thermodynamic stability of fullerenes from small to giant // *Physica E.* 2018. V. 101. P. 265–272. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2018.04.004>
12. Pankratyev E.Y., Tulyabaev A.R., Khalilov L.M. How reliable are GIAO Calculations of ¹H and ¹³C NMR Chemical Shifts? A Statistical Analysis and Empirical Corrections at DFT (PBE/3z) Level //

J. Comput. Chem. 2011. V. 32, № 9. P. 1993–1997. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21786>

13. Pankratyev E.Y., Tukhbatullina A.A., Sabirov D.S. Dipole polarizability, structure, and stability of [2+2]-linked fullerene nanostructures (C₆₀)_n (n≤7) // *Physica E.* 2017. V. 86. P. 237–242. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.042>

14. Kisiel Z., Assignment and Analysis of Complex Rotational Spectra, in: J. Demaison, Sarka K., Cohen E.A. (Eds.), *Spectroscopy from Space*, Springer Netherlands, Dordrecht. 2001. P. 91–106. doi: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-010-0832-7_6 URL: <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>

15. Gordy W., Cook R.L. *Microwave molecular spectra.* John Wiley & Sons Inc, 1984.

References

1. Cataldo F., García-Hernandez D.A., Manchado A.A. Review on carbon-rich molecules in space. *Proc. Int. Astron. Union*, 2012, vol. 10, no. H16, pp. 720–722. doi: <http://dx.doi.org/10.1017/S1743921314013064>
2. Omont A. Interstellar fullerene compounds and diffuse interstellar bands. *Astronomy & Astrophysics*, 2016, p. A52. doi: <http://dx.doi.org/10.1051/0004-6361/201527685>
3. Bernstein L.S., Shroll R.M., Lynch D.K., Clark F.O. A small fullerene (C₂₄) may be the carrier of the 11.2 μm unidentified infrared band. *Astrophys. J.*, 2017, vol. 836, no. 2, p. 229. doi: <http://dx.doi.org/10.3847/1538-4357/aa5c89>
4. Pizzarello S., Huang Y., Becker L., Poreda R.J., Nieman R.A., Cooper G., Williams M. The organic content of the Tagish Lake Meteorite. *Science*, 2001, vol. 293, no. 5538, pp. 2236–2239. doi: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1062614>
5. Observed interstellar molecular microwave transitions. doi: <https://dx.doi.org/10.18434/T4JP4Q>
6. Yamada K.M.T., Ross S.C., Ito F. ¹³C-substituted C₆₀⁺: Predictions of the rotational spectra. *Mol. Astrophys.*, 2017, vol. 6, pp. 9–15. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molap.2016.12.001>
7. Iglesias-Groth S. Fullerenes and buckyonions in the interstellar medium. *Astrophys. J. Lett.*, 2004, vol. 608, no. 1, p. L37. doi: <http://dx.doi.org/10.1086/422216>
8. Iglesias-Groth S. Electric dipole emission by fullerenes and galactic anomalous microwave emission. *Astrophys. J. Lett.*, 2005 vol. 632, no. 1, p. L25. doi: <http://dx.doi.org/10.1086/497589>
9. Greaves J.S., Scaife A. M.M., Frayer D.T., Green D.A., Mason B.S., Smith A.M.S. Anomalous microwave emission from spinning nanodiamonds around stars. *Nature Astronomy*, 2018, vol. 2, no. 8, pp. 662–667. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/s41550-018-0495-z>
10. Pankratyev E.Yu., Khatymov R.V. Phenomenological model of the thermodynamic functions for energetically most stable for fullerenes. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2017, no. 2, pp. 18–27.

11. Pankratyev E.Yu., Khatymov R.V., Sabirov D.S., Yuldashev A.V. On the upper bound of the thermodynamic stability of fullerenes from small to giant. *Physica E*, 2018, vol. 101, pp. 265–272. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2018.04.004>

12. Pankratyev E.Yu., Tulyabaev A.R., Khalilov L.M. How reliable are GIAO Calculations of ¹H and ¹³C NMR chemical shifts? A statistical analysis and empirical corrections at DFT (PBE/3z) level. *J. Comput. Chem.*, 2011, vol. 32, no. 9, pp. 1993–1997. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21786>

13. Pankratyev E.Yu., Tukhbatullina A.A., Sabirov D.S. Dipole polarizability, structure, and stability of

[2+2]-linked fullerene nanostructures (C₆₀)_n (n ≤ 7). *Physica E*, 2017, vol. 86, pp. 237–242. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.042>

14. Kisiel Z., Assignment and analysis of complex rotational spectra. J. Demaison, Sarka, K., Cohen, E.A. (eds.). *Spectroscopy from Space*. Springer Netherlands, Dordrecht, 2001, pp. 91–106. doi: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-010-0832-7_6 url: <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>

15. Gordy W., Cook R.L. *Microwave molecular spectra*. John Wiley & Sons Inc., 1984.

CALCULATION AND ANALYSIS OF ROTATIONAL SPECTRA OF ENERGETICALLY MOST STABLE ISOMERS OF FULLERENES

© M.G. Fayzullin, E.Yu. Pankratyev

Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences
151, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

The rotational spectra of 39 neutral fullerenes C_N (N = 20 – 960) as well as their cation and anion radicals were calculated on the basis of data obtained by PBE/3ζ method. Analysis of the results showed the following:

(1) As the size of the fullerene increases, it resembles more and more a spherical top. (2) The optimum frequency region of detectability of the spectrum is well described by the formula used for linear and symmetrical tops, $\nu_{opt} = 2B(J_{opt} + 1)$, where $J_{opt} \approx 5.5[T(K)/B(\text{GHz})]^{1/2}$ is the rotational quantum number of the strongest rotational transition ($J_{opt} + 1 \leftarrow J_{opt}$) in this region. For ^bR- and ^cR-branches B is better suited in the above formulas, and (B + C)/2 for the ^aR-branch. (3) Dependence of rotational constants A, B, C and rotational energy E_{rot} on fullerene size N: A, B, C, E_{rot} ~ N⁻². (4) Dependence of the frequency ν_{opt}, the rotational quantum number J_{opt} and the maximum absorption coefficient α_{opt} (line intensity) corresponding to J_{opt} on fullerene size N and temperature T: ν_{opt} ~ T^{1/2}·N⁻¹, J_{opt} ~ T^{1/2}·N, α_{opt} ~ T⁻¹·N⁻⁴. (5) The full width of the rotational band envelope described by Gaussian function at half maximum FWHM and the area under the envelope Area: FWHM ~ T^{1/2}·N⁻¹, Area ~ T^{-1/2}·N⁻⁵. (6) Q-transitions are 2–3 orders of magnitude weaker than R-transitions and form a practically separate band in low frequency region. (7) The quartic centrifugal distortion constants of the fullerene C₃₀ and its radical ions were calculated in B3LYP/6-31 + G (d) and B3LYP/6-311 + G (d, p) approximations. These constants are 8–10 orders of magnitude smaller than the rotational constants, and the spectral line displacement caused by them does not exceed 0.05 MHz in the optimal region with J_{opt} = 17 (T = 3 K) and 1 MHz in the region with J = 60. Thus, the rigid rotor approximation is a good for describing the rotational spectrum of the C₃₀.

On the basis of the data obtained, we conclude that it is possible to observe the rotational spectra of the following fullerenes with N ≤ 100 and relatively large dipole moment: C₃₀, C₃₄, C₃₈, C₄₂, C₄₆, C₄₈, C₅₀, C₅₂, C₆₂, C₇₀, C₇₈, C₈₂, C₈₆, C₉₀, C₉₂, C₉₄, C₉₆, C₉₈, C₁₀₀. All listed fullerenes are asymmetrical tops, with the exception of C₉₈, which is an oblate symmetric top. All the listed fullerenes have one nonzero component of the dipole moment, except for C₁₀₀, in which all three components are nonzero.

Key words: fullerenes, rotational spectra, microwave spectra, spectral regularities, quantum-chemical calculations.