

# **Математические модели функциональных устройств на основе многослойных и гибридных углеродных нанокластеров**



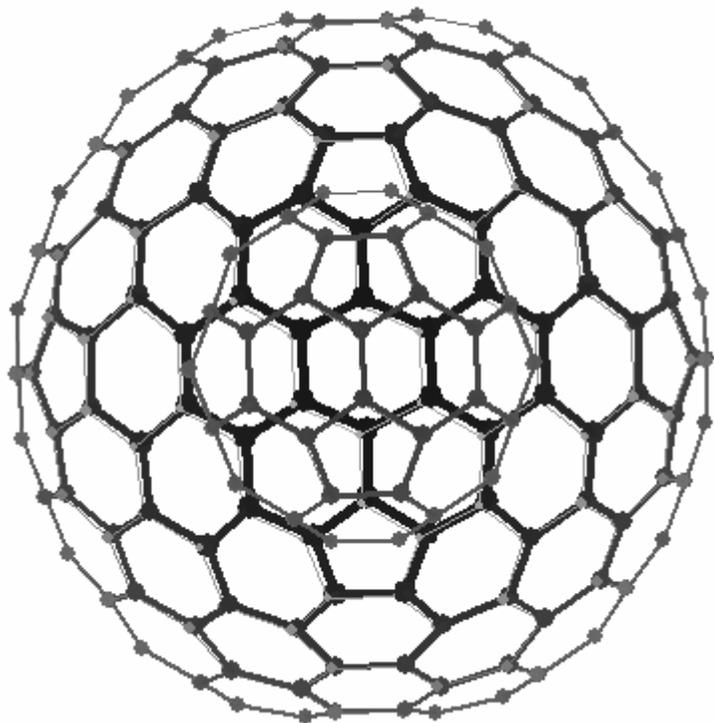
Глухова  
Ольга  
Евгеньевна

доцент кафедры радиотехники  
и электродинамики  
Саратовского госуниверситета  
им. Н.Г.Чернышевского

[glukhovaoe@info.sgu.ru](mailto:glukhovaoe@info.sgu.ru)

## Многослойные фуллерены

### I. Концентрические фуллерены



$C_{60}@C_{240}$

О стабильности двухоболочечных фуллереновых нанокластеров будем судить по следующим признакам:

1) отрицательное значение энтальпии реакции, что соответствует экзотермичности реакции,

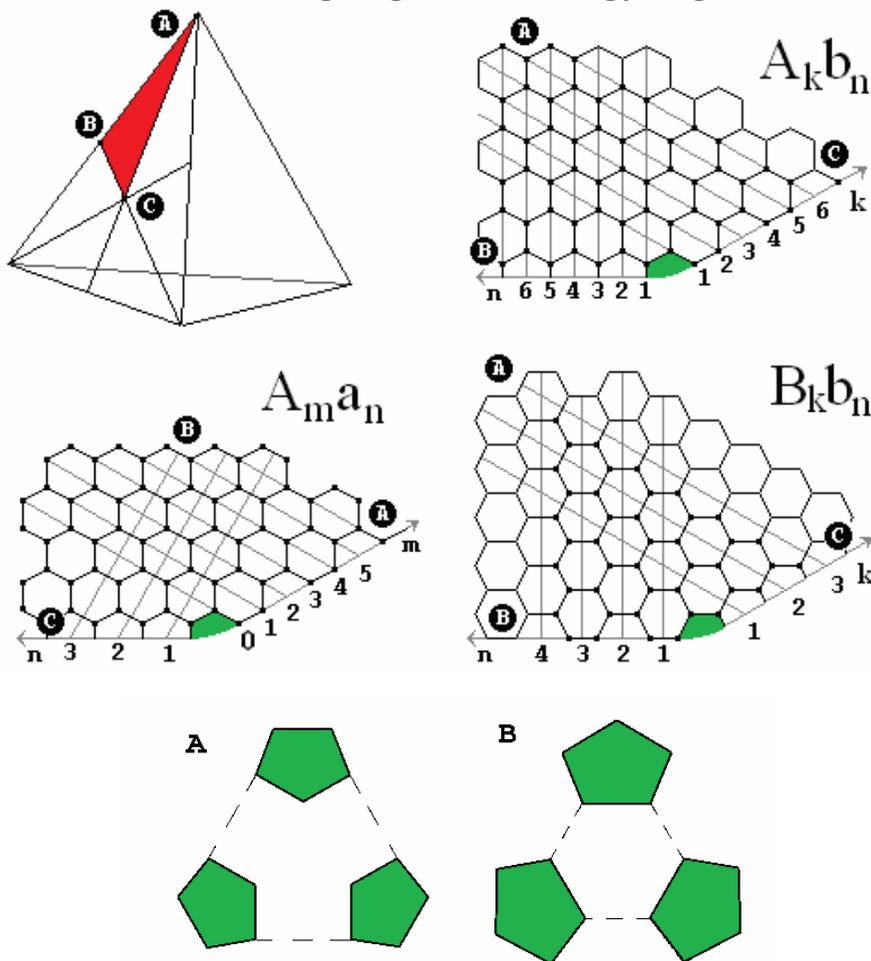
2) отрицательное значение Ван-дер-ваальсовой энергии (отрицательное значение этой энергии свидетельствует о притяжении слоев, положительно – об отталкивании и, соответственно, деформации клеток фуллеренов),

3) межслойный зазор  $\geq 3 \text{ \AA}$  (это величина отвечает расстоянию между слоями графита).

## ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫЕ $I_h$ - и $T_d$ -ФУЛЛЕРЕНЫ

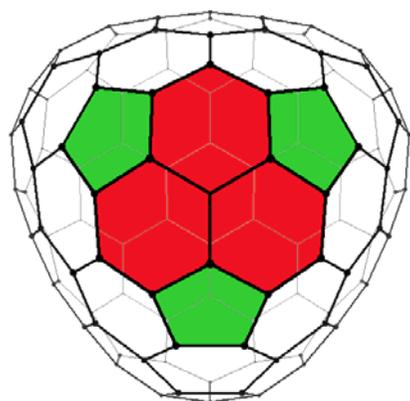
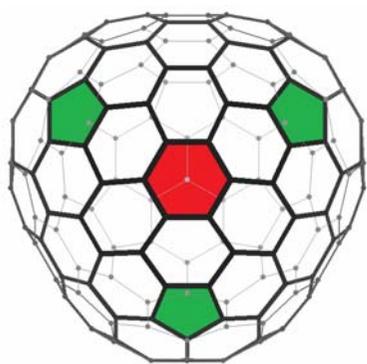
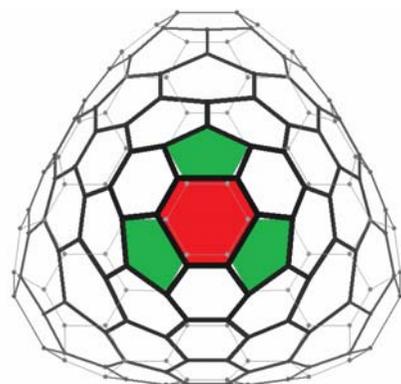
Три класса  $T_d$ -фуллеренов:  $A_m a_n$ ,  $A_k b_n$  и  $B_k b_n$ , которые отличаются ориентацией троек пятиугольников относительно вершины А, середины ребра В и середины грани С

базового тетраэдра клетки  $T_d$ -фуллерена

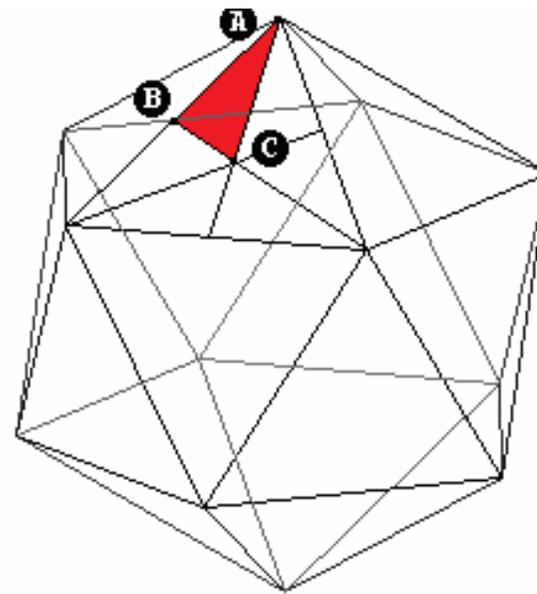
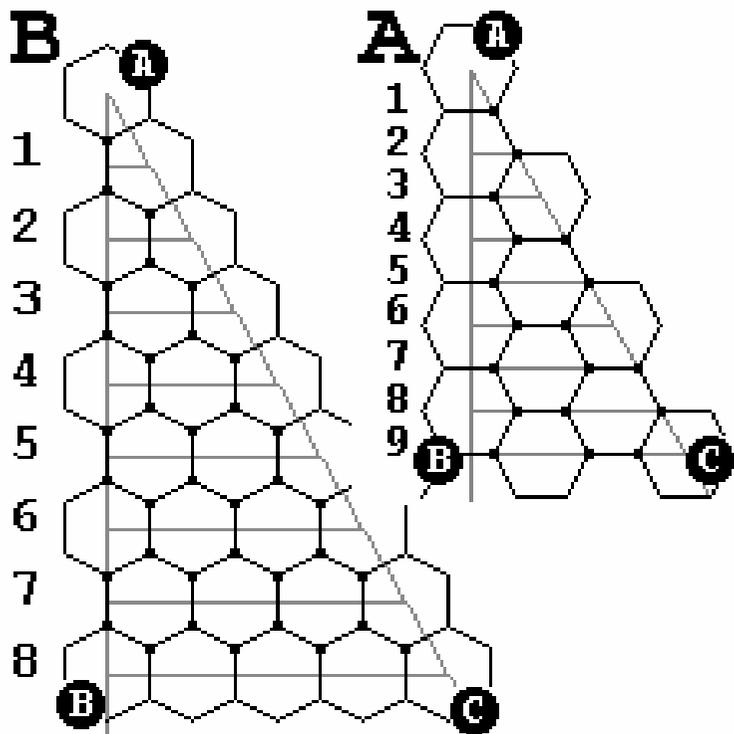


## Топологические модели фуллеренов симметрии $T_d$

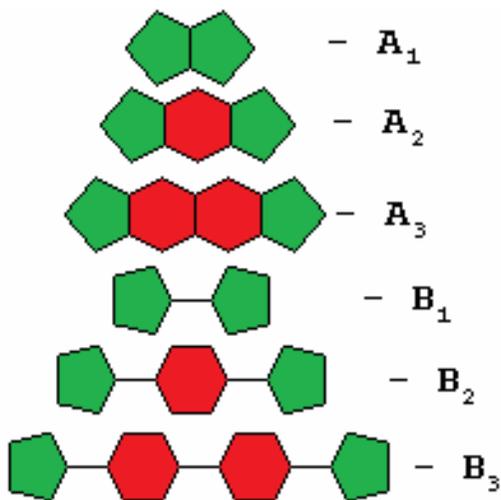
n \ m	топологическая модель	1	2	3	4
1	$A_m a_n (T_d)$	40	100	$184^1$	292
	$A_m b_n (T_d)$	28	56	92	136
	$B_m b_n (T_d)$	84	168	276	408
2	$A_m a_n (T_d)$	76	160	268	400
	$A_m b_n (T_d)$	68	112	164	224
	$B_m b_n (T_d)$	204	336	492	672
3	$A_m a_n (T_d)$	120	228	360	516
	$A_m b_n (T_d)$	124	$184^2$	252	328
	$B_m b_n (T_d)$	372	552	756	984
4	$A_m a_n (T_d)$	172	304	460	640
	$A_m b_n (T_d)$	196	272	356	448
	$B_m b_n (T_d)$	558	816	1068	1344
5	$A_m a_n (T_d)$	232	388	568	772
	$A_m b_n (T_d)$	284	376	476	584
	$B_m b_n (T_d)$	852	1128	1428	1752


 $C_{100} - A_1a_2$ 

 $C_{112} - A_2b_2$ 

 $C_{76} - A_2a_1$ 

 $C_{168} - B_1b_2$ 

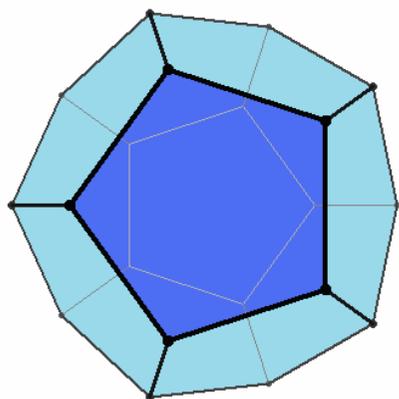
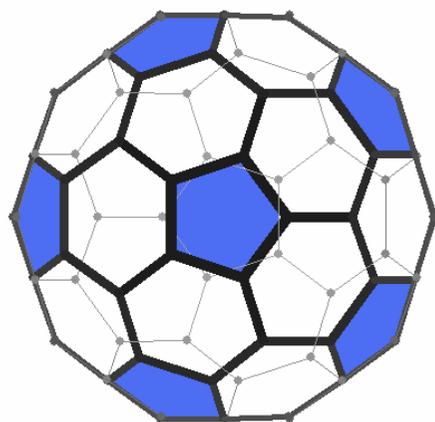
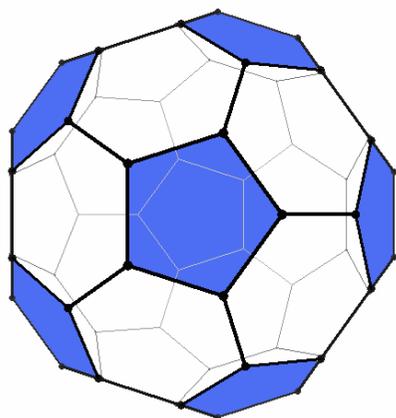
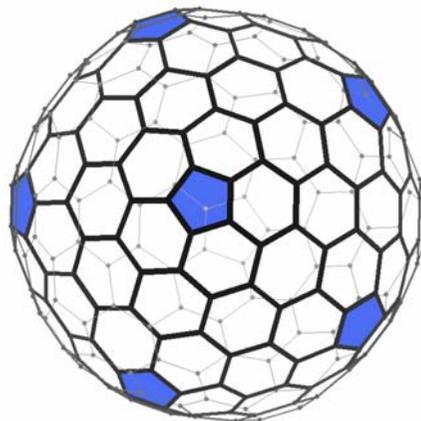
$C_n$	$E_g, \text{эВ}$	$IP, \text{эВ}$	$E_b, \text{эВ}$	$\frac{\Delta H_{f(C_n)}^0, \text{ ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$	Мин/макс. длина связи, $\text{Å}$	Макс. угол $\theta_p$ , градус
$C_{40} (A_1a_1)$	1,57	6,88	6,74	15,85	1,44/1,52	20,1
$C_{100} (A_1a_2)$	1,24	6,90	7,00	10,36	1,40/1,52	20,7
$C_{184}^1 (A_1a_3)$	1,00	6,82	7,09	7,83	1,41/1,47	21,9
$C_{76} (A_2a_1)$	1,0	6,50	7,01	9,53	1,39/1,47	12,1
$C_{160} (A_2a_2)$	0,81	6,54	7,09	8,00	1,40/1,46	10,5
$C_{268} (A_2a_3)$	0,65	6,54	7,00	9,68	1,40/1,55	13,5
$C_{228} (A_3a_2)$	1,35	7,09	7,15	6,47	1,38/1,47	10,0
$C_{172} (A_4a_1)$	0,10	7,05	6,88	12,74	1,39/1,46	12,7
$C_{28} (A_1b_1)$	2,18	7,06	6,54	20,54	1,44/1,52	20,7
$C_{112} (A_2b_2)$	1,14	6,83	7,06	8,58	1,41/1,47	11,9
$C_{164} (A_2b_3)$	0,55	6,97	6,96	10,91	1,40/1,70	17,3
$C_{224} (A_2b_4)$	0,12	6,59	7,14	6,67	1,40/1,47	11,8
$C_{184}^2 (A_3b_2)$	0,72	6,49	7,13	6,92	1,39/1,47	11,5
$C_{168} (B_1b_2)$	1,37	6,86	6,58	19,57	1,38/2,01	14,3
$C_{204} (B_2b_1)$	1,12	6,86	7,08	9,67	1,40/1,46	10,3



Топологические модели фуллеренов  
симметрии  $I_h$



n \ топологическая модель	1	2	3	4
- $A_n(I_h)$	20	80	180	320
- $B_n(I_h)$	60	240	540	960

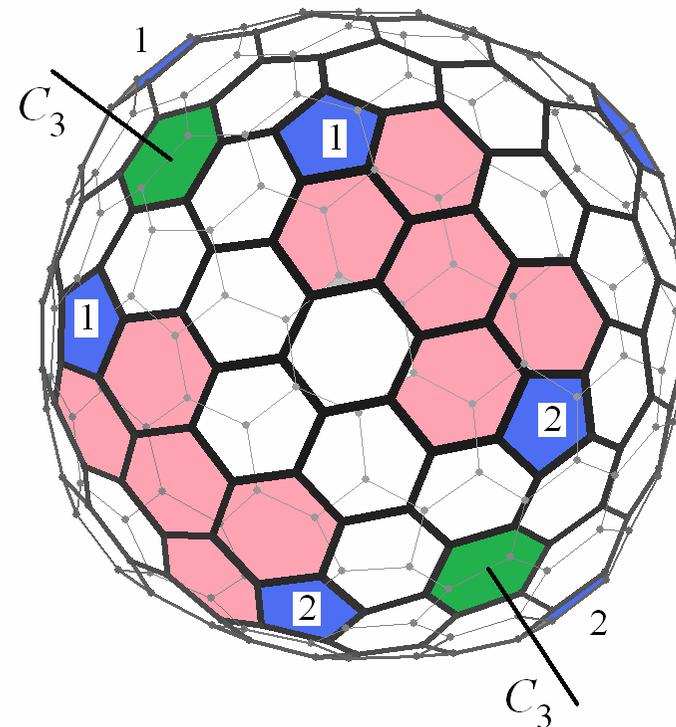
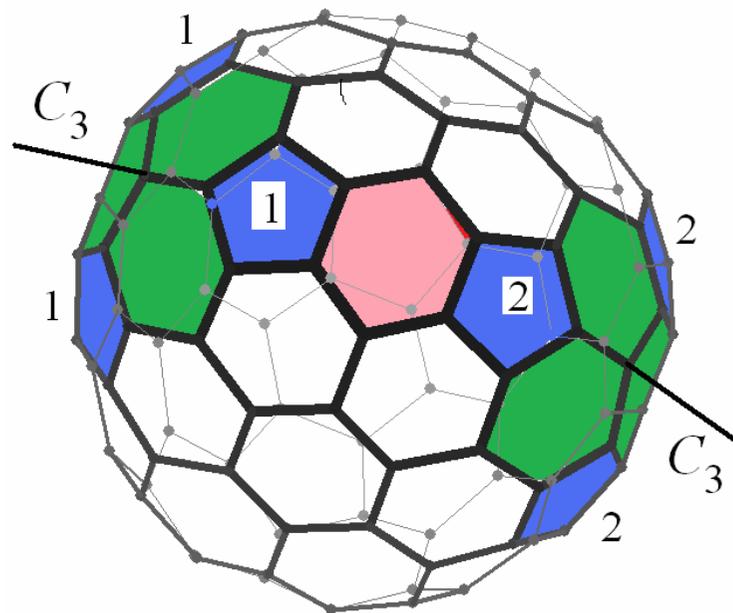
 $C_{20} - A_1$  $C_{80} - A_2$  $C_{60} - B_1$  $C_{240} - B_2$ 

## Энергетические и метрические параметры

$I_h$  – фуллеренов класса  $A_n$  и  $B_n$

$C_n$	$E_g$ , эВ	$IP$ , эВ	$E_b$ , эВ	$\frac{\Delta H_f^0(C_n), \text{ ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$	Мин/макс. длина связи, Å	Макс. угол $\theta_p$ , градус
$C_{84} (B_1b_1)$	2,29	7,49	7,20	10,02	1,38/1,47	12,7
$C_{168} (B_1b_2)$	1,37	6,86	6,58	19,57	1,38/2,01	14,3
$C_{204} (B_2b_1)$	1,12	6,86	7,08	9,67	1,40/1,46	10,3
$C_{20} (A_1)$	3,52	6,39	6,20	32,32	1,425	20,9
$C_{80} (A_2)$	2,20	6,72	7,02	9,52	1,42/1,46	10,6
$C_{180} (A_3)$	1,45	7,33	7,04	9,03	1,39/1,43	9,5
$C_{60} (B_1)$	2,03	7,62	7,00	10,03	1,40/1,49	11,6
$C_{240} (B_2)$	1,30	7,06	7,17	6,00	1,40/1,47	10,6
$C_{540} (B_3)$	0,90	6,84	7,17	5,97	1,40/1,47	10,6

## Топологические модели физически стабильных фуллеренов симметрии $T_d$

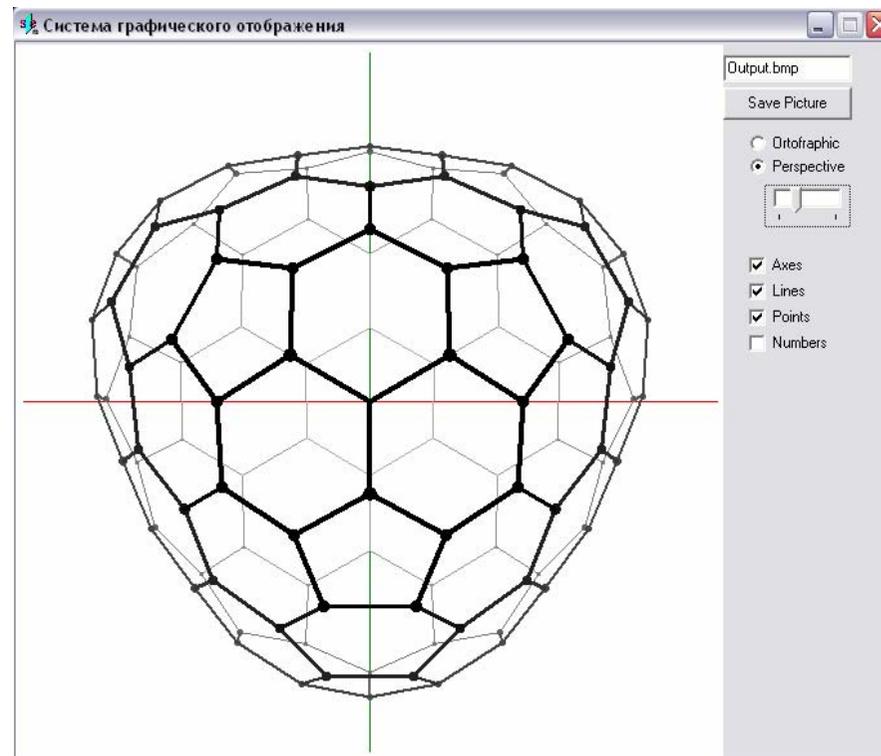
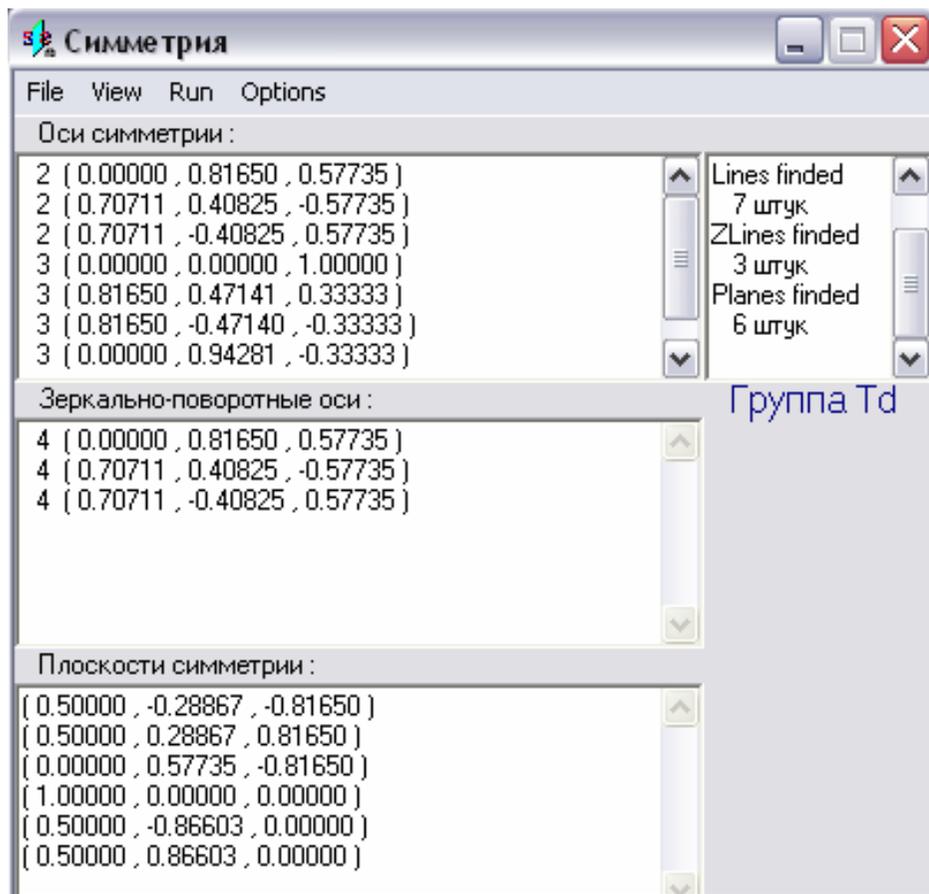


Цифрами 1 и 2 отмечены разные группы пентагонов, сосредоточенных вблизи оси третьего порядка

Результатом классификации и исследования стабильности явились *новые физические закономерности*:

- стабильными  $T_d$ -фуллеренами являются такие, в каркасе которых несмежные пентагоны вокруг оси симметрии третьего порядка направлены вершинами к оси (расстояние до оси может быть любым) и при этом соседние группы пентагонов разделены одним или пятью гексагонами. Этому признаку отвечают  $T_d$ -фуллерены  $A_m a_2$  ( $m > 1$ ) и  $A_k b_2$  ( $k > 1$ ) классов;
- все  $I_h$ -фуллерены с изолированными пентагонами стабильны ( $I_h$ -фуллерены классов  $A_n$  и  $B_n$ , где  $n$  – любое положительное целое число).

## Программно-математическое обеспечение моделирования высокосимметричных фуллеренов – вычислительная программа (ВП) **Symmetry**



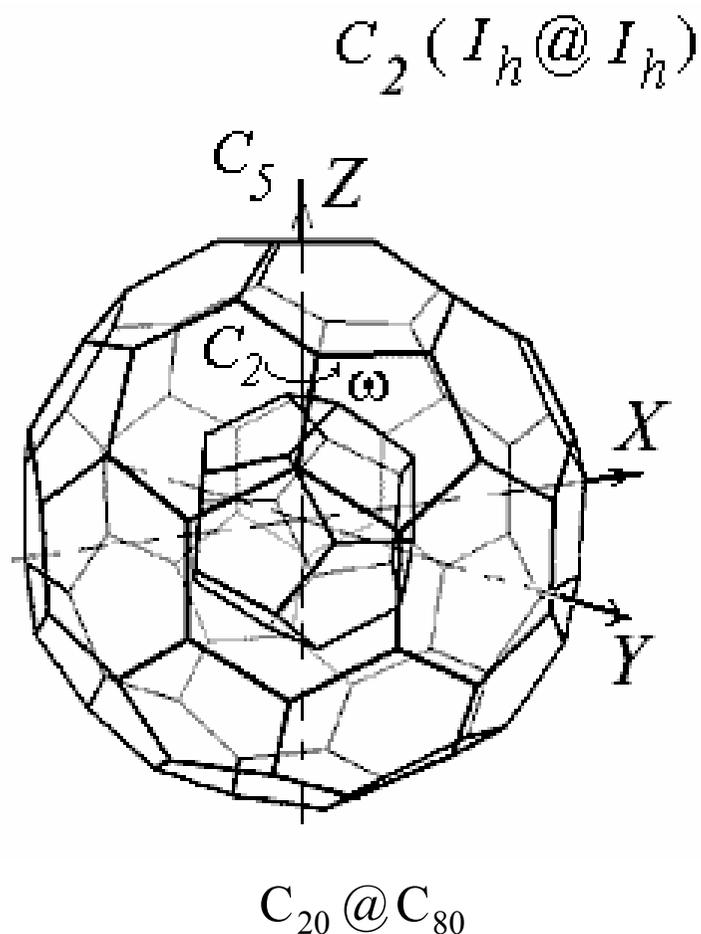
Вычислительная программа Symmetry разработана для моделирования высокосимметричных фуллеренов групп  $T_d$  и  $I_h$ , расчета координат, определения группы симметрии нанокластера, вычисления геометрических параметров каркаса.

*Авторы: А.А. Дружинин, А.Г.Резков, О.Е.Глухова*

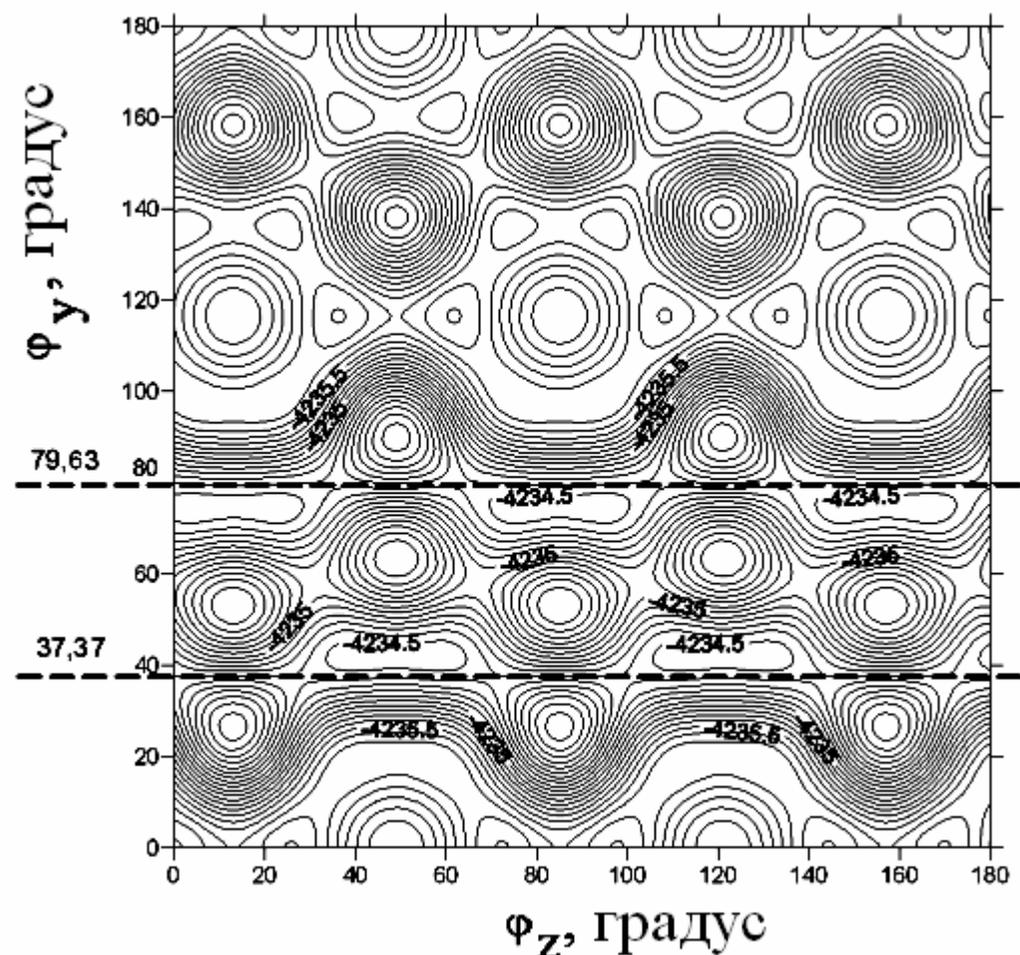
Энергетические и метрические параметры двухоболочечных  
центрированных фуллеренов

$C_n@C_m$	Расстояние между слоями, Å	$E_{vdV}$ , эВ	$E_{atom}$ ( $C_n@C_m$ ), эВ	$\Delta H_{обр}$ , ккал/моль
$C_{240}@C_{540}$	3,90	-11,403	-43,22	-265
$C_{60}@C_{240}$	3,50	-4,571	-43,17	-108
$C_{28}@C_{184}^2$	3,55	-2,317	-43,091	-92
$C_{28}@C_{168}$	3,72	-2,111	-42,61	-68
$C_{20}@C_{160}$	3,36	-1,814	-43,063	-116
$C_{28}@C_{160}$	3,26	-1,574	-43,071	-86
$C_{20}@C_{184}^2$	3,83	-1,547	-43,084	-35
$C_{20}@C_{168}$	3,75	-1,451	-42,584	-33
$C_{80}@C_{240}$	3,06	-1,266	-43,16	-21

## Наногироскоп



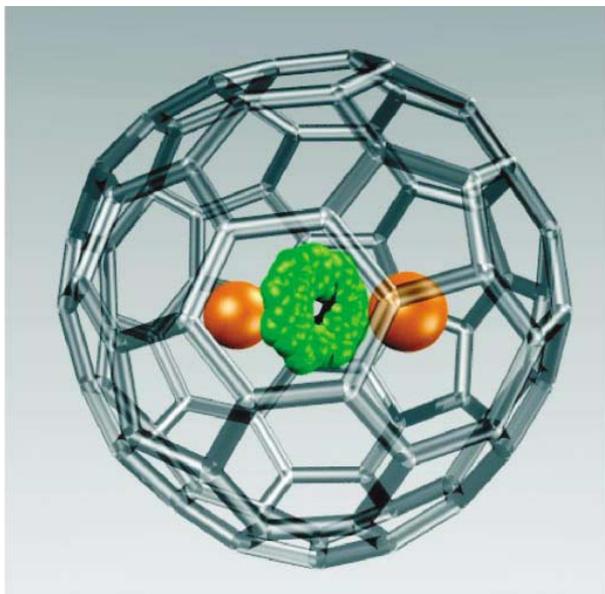
в состоянии свободного вращения  $C_{20}$



Карта изолиний

Фуллерен  $C_{20}$  является шаровым волчком с моментом инерции  $J = 8,332 \cdot 10^{-38} \text{ г} \cdot \text{см}^2$  и частотой  $\omega = 4,07 \cdot 10^9 \text{ рад/с}$  ( $6,48 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ). Для сравнения при  $T=300 \text{ К}$  у молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты с радиусом витка  $6,7 \text{ \AA}$ , частота  $\Omega = 3,8 \cdot 10^8 \text{ рад/с}$ .

## Экспериментальные исследования наногироскопа

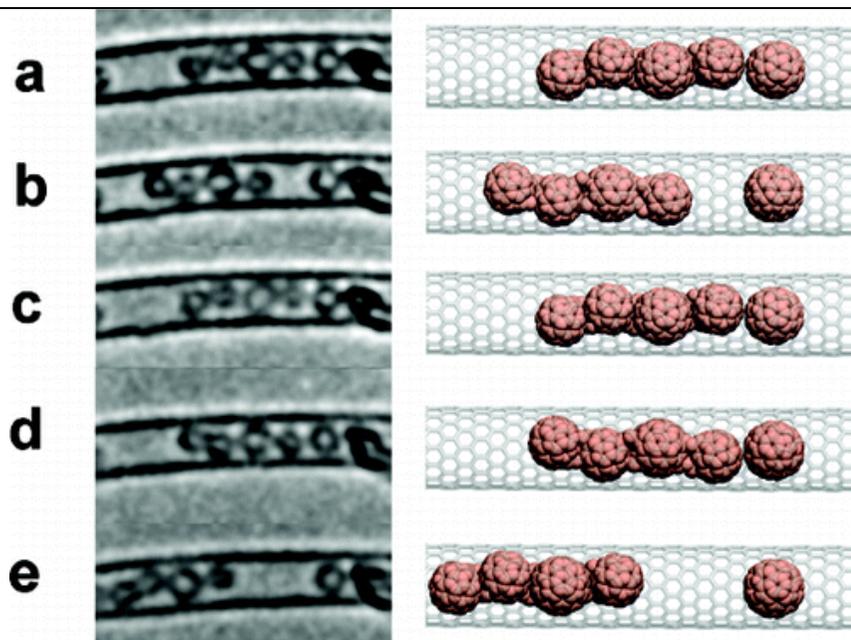


Структура  $C_2Sc_2@C_{84}$ .

Оранжевые сферы – атомы скандия, в центре – молекула  $C_2$  (вид электронного облака, рассчитанного методом функционала плотности).

M. Krause, M. Hulman, H. Kuzmany, O. Dubay, G. Kresse, K. Vietze, G. Seifert, C. Wang, and H. Shinohara **Fullerene Quantum Gyroscope** // *Phys. Rev. Lett.*, V. 93, N. 13.

Частоты: 11.0; 18.5; 25.5; 34.7; 48.6; 62.2; 76.0  $cm^{-1}$

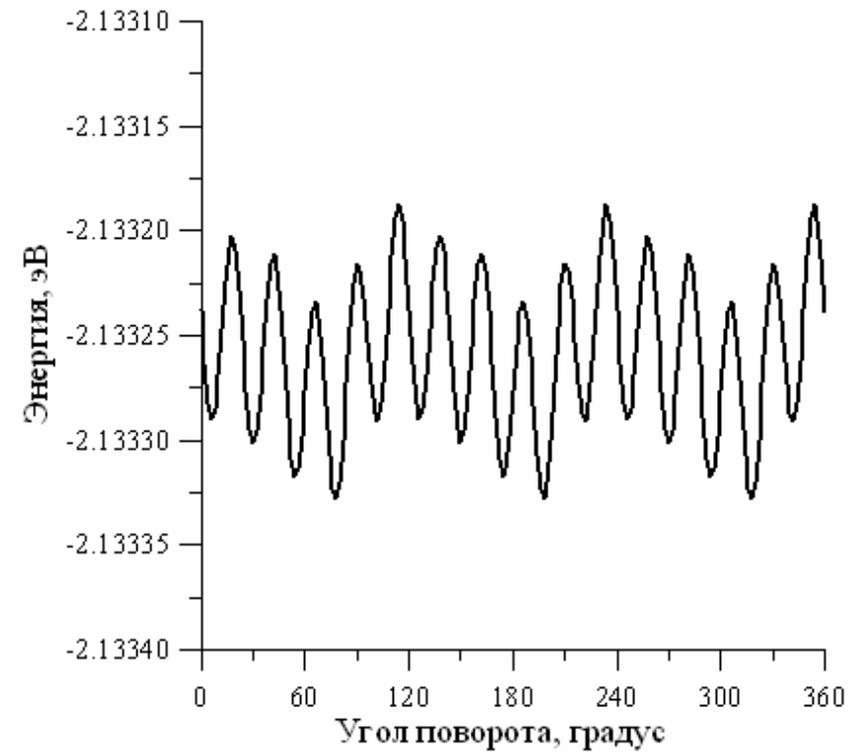
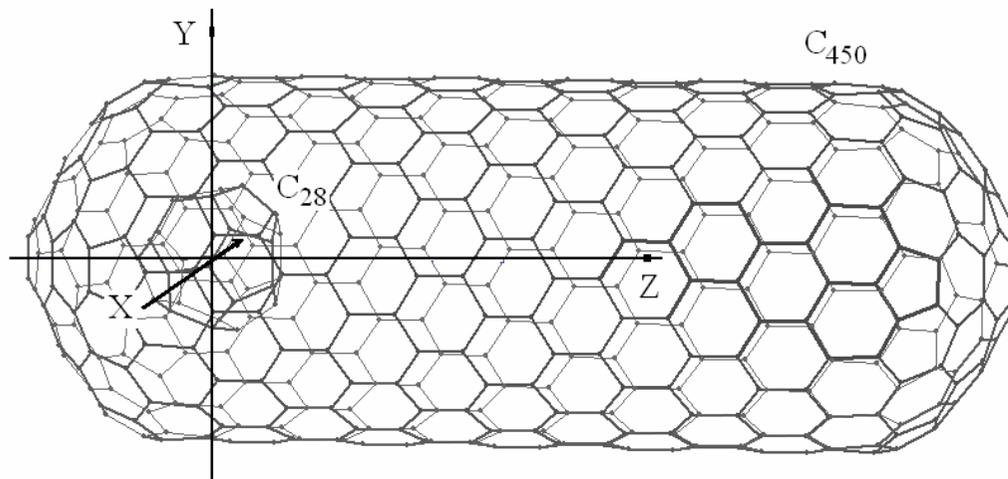


Вращение цепочки из фуллеренов  $C_{60}$ , сплавленных электронным пучком.

Полученная структура  $C_{300}$  свободно вращается в полости трубки.

Jamie H. Warner et al. Rotating Fullerene Chains in Carbon Nanopeapods // *Nano Lett.*, 2008, 8 (8), pp 2328–2335

## Свободное вращение фуллера в поле нанотрубки



Наночастица  $C_{28}@C_{450}$ : а) конфигурация, соответствующая основному состоянию, б) изменение энергии взаимодействия фуллера с нанотрубкой при повороте около оси Z

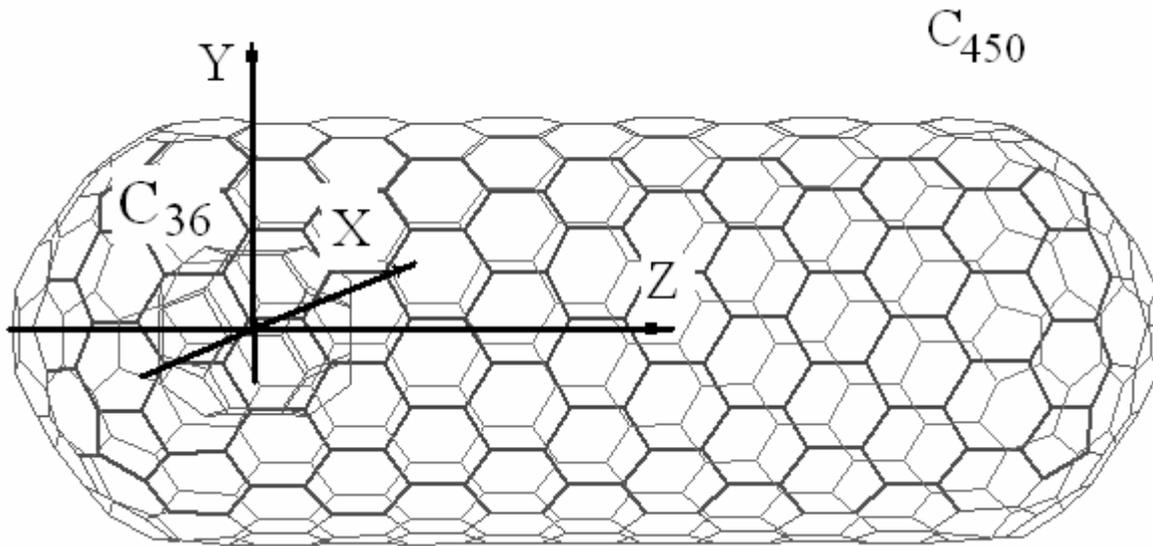
В поле удерживающего потенциала  $C_{28}$  является симметричным волчком.

Три главных момента инерции совпадают  $I_A=I_B=I_C=2,23 \cdot 10^{-37} \text{ г} \cdot \text{см}^2$  (А, В, С отвечают осям X, Y, Z). Вращение фуллерена  $C_{28}$  около оси Z.

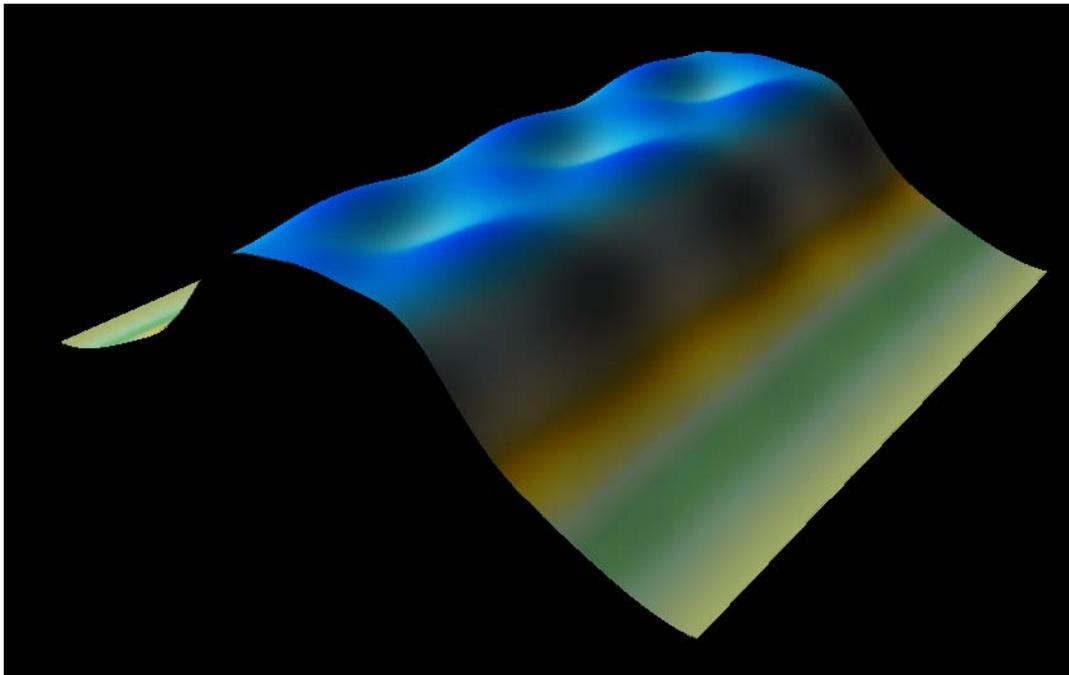
Стационарные вращательные состояния характеризуются тремя квантовыми числами: моментом вращения J, его проекцией  $J_\zeta$  на ось волчка и его проекцией  $J_z$  на фиксированную в пространстве ось z. В нашем случае  $J_\zeta$  и  $J_z$  совпадают.

Собственные значения  $J_\zeta$  обозначим буквой k:  $k=-J, \dots, +J$ , где J (целое число) – величина момента волчка. Тогда в состоянии с определенными значениями J и k энергия равна:

$$E_k^J = \frac{\hbar^2}{2I_A} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A} \right) k^2.$$



Наночастица  $C_{36}@C_{450}$ :

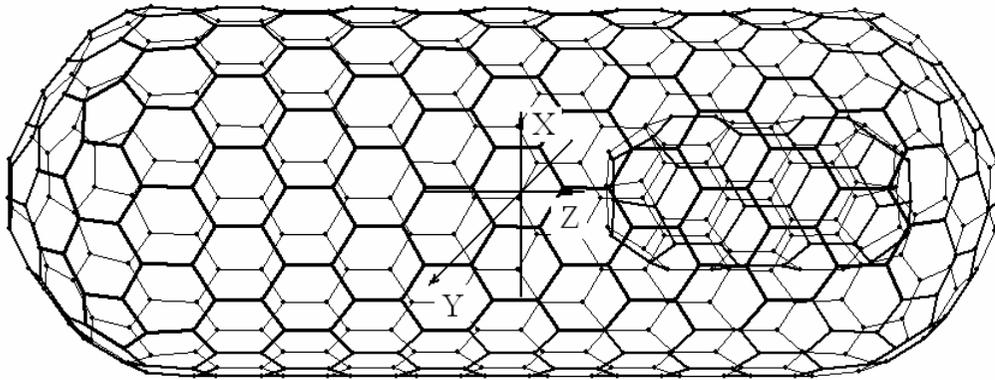


Поверхность энергии взаимодействия фуллерена с нанотрубкой при поворотах около осей  $Z$  и  $X$

вращательный барьер равен  $0,0003$  эВ. Это позволяет сделать вывод, что ось шестого порядка (совпадающая с осью  $Z$ ) фуллерена  $C_{36}$  будет осью вращения наногироскопа.

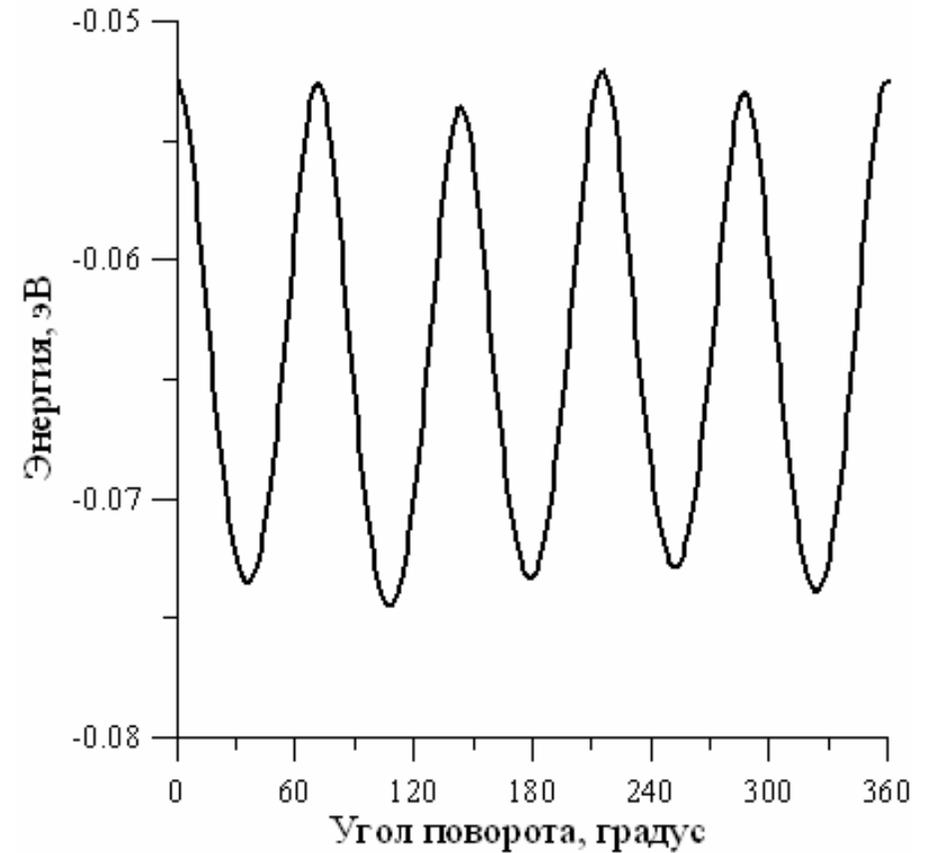
Вращение гироскопа квантованное.

Вращательные уровни рассчитываются по модели симметричного волчка



Наночастица  $C_{60}@C_{450}$ :

- а) конфигурация, соответствующая основному состоянию (инкапсулирование тубулярного  $C_{60}$  в нанотрубку экзотермично:  $\Delta H = -3,13$  ккал/моль·атом<sup>-1</sup>),
- б) изменение энергии взаимодействия нанокластера с нанотрубкой при повороте около оси  $Z$

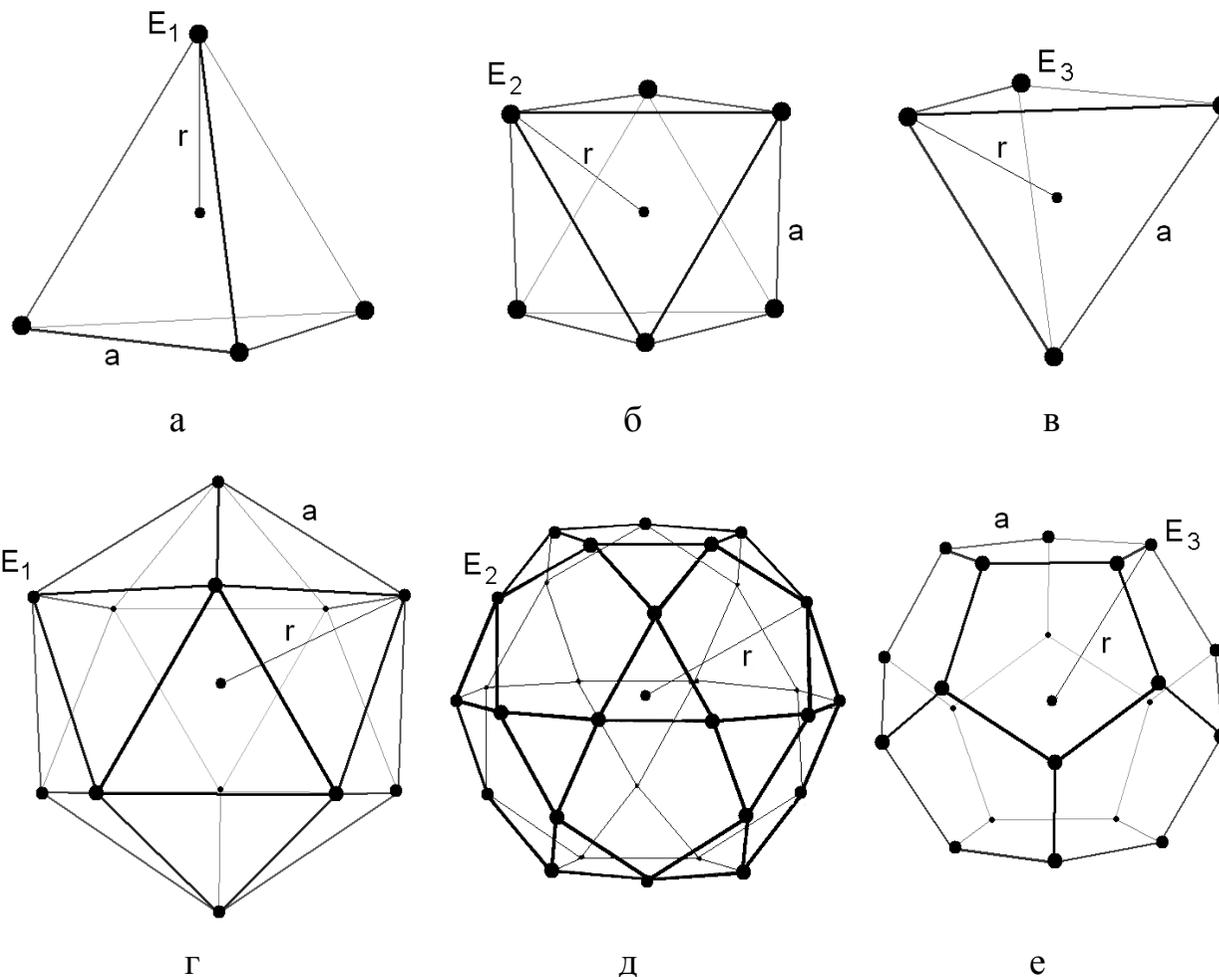
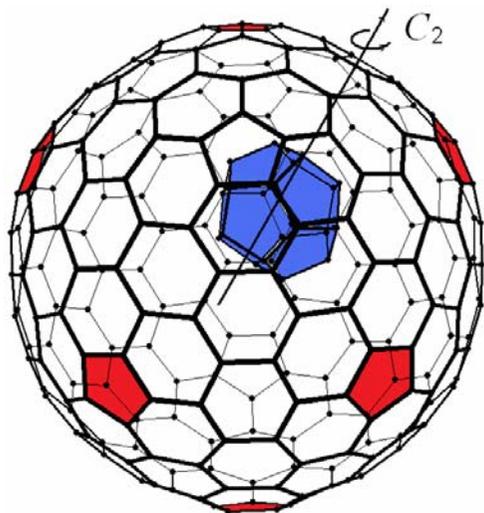


$$I_A=I_B \neq I_C): I_X=I_Y=4,92 \cdot 10^{-44}; I_Z=3,66 \cdot 10^{-44} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

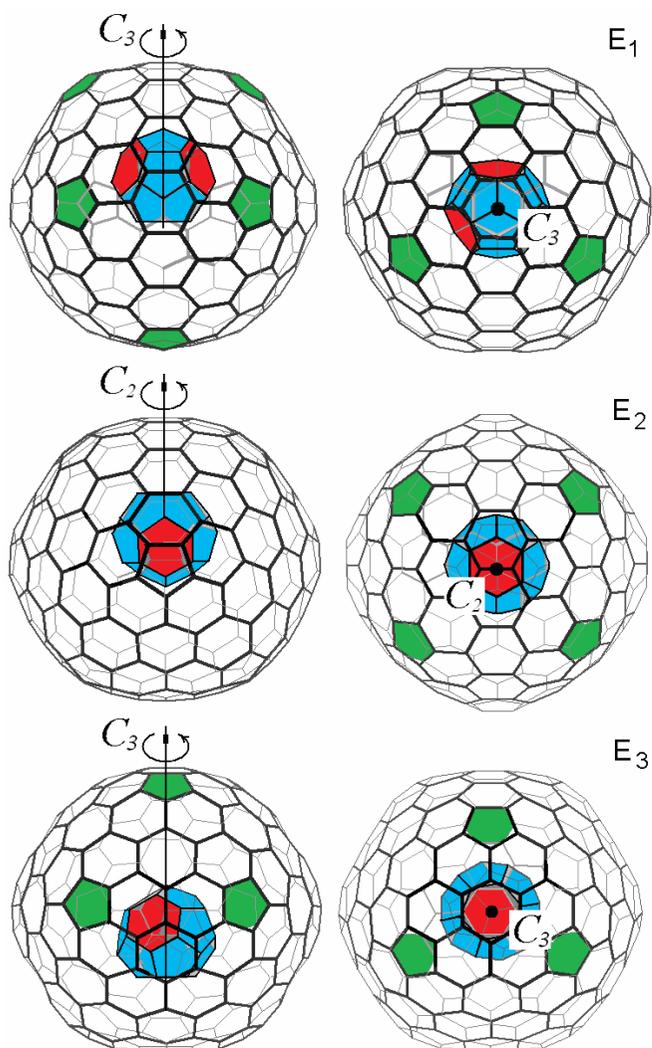
## Вращательные уровни наногироскопа

Наногироскопы	Фуллерен $C_{28} (T_d)$ в фуллерене $C_{168}$	Фуллерен $C_{36} (D_{6d})$ в трубке $C_{450}$	Фуллерен $C_{28} (T_d)$ в трубке $C_{450}$	Тубулярный нанокластер $C_{60} (D_{6d})$ в трубке $C_{450}$
k	Частота, $\text{см}^{-1}$	Частота, $\text{см}^{-1}$	Частота, $\text{см}^{-1}$	Частота, $\text{см}^{-1}$
0	77,8	46,3	19,9	34,9
+1	77,9	46,4	20,3	35,0
2	78,0	46,5	21,4	35,2
3	78,1	46,7	23,3	35,6
4	78,3	47,0	25,9	36,1
5	78,6	47,4	29,2	36,8
6	78,9	47,8	33,3	37,6
7	79,2	48,3	38,1	38,7
8	79,7	48,9	43,7	39,8
9	80,2	49,6	50,0	41,1
10	80,7	50,4	57,1	42,6
11	81,3	51,2	64,9	44,2
12	81,9	52,1	73,4	45,9

## II. Фуллерены с нецентральным эффектом



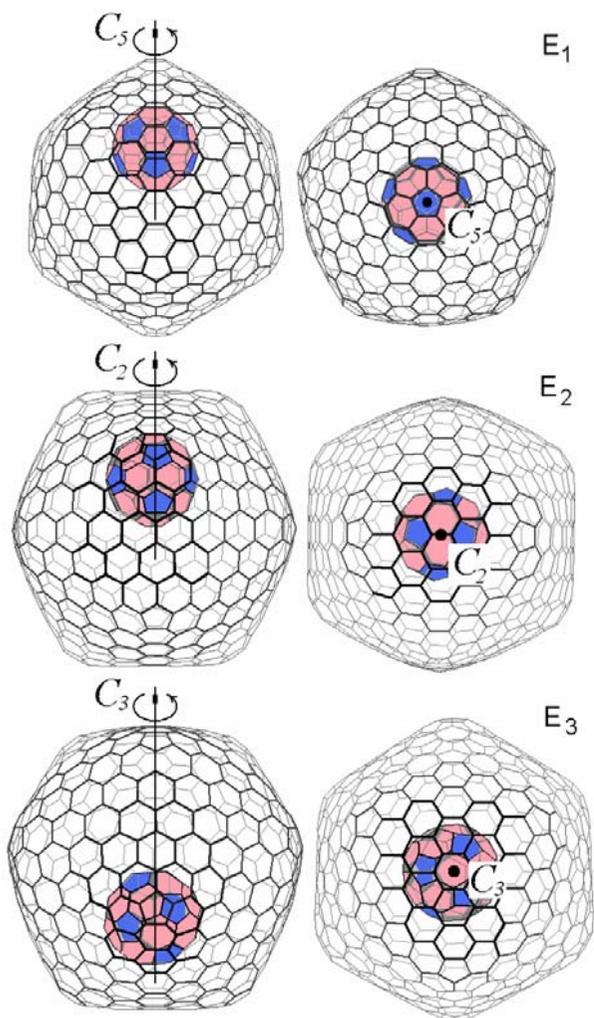
Топология многоямного потенциала взаимодействия  $C_m@C_n$ : а) тетраэдр – при смещении  $C_m$  в направлении вершин, многогранник – при смещении в направлении середин ребер тетраэдра, в) тетраэдр – при смещении в направлении центров граней тетраэдра, г) икосаэдр – при смещении  $C_m$  в направлении вершин, д) роклар – при смещении в направлении середин ребер икосаэдра, е) пентагональный додекаэдр – при смещении в направлении центров граней икосаэдра.



Позиционирование  $C_{28}$  в поле удерживающего потенциала фуллерена  $C_{228}$ , соответствующее энергиям  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  взаимодействия слоев нанокластера  $C_{28}@C_{228}$

### Некоторые энергетические и геометрические параметры нанокластеров $C_m@C_n$ с тетраэдрической внешней оболочкой

Нанокластеры с нецентр. эффектом		$C_{28}@C_{228}$	$C_{20}@C_{228}$	$C_{20}@C_{184}$	$C_{20}@C_{224}$
$\Delta H_f^0$ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$		8,01	7,83	8,9	8,05
$\Delta H_{\text{обр}}$ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ $C_m + C_n \rightarrow C_m@C_n$		-45,29	-45,30	-44,80	-30,70
Вершины	$r$ , Å	1,24	1,74	0,17	1,67
	$a$ , Å	2,03	2,84	0,29	2,74
	$E_1$ , эВ	-1,679	-1,164	-1,524	-1,335
Центры <small>ребра</small>	$r$ , Å	1,11	1,63	0,32	0,81
	$a$ , Å	1,57	2,31	0,45	1,14
	$E_2$ , эВ	-1,673	-1,132	-1,520	-1,196
Центры <small>граней</small>	$r$ , Å	1,23	1,64	0,60	0,79
	$a$ , Å	2,02	2,67	0,97	1,29
	$E_3$ , эВ	-1,678	-1,154	-1,521	-1,194

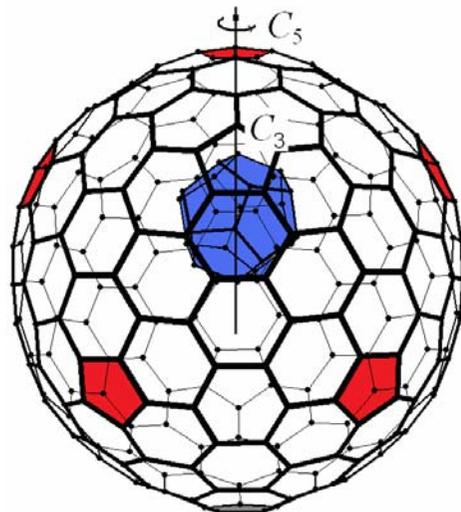


Позиционирование  $C_{60}$  в поле удерживающего потенциала фуллерена  $C_{540}$ , соответствующее энергиям  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  взаимодействия слоев нанокластера  $C_{60}@C_{540}$

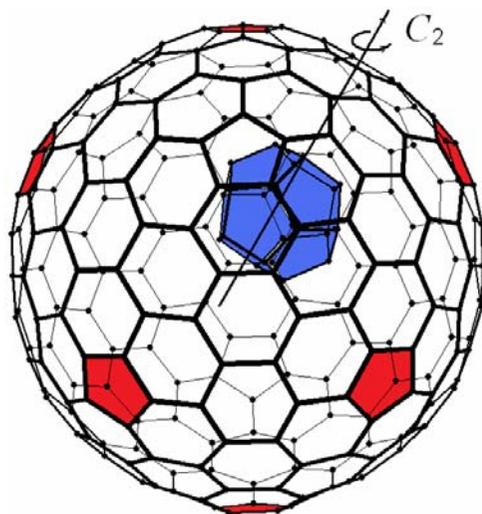
## Некоторые энергетические и геометрические параметры нанокластеров $C_m@C_n$ с икосаэдрической внешней оболочкой

Нанокластеры с нецентр. эффектом		$C_{20}@C_{180}$	$C_{20}@C_{240}$	$C_{20}@C_{540}$	$C_{60}@C_{540}$	$C_{80}@C_{540}$	$C_{180}@C_{540}$
$\Delta H$ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$		10,44	7,36	6,65	6,79	6,33	6,48
$\Delta H_{\text{обр}}$ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ $C_m + C_n \rightarrow C_m@C_n$		-40,29	-25,72	-12,33	-2,00	-71,78	-194,23
Вершины	$r$ , Å	0,48	1,87	5,71	4,04	3,27	2,20
	$a$ , Å	0,50	1,97	6,01	4,25	3,44	2,32
	$E_1$ , эВ	-1,734	-1,126	-0,869	-1,972	-2,569	-7,932
Центры ребер	$r$ , Å	0,42	1,85	5,19	3,71	2,89	3,28
	$E_2$ , эВ	-1,700	-1,114	-0,665	-1,691	-2,288	-7,908
Центры граней	$r$ , Å	0,42	1,84	5,00	3,67	2,97	3,14
	$a$ , Å	0,30	1,311	3,57	2,62	2,12	2,24
	$E_3$ , эВ	-1,699	-1,113	-0,658	-1,643	-2,270	-7,907

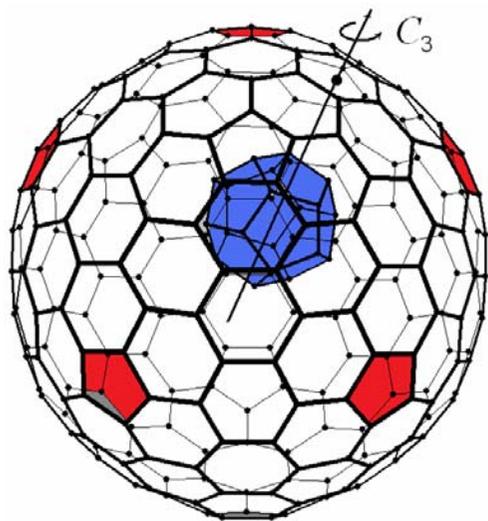
## Нанотермодатчик ( $C_{20}@C_{240}$ )

E<sub>1</sub>

	$\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$	7,36
	$\Delta H_{\text{реакции}} (C_m + C_n \rightarrow C_n @ C_m),$ ккал / моль	-25,72
Вершины икосаэдра	$d_1, \text{Å}$	1,870
	$d_2, \text{Å}$	1,966
	$E_1, \text{эВ}$	-1,126

E<sub>2</sub>

	$\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$	7,36
	$\Delta H_{\text{реакции}} (C_m + C_n \rightarrow C_n @ C_m),$ ккал / моль	-25,72
Центры ребер икосаэдра	$d_1, \text{Å}$	1,847
	$d_2, \text{Å}$	1,842
	$E_2, \text{эВ}$	-1,114

E<sub>3</sub>

		$\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$	7,36
		$\Delta H_{\text{реакции}} (C_m + C_n \rightarrow C_n @ C_m), \text{ ккал/моль}$	-25,72
Центры граней икосаэдра		d <sub>1</sub> , Å	1,838
		d <sub>2</sub> , Å	1,311
		E <sub>3</sub> , эВ	-1,113

$E_2 - E_1 = 0,012$  эВ соответствует  $T=154$  К,

$E_3 - E_1 = 0,013$  эВ – температура  $T=218$  К.

Повышение температуры до 154К индуцирует диффузию фуллерена C<sub>20</sub> в полости C<sub>240</sub>. Энергии, соответствующей этому значению температуры, достаточно чтобы фуллерен C<sub>20</sub> покинул потенциальную яму с энергией E<sub>1</sub> и начал скачкообразно перемещаться между потенциальными ямами с энергиями E<sub>1</sub> и E<sub>2</sub>.

Диффузии сопровождается резким сужением ШСЛ ЯМР фуллерена C<sub>20</sub>.

Дальнейшее повышение температуры до 218К приводит к изменению траектории диффузии C<sub>20</sub>: теперь фуллерен будет перескакивать между тремя потенциальными ямами E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> и E<sub>3</sub>. Температурный интервал 64К отвечает потенциальному барьеру между минимумами с энергиями E<sub>2</sub> и E<sub>3</sub>. Увеличение температуры сопровождается непрерывным ростом частоты перескоков между потенциальными минимумами.

## Расчет частоты перескока

Частота перескока фуллера  $C_{20}$  рассчитывается по результатам численного эксперимента, который заключался в моделировании поведения  $C_{20}$  в поле удерживающего потенциала  $C_{240}$  при температуре  $T$ . Базу численного эксперимента составил метод молекулярной динамики с эмпирическим взаимодействием атомов фуллера, а взаимодействия атомов разных слоев – с помощью потенциала Леннарда Джонса. Атомам фуллеренов  $C_{20}$  присваивалась скорость, рассчитанная из соотношения

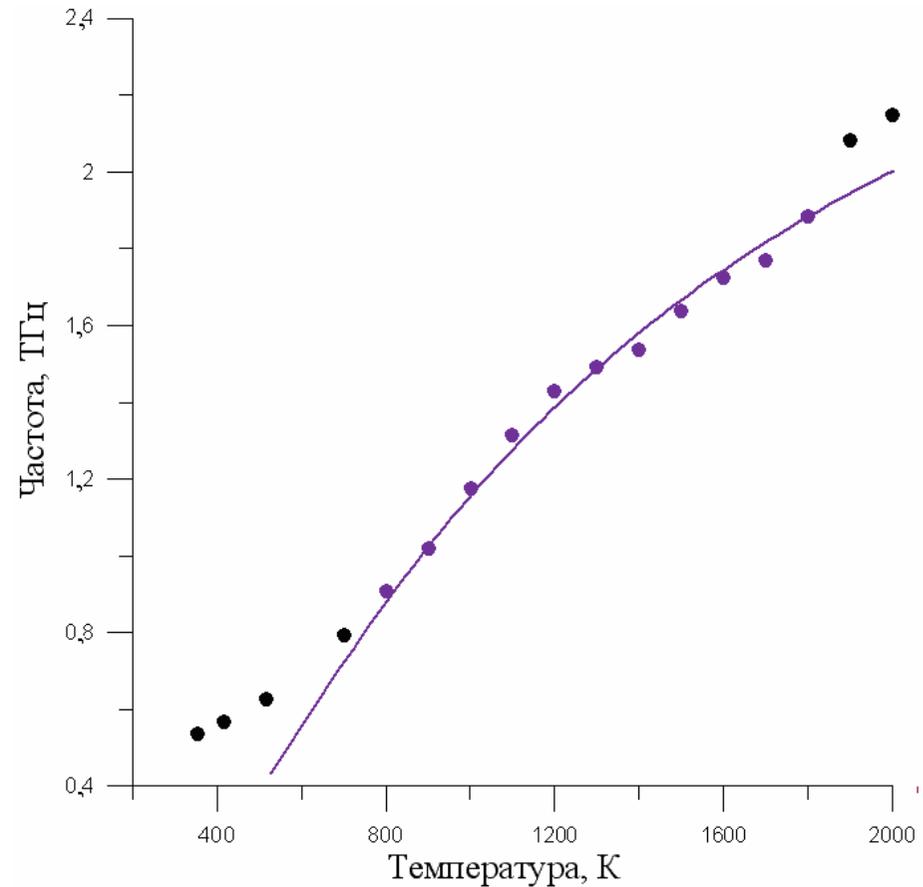
$$\frac{mv_{\text{trans}}^2}{2} = \frac{kT}{2},$$

где  $m$  – масса молекулы,  $v_{\text{trans}}$  – скорость поступательного движения,  $k$  – постоянная Больцмана. Количество перемещений между потенциальными ямами в единицу времени определяет частоту перескока при температуре  $T$ .

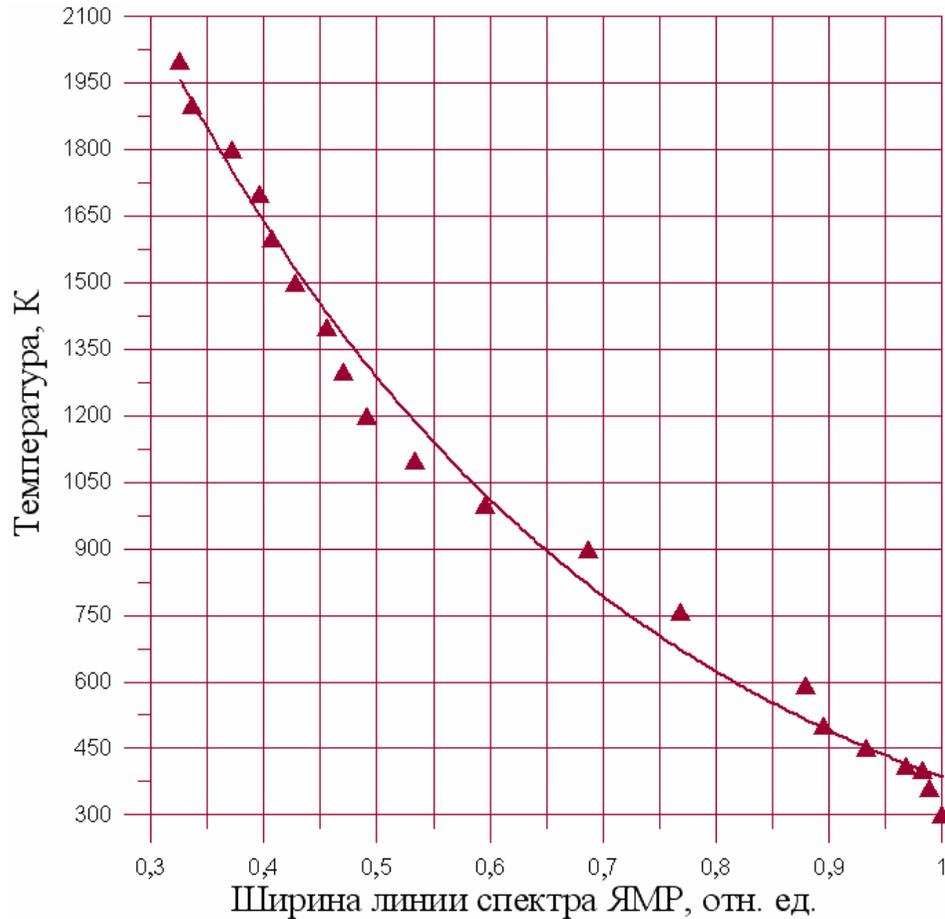
Точками обозначены значения частоты перескока, полученные в результате численного эксперимента, сплошной линией – результат интерполяции соотношением Аррениуса, определяющим температурную релаксацию:

$$\nu = A \cdot e^{-B/kT},$$

в котором  $\nu$  – частота перескока  $C_{20}$  между потенциальными ямами для температуре  $T$ ; численные значения эффективного потенциального барьера  $B=1096\text{K}$  и коэффициента  $A = 3,47 \text{ ТГц}$  найдены методом Хука-Дживса.



## Калибровочная характеристика нанотермодатчика



Калибровочная характеристика фуллеренового нанотермодатчика  $C_{20}@C_{240}$

Калибровочная характеристика нанотермодатчика есть зависимость температуры от полуширины спектральной линии ЯМР фуллерена (в контексте статьи —  $C_{20}$ ). Известно, что относительная полуширина резонансной линии (по уровню 0,5 максимума поглощаемой атомом фуллерена мощности) для температуры  $T$ , может быть вычислена по формуле:

$$(\Delta\omega)_T = (\Delta\omega)_1^2 \frac{1}{v},$$

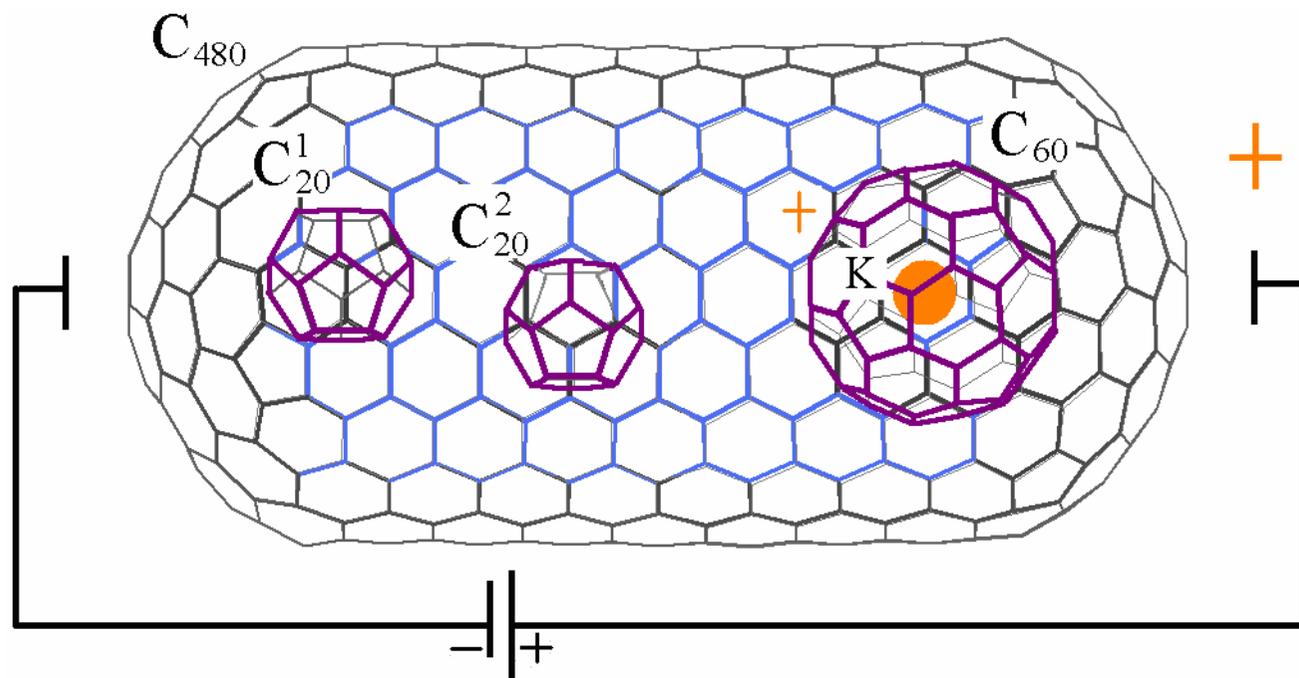
где  $(\Delta\omega)_1$  — полуширина линии покоящегося фуллерена  $C_{20}$ . Рассчитывалась нормированная по  $(\Delta\omega)_{300K} = 0,7013(\Delta\omega)_1^2$  полуширина спектральной линии —  $(\Delta\tilde{\omega})_T$ .

Результаты численного расчета калибровочной характеристики нанотермодатчика — на рисунке. Кривая представляет результат расчета по формуле

$$T = 4298,755 \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta\tilde{\omega})_T}{0,4144}\right),$$

отражающей интерполяцию данных численного эксперимента.

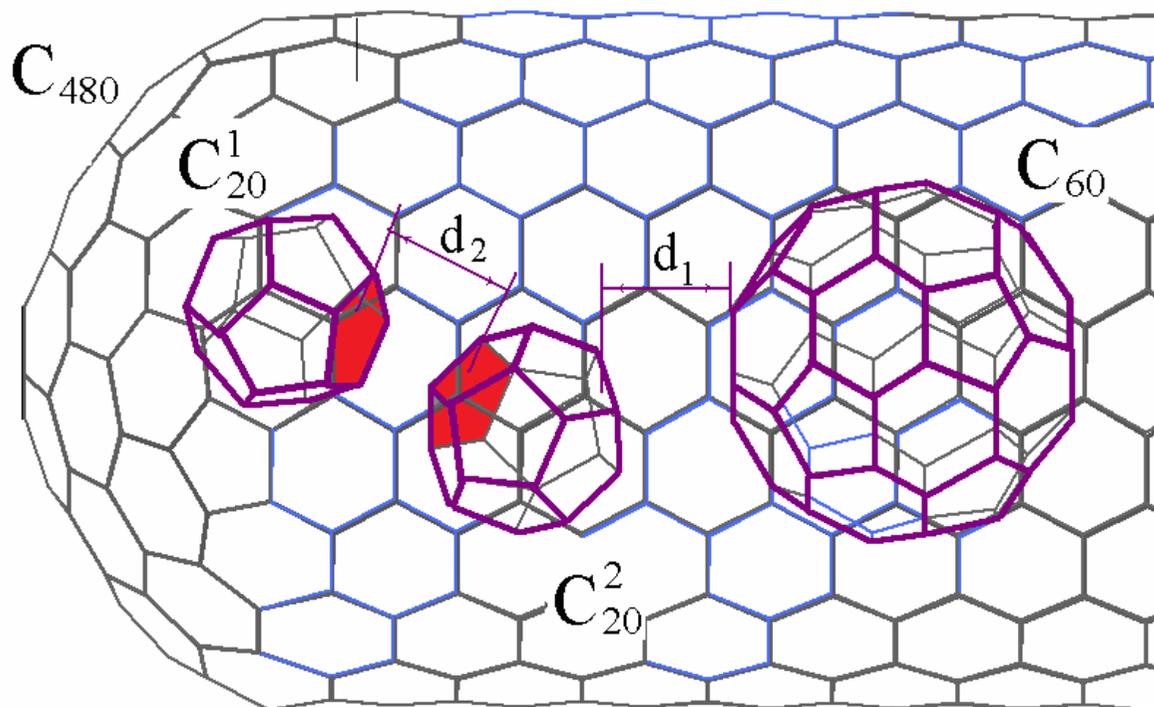
## Гибридные углеродные нанокластеры. Наноавтоклав



Димеризация фуллерена  $C_{20}$   
в наноавтоклаве

Создаваемое в трубке  
давление должно быть  
достаточным для сближения  
молекул  $C_{20}$  на расстояние  $\sim 1,9$   
 $\text{Å}$ , когда лепестки  $\pi$ -электронов  
начнут перекрываться  
(большее усилие приведет к  
деформированию кластеров  $C_n$   
и  $C_{20}$ ).

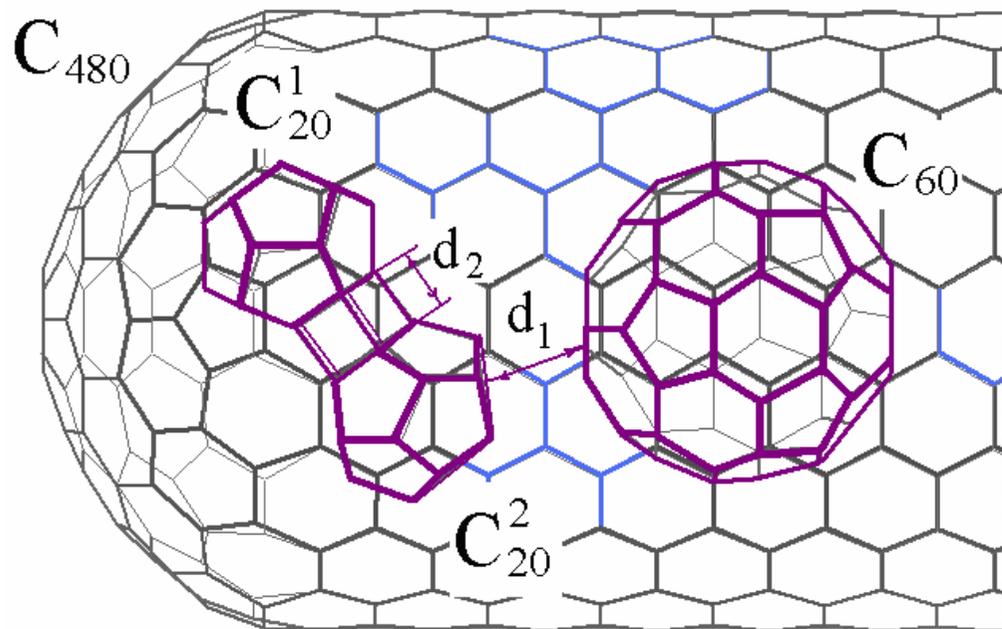
Модель наноавтоклава на основе  
гибридного соединения  
 $K^+@C_{60}@tubeC_{480}$



1  
молекулы C<sub>20</sub>, сблизившись,  
развернулись гранями друг к другу

Давление рассчитывается как  
объемная плотность энергии  
взаимодействия молекулы C<sub>20</sub> с  
окружающими объектами:  
соседним фуллереном C<sub>20</sub>, стенками  
капсулы C<sub>m</sub> и приближающейся  
молекулой C<sub>n</sub>.

Под объемом фуллерена  
понимается объем  
соответствующего шара радиуса R  
~ 2,04 Å.



Образовался метастабильный димер [5+5]

В момент образования ковалентной связи давление рассчитывается по величине энергии

$E_{\text{inter}}$ :

$$E_{\text{inter}} = E_{1-2} + V_{\text{repN}} .$$

Здесь  $E_{1-2}$  – потенциал Леннарда-Джонса.

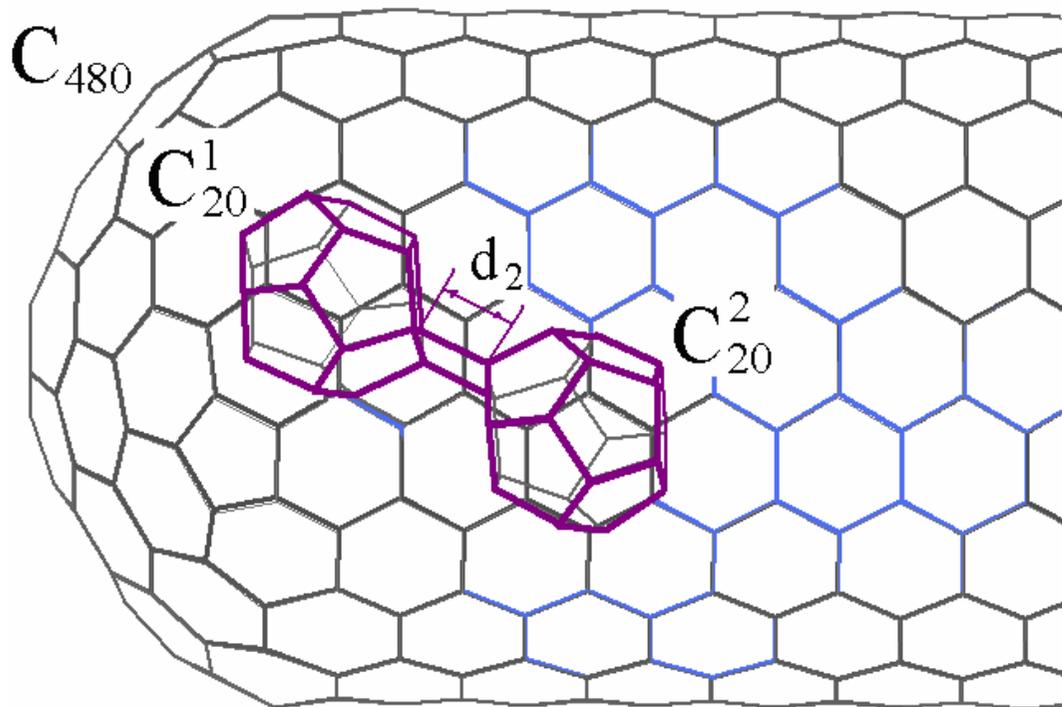
Момент перекрывания электронных облаков фуллеренов C<sub>20</sub> фиксируется по возрастающей величине феноменологической энергии межкластерного взаимодействия  $V_{\text{repN}}$  электронных орбиталей, которая вычисляется в виде суммы:

$$V_{\text{repN}} = \sum_{k=1}^N (V_{\text{rep}}^k),$$

где N – число пар атомов, принадлежащих разным кластерам соединения C<sub>n</sub>@tubeC<sub>m</sub> (N = 20n+20m+40).

Значения  $V_{\text{rep}}^k$  рассчитываются по формуле:

$$V_{\text{rep}}(r) = p_5 \left( \frac{p_3}{r} \right)^{p_6} \exp \left\{ p_6 \left[ - \left( \frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left( \frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}$$



Длина межкластерной связи  
 $d_2 = 1,65 \text{ \AA}$ ,  
 группа симметрии, определяющая строение  
 каркаса, –  $D_{2h}$ .

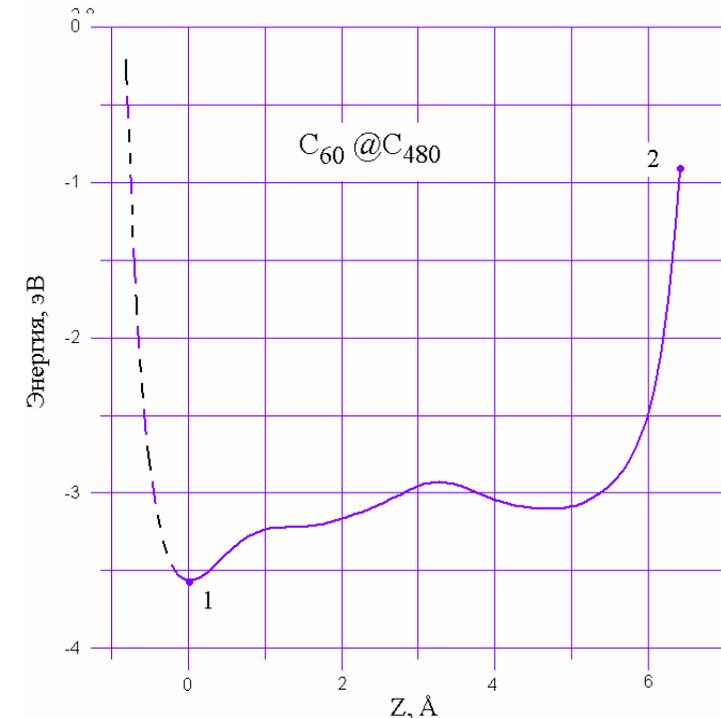
Энергия связи составляет 6,44 эВ,  
 энтальпия реакции изомеризации  $(C_{20})_2$   
 $[5+5] \rightarrow (C_{20})_2 [2+2]$ :  
 $\Delta H = -5,01 \text{ ккал/моль} \cdot \text{атом}$ .

Некоторые характеристики взаимодействия исходного материала (фуллеренов) с  
 инкапсулированной молекулой  $C_n$

$d_1, \text{ \AA}$	$d_2, \text{ \AA}$	$R, \text{ \AA}$	$E_{\text{inter}}, \text{ эВ}$	$V_{\text{repN}}, \text{ эВ}$	$V_{\text{repN}}, \text{ эВ}$	$P, \text{ ГПа}$
$C_{20}^2 - C_{60}$	$C_{20}^2 - C_{20}^1$	$C_{20}^2$	$C_{20}^2$	$C_{20}^2 - C_{20}^1$	$C_{20}^2 - C_{60}$	$C_{20}^2$
2,65	2,46	2,02	1,350	0,000	0,000	6,270
2,6	2,38	2,01	2,557	0,000	0,000	12,42
2,4	1,95	1,99	9,056	0,31	0,001	43,20

Некоторые характеристики взаимодействия исходного материала (фуллеренов) с инкапсулированной молекулой  $C_n$

$d_1, \text{Å}$ $C_{20}^2 - C_{60}$	$d_2, \text{Å}$ $C_{20}^2 - C_{20}^1$	$R, \text{Å}$ $C_{20}^2$	$E_{\text{атом}}, \text{эВ/атом}$ $C_{20}^2$	$E_{\text{inter}}, \text{эВ}$ $C_{20}^2$	$V_{\text{repN}}, \text{эВ}$ $C_{20}^2 - C_{20}^1$	$V_{\text{repN}}, \text{эВ}$ $C_{20}^2 - C_{60}$	$P, \text{ГПа}$ $C_{20}^2$
<b><math>K^+@C_{60}@tubeC_{480}</math></b>							
2,65	2,46	2,02	-42,302	1,350	0,000	0,000	6,270
2,6	2,38	2,01	-42,241	2,557	0,000	0,000	12,42
2,4	1,95	1,99	-41,916	9,056	0,31	0,001	43,20



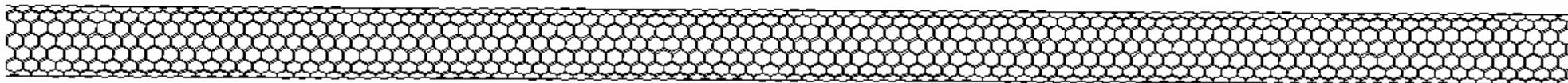
Энергетические параметры взаимодействия молекулы  $C_{60}$  с капсулой

Молекула $C_m$	$E_{\text{inter}}(1), \text{эВ}$	$\Delta E_{\text{inter}}, \text{эВ}$	$E_{\text{inter}}(2), \text{эВ}$	$\Delta\phi, \text{В}$	$F, \text{В/м}$
$K^+@C_{60}$	-3,682	0,831	-0,910	2,851	$8,0 \cdot 10^8$

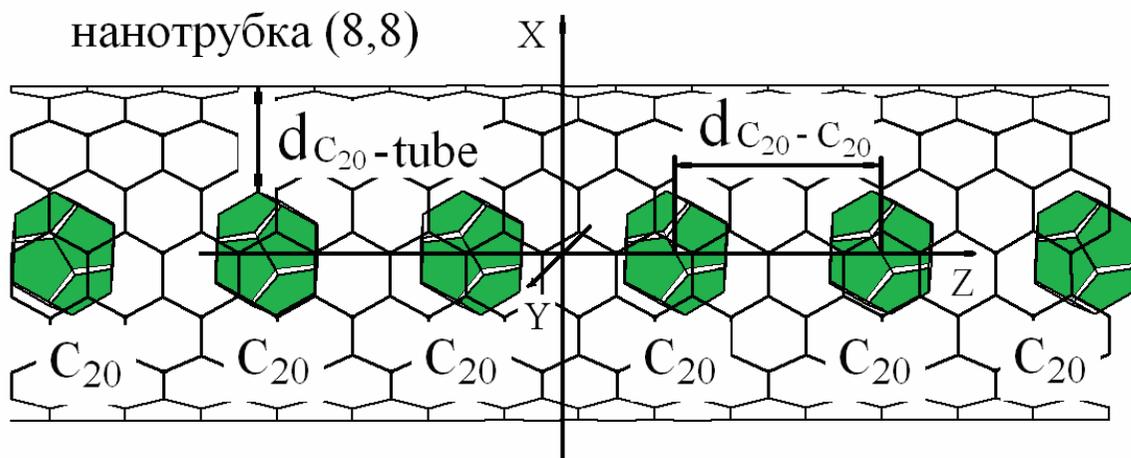
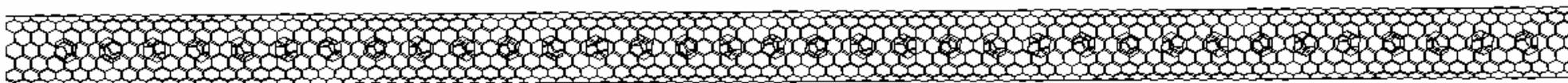
Кривая энергия взаимодействия инкапсулированного фуллерена  $C_n$  с фуллеренами  $C_{20}$  в процессе димеризации в модели  $K^+@C_{60}@tubeC_{480}$

## Гибридные углеродные нанокластеры. Упругие наностержни

нанотрубка (8,8)



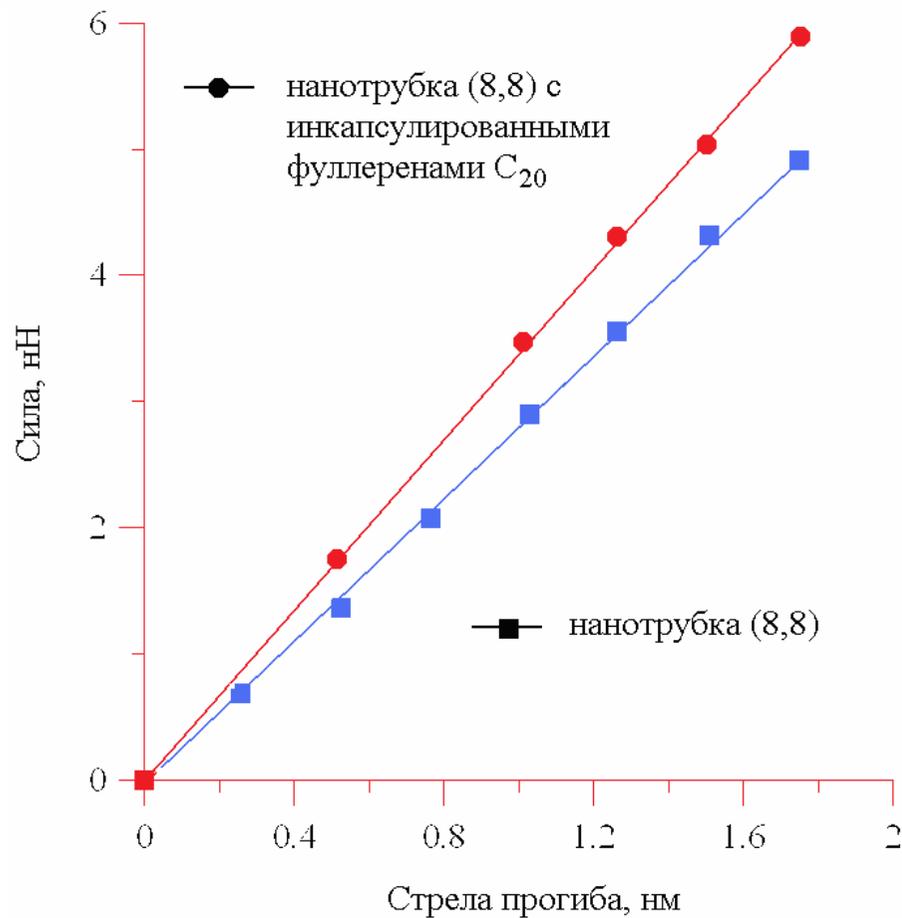
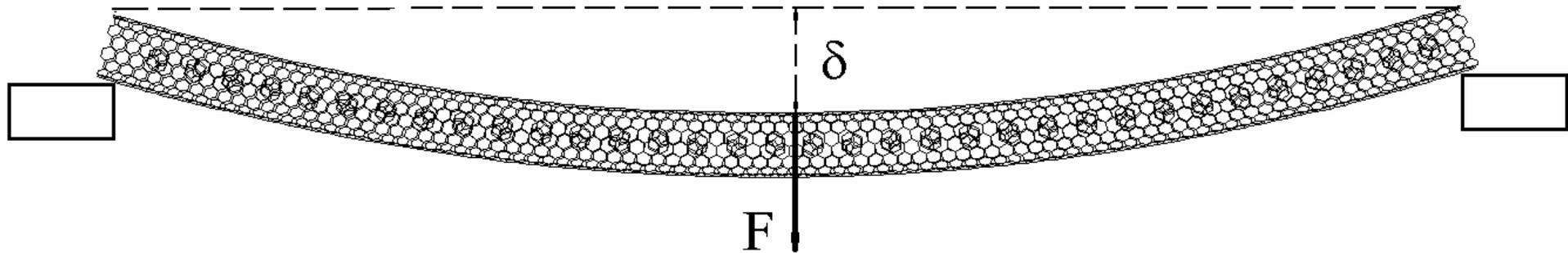
нанотрубка (8,8) с инкапсулированными фуллеренами  $C_{20}$  (34 молекулы фуллерена)



Теплота образования структуры  $34C_{20}@ (8,8)$  равна  $-1067$  ккал/моль;

$$d_{C_{20}\text{-tube}} = 3,45 \text{ \AA}$$

$$d_{C_{20}\text{-}C_{20}} = 6,32 \text{ \AA}$$



Коэффициент жесткости:

$$k = \frac{F}{\delta},$$

Вычисляя коэффициент жесткости по формуле (4.8), для трубки (8,8), заполненной фуллеренами  $C_{20}$ , получаем значение  $k = 3,4 \text{ Н/м}$ .

Это заметно превышает (на 21%) коэффициент жесткости полой трубки, для которой он равен  $2,8 \text{ Н/м}$ .

## 2. Эмпирическая модель углеродных тубулярных нерегулярных нанокластеров

Полная энергия финитного углеродного тубулярного нанокластера есть многочлен, каждая составляющая которого имеет свой весовой коэффициент, определяемый в результате обработки экспериментальных данных:

$$E_{\text{tot}} = \sum K_r (r - r_0)^2 + \sum K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum \left( \frac{K_a}{r^{12}} - \frac{K_b}{r^6} \right).$$

Здесь первое слагаемое учитывает изменение длин связей в наноструктуре по отношению к длине связи в графите ( $r_0 = 1,42 \text{ \AA}$ ), второе – изменение углов между связями по отношению к углу между связями в графите ( $\theta_0 = 120^\circ$ ), а третье – взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал Леннарда–Джонса);  $K_r$ ,  $K_\theta$ ,  $K_a$ ,  $K_b$  – весовые коэффициенты.

Весовые коэффициенты суть решение минимаксной задачи с ограничениями в следующей постановке:

$$\min_A \max S(A), \quad \text{где } S(A) = \sum_{i=1}^3 |r_i - r_i^0|,$$

где  $\{r_i\}$  – множество C-C длин связей,  $\{r_i^0\}$  – множество известных (расчетных или экспериментальных) значений,  $A = (K_r, K_\theta, K_a, K_b)$  – вектор варьируемых параметров. Множество  $\{r_i\}$  находилось минимизацией полной энергии (1.28) нанотрубки по координатам всех атомов. В качестве известных значений  $\{r_i^0\}$  взяты экспериментальные и теоретические данные о геометрических размерах и длинах связей нанотрубок.

## Решение тестовой задачи. Расчет диаметра

Диаметры нанотрубок, измеренные и рассчитанные

Трубка	Графеновая модель	Экспериментальные данные	Полуэмпирические модели, <i>ab initio</i>	Модифицированная эмпирическая модель
(4,0)	0,313 нм	0,33 <sup>6</sup> нм	0,317 <sup>9</sup>	0,336 нм
(5,5)	0,678	–	0,69 <sup>10</sup> , 0,686 <sup>9</sup>	0,685
(8,8)	1,085	–	1,098 <sup>9</sup>	1,092
(10,10)	1,356	1,36 <sup>7</sup>	1,37 <sup>9</sup>	1,360
(17,0)	1,331	1,35 <sup>8</sup>	1,374 <sup>9</sup>	1,337
(18,0)	1,409	1,43 <sup>8</sup>	1,427 <sup>9</sup>	1,422

В результате решения минимаксной задачи получены следующие значения весовых коэффициентов:

$$K_r = 3,25 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}, \quad K_\theta = 4,4 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{рад}^2},$$

$$K_a = 4,0 \cdot 10^{-139} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^{12}}, \quad K_b = 1,5 \cdot 10^{-80} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^6}. \quad (1.30)$$

6. Sano N // Phys. Rev. B.– 2002.–V. 66.– N 11.– P. 113403 (4).

7. Min-Feng Yu // Phys. Rev. Letters.–2006.–V.84.–N 24.–P. 5552(4)

8. Hirahara K. // Phys. Rev.B. –2001. – V.64. – N 11. – P. 115420(5).

9. Verberck B. // Phys. Rev.B. –2006.– V.74. – N 4. – P. 045421 (14).

10. Barajas-Barraza R. E. // Phy. Rev.B. –2002. – V.66. – N 15. – P. 155426(12).

Графеновая модель:

$$R = a \sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)} / \pi$$

$$(a = 1,42 \text{ \AA})$$

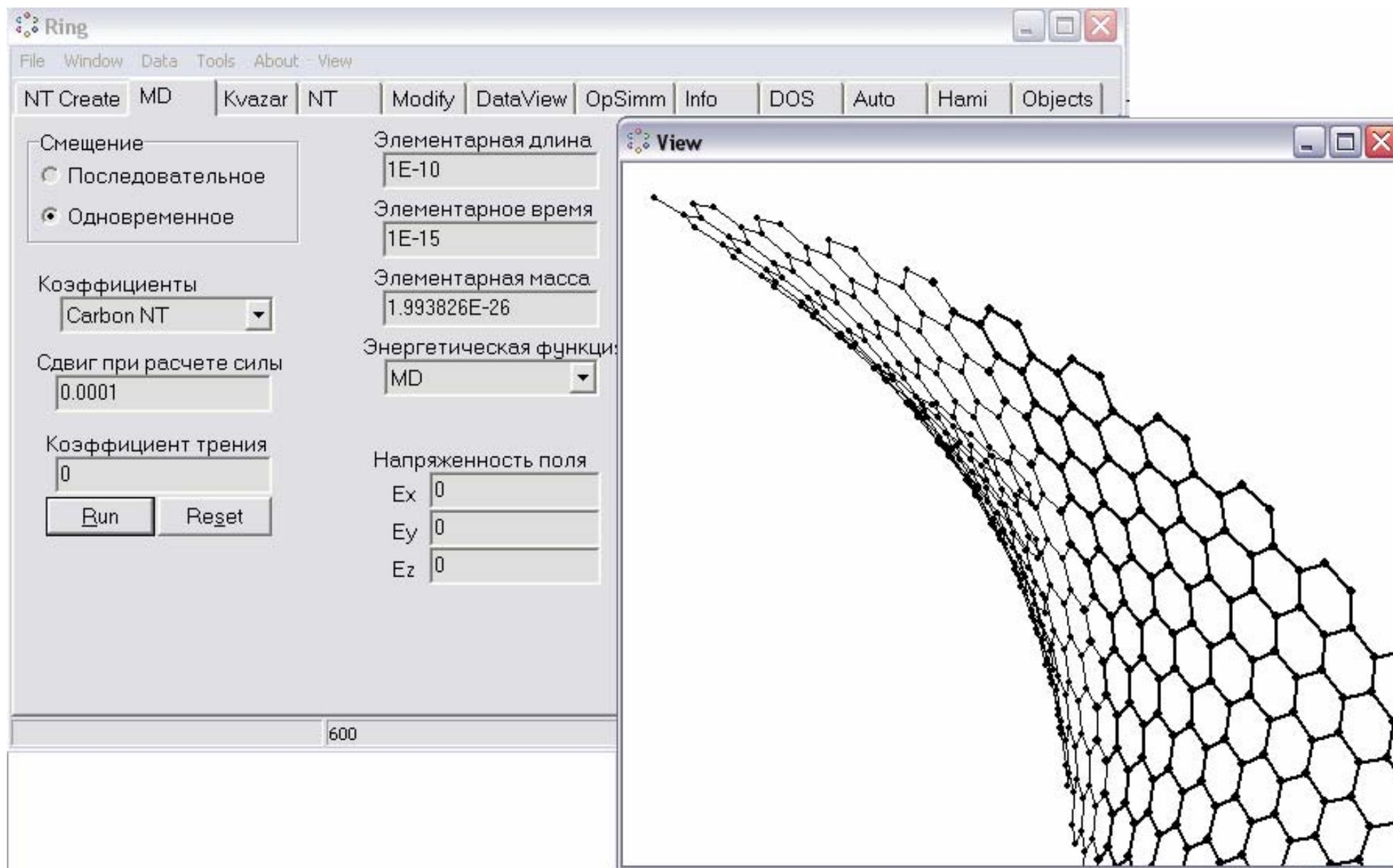
Для описания эволюции системы находятся состояния, отстоящие друг от друга на малые промежутки времени. В качестве такого промежутка при моделировании молекул выбрана фемтосекунда ( $10^{-15}$  с). Вычисляя для каждого состояния силы, действующие на атомы, можно получить состояние системы, то есть координаты и скорости всех ее элементов, в следующий момент времени.

Вычисление силы, действующей на атом, проводится исходя из того, что энергетическая поверхность в окрестности атома изменяется линейным образом. Т.е. для вычисления силы рассчитывается энергия взаимодействия атома с остальной частью структуры при сдвиге атома из текущего положения вдоль координатных осей в положительном и отрицательном направлении. Получаем два значения энергии  $E(\dots, x+\Delta x, \dots)$  и  $E(\dots, x-\Delta x, \dots)$ . По разнице этих значений и по сдвигу  $\Delta x$  вычисляется проекция силы на ось X:

$$F_x = (E(x - \Delta x) - E(x + \Delta x)) / (2 \cdot \Delta x)$$

Аналогично поводятся расчеты проекции силы на оси Y и Z. Параметр  $\Delta x$  (а также параметры  $\Delta y$  и  $\Delta z$ ) должен быть достаточно малым по сравнению с характерным размером системы (за характерный размер принято значение  $1\text{\AA}$ , а сдвиг при расчете равен  $10^{-4}$  от характерного размера, т.е.  $10^{-14}$  м (в программе моделирования предусмотрена возможность изменения данного параметра)). Необходимо заметить, что сдвиг не должен выбираться слишком малым, т.к. при таких смещениях энергия системы меняется столь незначительно, что, учитывая конечную разрядную сетку вычислительной техники, приведет к увеличению доли вычислительной погрешности. Также нельзя выбирать параметр сдвига слишком большим, так как в этом случае сильное влияние на точность расчетов оказывает нелинейность энергетической поверхности.

После того, как проведен расчет всех сил, действующих на атомы структуры, по законам Ньютона рассчитываются скорости атомов, их смещения; после чего атомы сдвигаются.



*Авторы: О.А.Терентьев, О.Е.Глухова*