

# Вращение внутренней оболочки наночастицы $C_{20}@C_{80}$

© О.Е. Глухова, А.И. Жбанов, А.Г. Резков

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410601 Саратов, Россия

E-mail: GlukhovaOE@info.sgu.ru  
ZhbanovAI@info.sgu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 21 июня 2004 г.)

Работа посвящена теоретическому исследованию стабильности наночастицы  $C_{20}@C_{80}$  и вращения внутренней оболочки. Использовался метод сильной связи. Обнаружено, что в свободном состоянии симметрия каркаса  $C_{20}$  описывается группой  $D_{3d}$ , а при помещении в поле фуллерена  $C_{80}(I_h)$  вследствие изомеризации его симметрия повышается до  $I_h$ . Проведено сканирование по двум углам поворота поверхности полной энергии соединения  $C_{20}@C_{80}$ . На основе анализа рельефа поверхности и карты энергетических изолиний прогнозируются ориентационное плавление для наночастицы и существование наногирроскопа, которым является  $C_{20}$ , вращающийся в поле  $C_{80}$ , при определенной взаимной ориентации и подаче энергии.

Благодарим за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 04-02-17484-а) и МНТЦ (проект № 1024.2).

## 1. Введение

Многослойные углеродные наночастицы, представляющие собой вложенные друг в друга замкнутые искривленные графитовые поверхности, начинают привлекать к себе все большее внимание [1–3]. Эти частицы отличаются разнообразием форм и имеют много названий: русские матрешки, луковичные фуллерены, многослойные фуллерены и др. По внешним очертаниям их можно разделить на шарообразные частицы, вытянутые или тубулярные фуллерены и конические. Очень сильно вытянутые тубулярные фуллерены с радиусом цилиндрической части от нескольких ангстрем до десятков нанометров [2] чаще называют углеродными нанотрубками. Частицы шарообразной формы [4–7] размером в несколько нанометров с алмазным или полым ядром при некоторых технологиях синтеза образуются в процессе отжига алмаза в вакууме [4,5]. Объектом исследования многослойные углеродные наночастицы стали в связи с прогнозируемыми уникальными наномеханическими, термодинамическими и оптическими свойствами. Интерес для наномеханики они представляют из-за возможного относительного и направленного вращения оболочек наночастицы [8]. С термодинамической точки зрения кластеры могут оказаться новым материалом, плавление которого будет сопровождаться рядом фазовых переходов с изменением взаимной ориентации оболочек [8,9]. Наночастицы с алмазным или полым ядром представляют интерес также и в астрофизическом аспекте. Возможно, входя в состав звездной пыли, они проявляют поглощательную способность при 217.5 nm в видимом ультрафиолетовом диапазоне. Поэтому оптические свойства наночастиц становятся объектом изучения [10,11].

Известные в настоящее время шарообразные частицы, синтезируемые различными методами, по форме оболочек можно условно разделить на три группы: сферические, сфероидальные и икосаэдральные. Икосаэдральные

выделены в отдельную группу, так как по внешнему виду их трудно отнести к какой-либо из первых двух групп. Икосаэдральные фуллерены, топология которых определяется только пяти- и шестиугольниками, с числом атомов более двухсот выглядят сферическими в направлении оси второго порядка и многогранными в направлении оси пятого порядка [12]. Форма поверхности этих частиц сильно отличается от сферической. Меньший среди таких частиц фуллерен  $C_{60}$  может считаться либо сферическим, либо икосаэдральным [13]. Сферические оболочки являются изомерами икосаэдрального фуллерена, а их топология обогащена семи- и восьмичленными циклами, что и делает их поверхность очень близкой к шаровой [9,12–15]. Подобные сферические оболочки определяются симметрией  $D_{2h}, O_h$ , а наночастицы — группами  $C_1, D_{2h}$  [15]. Таким образом, к сферическим частицам относятся многослойные фуллерены с невысокой симметрией, форма которых очень близка к сфере. К сфероидальным фуллеренам можно отнести фуллерены низкой симметрии, поверхность которых заметно отличается от шаровой.

Наименее изученными остаются многослойные тубулярные фуллерены и конические наночастицы (подобие рожка с мороженым) [16]. Есть экспериментальные подтверждения, что они метастабильны и в результате отжига трансформируются в сферические [6]. Наименее стабильны из этих частиц конические [16].

Теоретические исследования сферических и икосаэдральных наночастиц проводятся по различным моделям. Используются модели сферических наночастиц, соответствующих глобальному или локальному минимуму длины связи изомера внешней икосаэдральной оболочки [9,15]; модели наночастиц, оболочки которых испытывали предварительную Стоун–Вейлс изомеризацию [15]; применяется моделирование наночастиц с помощью юстировки осей пятого порядка параллельно силовым линиям магнитного поля [17]. Наиболее распространены первые две модели наночастиц.

В рамках этих моделей рассматриваются многослойные фуллерены, внешние оболочки которых описываются симметрией  $I_h, D_{2h}, O_h$  [9,12–15]. При этом фуллерены с симметрией  $D_{2h}, O_h$ , имеющие в своем каркасе не только пентагоны и гексагоны, но и гепта- и октагоны, получаются в результате Стоун–Вейлс изомеризации из икосаэдрального фуллерена. Как правило, энергия наночастицы, образованной подобными фуллеренами, соответствует глобальному или одному из локальных минимумов поверхности потенциальной энергии частицы [15]. Надо отметить, что во всех указанных работах авторы не исследуют саму потенциальную поверхность и конформации наночастиц, не указывают метрические и многие из энергетических параметров (энтальпию образования, электронное строение). В основном авторы изучают стабильность наночастиц различной симметрии. Немногочисленные работы по изучению ориентационного порядка оболочек наночастиц доказывают возможность изменения взаимной ориентации и даже вращения оболочек при подаче энергии частице, но при этом не отслеживаются изменение симметрии системы и перестройка каркаса молекул [8].

Исследуются наночастица  $C_{20}@C_{80}$ , геометрия и электронное строение фуллерена  $C_{20}$  в основном состоянии вне и в поле удерживающего потенциала фуллерена  $C_{80}(I_h)$ . Анализируются поверхность полной энергии  $C_{20}@C_{80}$ , конформеры наночастицы и относительное вращение  $C_{20}$  в поле  $C_{80}$ . Определены электронная структура, топология конформеров, положение  $C_{20}$ , при котором возможно его вращение наподобие гироскопа, частота вращения. Исследования проводятся с помощью метода сильной связи с оригинальной параметризацией матричных элементов гамильтониана.

## 2. Метод расчет электронной структуры углеродных нанокластеров

Метод сильной связи эффективно используется для расчета электронного и фононного спектров микро- и макроскопических углеродных систем [18], в том числе кластеров (фуллеренов, нанотрубок, наноторов и т.д.) [19–21]. Этот метод не требует больших затрат ресурсов компьютера и обеспечивает результаты, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментальными. Применяемая схема, впервые представленная в работе [18] для расчета зонной структуры алмаза и графита, позволяет формировать гамильтониан в реальном пространстве, в базе  $s$ - и  $p$ -орбиталей внешних электронных слоев атомов углерода. Это позволяет рассчитывать геометрические параметры и электронные уровни при различных локальных изменениях в структуре углеродных соединений. Волновые функции валентных электронов различных атомов приближенно считаются непрекрывающимися.

Согласно используемой схеме, полная энергия

$$E = E_{\text{bond}} + E_{\text{rep}} \quad (1)$$

(где  $E_{\text{bond}}$  — энергия заполненных электронных уровней,  $E_{\text{rep}}$  — феноменологическая энергия) минимизируется по характерным линейным параметрам каркаса кластера для расчета его геометрии и энергетике, соответствующих основному состоянию.

Феноменологическая энергия, учитывающая межэлектронное и межъядерное взаимодействия, представляется суммой парных отталкивательных потенциалов

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i < j} V_{\text{rep}}(|r_i - r_j|), \quad (2)$$

где  $i, j$  — номера взаимодействующих атомов;  $r_i, r_j$  — декартовы координаты. Функция  $V_{\text{rep}}$  определяется выражением [18]

$$V_{\text{rep}}(r) = V_{\text{rep}}^0 \left( \frac{1.54}{r} \right)^{4.455} \times \exp \left\{ 4.455 \left[ - \left( \frac{r}{2.32} \right)^{22} + \left( \frac{1.54}{2.32} \right)^{22} \right] \right\}, \quad (3)$$

где  $V_{\text{rep}}^0 = 10.92$  eV.

Энергия заполненных уровней определяется формулой

$$E_{\text{bond}} = 2 \sum_n \varepsilon_n, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_n$  — энергия заполненного состояния с номером  $n$ , собственное значение гамильтониана (цифра „2“ учитывает спин электрона).

Межатомные матричные элементы гамильтониана задаются в виде [18]

$$V_{ija}(r) = V_{ija}^0 \left( \frac{1.54}{r} \right)^{2.796} \times \exp \left\{ 2.796 \left[ - \left( \frac{r}{2.32} \right)^{22} + \left( \frac{1.54}{2.32} \right)^{22} \right] \right\}, \quad (5)$$

где  $r$  — расстояние между атомами;  $i, j$  — орбитальные моменты волновых функций;  $\alpha$  — индекс, указывающий тип связи ( $\sigma$  или  $\pi$ ).

Для расчета электронной структуры углеродных нанокластеров была проведена оригинальная параметризация значений атомных термов  $\varepsilon_s, \varepsilon_p$  и равновесных интегралов перекрытия  $V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0, V_{pp\sigma}^0, V_{pp\pi}^0$  [21]. Параметризация хорошо зарекомендовала себя при расчете длин связей и энергетического спектра фуллеренов и однослойных нанотрубок [21]. Ее большим преимуществом перед аналогичными схемами [18–20] является возможность расчета потенциала ионизации, в то время как изначальный вариант параметризации [18] позволял лишь определять энергетическую щель (эта

характеристика, применяемая для твердых тел, здесь обозначает не энергетический интервал между зонами, а промежуток между последним заполненным и первым вакантным уровнями). Последний заполненный уровень при этом совпадал с нулевым, что делало невозможным применение теоремы Купманса для вычисления ионизационного потенциала по электронному спектру. Рассчитанное значение потенциала ионизации фуллера  $C_{60}$  очень хорошо согласуется с экспериментально найденным наравне с другими характеристиками (длинами связей и энергетической щелью).

### 3. Симметрия и электронные свойства свободного фуллера $C_{20}$

Фуллерен  $C_{20}$  является наименьшим синтезированным стабильным углеродным кластером с трехмерным строением. Исследование его химических и физических свойств, а также наночастиц с  $C_{20}$  осложняется тем, что единого мнения о симметрии клетки  $C_{20}$  не существует. Исследованию геометрического и электронного строения этого самого миниатюрного из фуллеренов посвящен ряд работ [22–28]. Общее мнение: отсутствие высокой икосаэдральной симметрии как у нейтрального  $C_{20}$ , так и у ионизованного  $C_{20}^-$ , которое объясняется эффектом Яна-Теллера. Однако расчеты геометрии и электронного строения фуллера разными квантово-химическими методами определяют для его каркаса разные группы точечной симметрии:  $C_2$  или  $C_i$  [24],  $C_s$  [25],  $D_{3d}$  [26,28],  $C_{2h}$  [27]. Даже исследования одним методом — функционала плотности, но в различных приближениях — демонстрируют неодинаковость групп [24,26].

Расхождения в результате оптимизации геометрии и определения группы симметрии каркаса, образованного  $\sigma$ -электронами  $C_{20}$ , могут объясняться особенностями используемых квантово-химических методов в расчете распределения электронной плотности, которая зависит в свою очередь от верного учета регибридизации, в

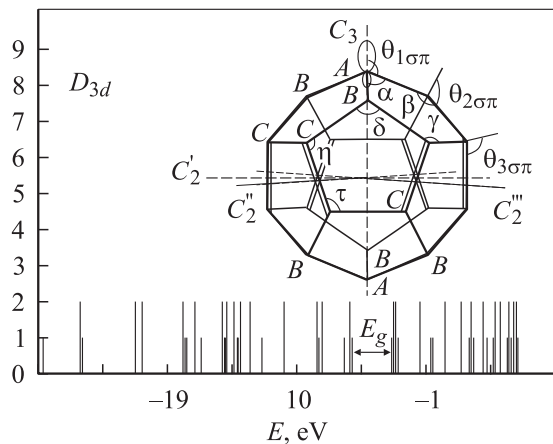


Рис. 1. Электронный спектр фуллера  $C_{20}$  с симметрией  $D_{3d}$ .

Таблица 1. Метрические и энергетические характеристики изомеров  $C_{20}$

Длины связей, Å	$C_{20}, D_{3d}$	$C_{20}, I_h$ ( $C_{20}@C_{80}$ )
$r_{A-B}$	1.461	1.425
$r_{B-C}$	1.469	—
$r_{C-C}$	1.514	—
$r_{C-C}$ (двойная линия на рис. 1)	1.436	—
Межъядерные расстояния, Å		
$d_{A-A}$	4.047	3.997
$d_{B-B}$	4.085	—
$d_{C-C}$	4.147	—
Валентные углы, grad		
$\alpha$	108.60	108.00
$\beta$	108.80	—
$\gamma$	107.00	—
$\delta$	108.00	—
$\eta$	109.50	—
$\tau$	108.50	—
Углы пирамидализации, grad		
$\theta_{1p}$	20.36	20.89
$\theta_{2p}$	20.43	—
$\theta_{3p}$	21.23	—
Энергетические параметры		
$E_1, eV/atom$	−42.36	−42.23
$E_a, eV/atom$	6.15	6.03
$\Delta H_f, kcal/mol \cdot atom^{-1}$	29.42	32.32
$I, eV$	6.69	6.39
$E_g, eV$	2.88	3.52
Атомная электронная плотность		
Базис A	3.912	4.00
B	3.904	
C	4.062	

результате которой гибридизация в  $\sigma$ -связях становится  $sp^{2+\Delta}$  вместо  $sp^2$  [27].

Оптимальная геометрия и электронное строение  $C_{20}$  были рассчитаны минимизацией полной энергии кластера по 54 координатам (шестью координатами задавалось положение молекулы в пространстве). Определить мультиплетность основного состояния применяемый метод сильной связи не позволяет, но регибридизация учитывается автоматически в ходе расчета энергии взаимодействия электронных облаков.

Начальные значения координат атомов соответствовали додекаэдральной решетке. Оптимизация по координатам обнаружила минимум полной энергии фуллера при симметрии  $D_{3d}$ , что согласуется с результатами [26,28]. На рис. 1 показаны электронный спектр и фуллерен  $C_{20}$  ( $D_{3d}$ ) с указанием осей симметрии третьего и второго порядков, валентных углов  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \eta, \tau$ , углов  $\theta_{1sp}, \theta_{2sp}, \theta_{3sp}$  между осями лепестков  $\pi$ - и  $\sigma$ -электронов, и самой короткой длины связи (двойная линия). Показаны независимые атомные базисы

молекулы:  $A$ ,  $B$  и  $C$ . При действии операциями симметрии на координаты одного атома можно восстановить координаты остальных из рассматриваемого базиса. Энергетические и метрические характеристики  $C_{20}(D_{3d})$  приведены в табл. 1. В ней содержатся значения потенциала ионизации  $I$ , энергетической щели  $E_g$ , энергии  $E_1$  молекулы и энергии атомизации  $E_a$  (на атом), энтальпии  $\Delta H_f$ ; электронные популяции на атомах базисов  $A$ ,  $B$ ,  $C$  (с учетом только валентных электронов); длин связей  $r$  ( $r_{A-B}$ ,  $r_{B-C}$ ,  $r_{C-C}$  — расстояния между атомами разных базисов), расстояний  $d$  между противоположными относительно центра инверсии атомами (индексы  $A$ ,  $B$ ,  $C$  характеризуют разные базисы); валентных и углов пирамидализации  $\theta_{1p}$ ,  $\theta_{2p}$ ,  $\theta_{3p}$  ( $\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$ ). Обозначения углов соответствуют рис. 1. Как видно из данных таблицы 1, у  $C_{20}$  наблюдается регибридизация и вместо  $sp^2$ -атомы находятся в  $sp^{2+\Delta}$ -состоянии [27], что делает его перспективным для полимеризации [23]. Степень регибридизации у атомов разных базисов варьируется в зависимости от угла пирамидализации и валентных углов. С уменьшением угла пирамидализации (позиции  $B$  и  $A$  на рис. 1) электронные популяции на атомах уменьшаются в связи с меньшей гибридизацией  $s$ - и  $p_\pi$ -облаков и увеличением энергии гибридных орбиталей. Увеличение электронной плотности позволяет прогнозировать большую химическую активность атомов базиса  $C$  и направленность в образовании связей.

#### 4. Структура и энергетика соединения $C_{20}@C_{80}$

Для исследования  $C_{20}@C_{80}$  был взят икосаэдральный изомер  $C_{80}$ , имеющий большую энергию связи по сравнению с другими [29]. Длины связи были рассчитаны минимизацией полной энергии молекулы. Они составляют 1.425 и 1.458 Å соответственно, что хорошо согласуется с расчетами *ab initio* в [29], где для длин связей  $I_h$ -изомера дается интервал 1.43...1.47 Å. Форма икосаэдрального  $C_{80}$  наиболее близка к сферической (расстояние атомов до центра составляет 4.11...4.15 Å), что сочетается с геоидной формой  $C_{20}$ . Энтальпия  $C_{80}(I_h)$  равна 13.66 kcal/mol · atom<sup>-1</sup>.

Размеры клетки  $C_{80}$  не намного превышают  $C_{20}$ , поэтому можно ожидать, что для  $C_{20}$  в поле внешней оболочки будет наблюдаться не больше одного стабильного положения и центры фуллеренов будут совпадать, но возможны относительное вращение оболочек и изомеризация  $C_{20}$  в поле внешней оболочки. Задача наших исследований заключалась в обнаружении структуры  $C_{20}$  в поле внешней оболочки, расчете энергетических характеристик основного состояния наночастицы  $C_{100}$ , изучении возможной переориентации и вращения  $C_{20}$  при передаче соединению определенного количества энергии.

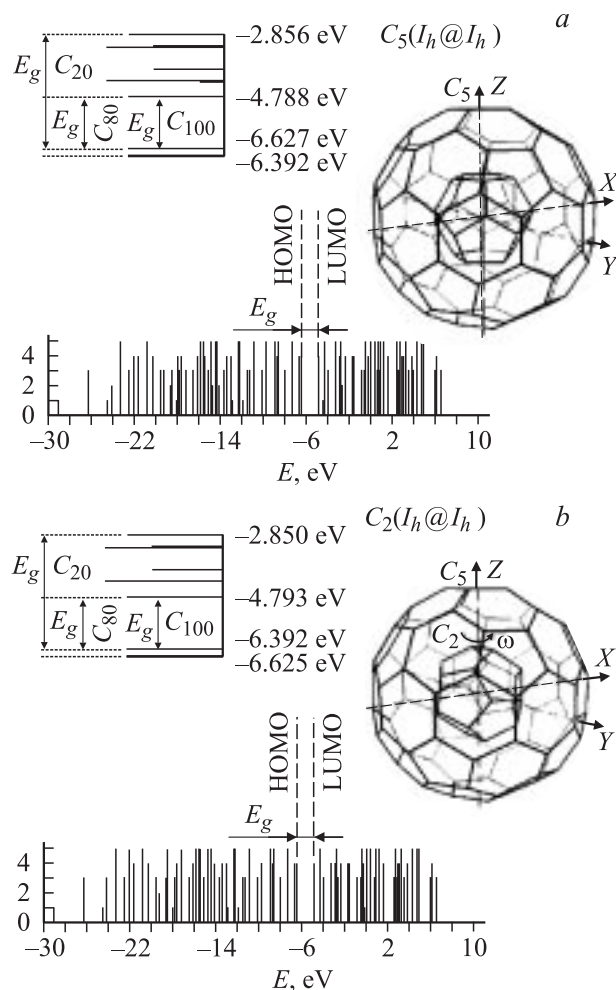


Рис. 2. Электронный спектр наночастицы  $C_{20}@C_{80}$ : с симметрией  $C_5$ , соответствующей основному состоянию (а); с симметрией  $C_2$ , определяющей наногигроскоп (b).

В нулевом приближении центры  $C_{20}$  и внешней оболочки задавались в одной точке, которая была принята за начало координат системы. Симметрия  $C_{80}$  определялась группой  $I_h$ ,  $C_{20}-D_{3d}$ . Ось пятого порядка внешнего фуллерена и ось третьего порядка  $C_{20}$  совпадали с осью  $Z$ . Симметрия и параметры основного состояния  $C_{20}@C_{80}$  были обнаружены минимизацией полной энергии, в которой учитывались энергия зонной структуры, межъядерное и межэлектронное взаимодействия внутри каждой оболочки [21], энергия взаимодействия между атомами разных оболочек, рассчитываемая по формуле Леннарда–Джонса [30]

$$U_i = \frac{A}{\sigma^6} \left( \frac{1}{2} y_0^6 \frac{1}{(r_i/\sigma)^{12}} - \frac{1}{(r_i/\sigma)^6} \right). \quad (6)$$

Выражение (6) позволяет вычислить потенциал взаимодействия пары атомов различных оболочек. Здесь  $r_i$  — расстояние между атомами  $i$ -й парой,  $\sigma = 1.42$  Å — длина C–C связи,  $y_0 = 2.7$  и  $A = 24.3 \cdot 10^{-79}$  J · m<sup>6</sup> — эм-

Таблица 2. Характеристики конформаций  $C_{20}@C_{80}$  поверхности потенциальной энергии  $E_{tot}$ 

Параметры	Минимумы энергии $E_{tot}$		Максимум $E_{tot}$	Конформация гироскопа
	Глобальный –4237.262 eV	Локальный –4235.696 eV	Глобальный –4233.943 eV	
Значения полной энергии				–4234.592 eV
Группы симметрии и угловые координаты	$C_5(\varphi_y; \varphi_z)$ (0°; 0°), (0°; 26°) (116°; 34°)	$D_{5d}$ (63.5°; 49°) (53.5°; 13°)	$T$ (90°; 49°) (26.5°; 13°)	$C_2$ (37.38°; 0°) (79.19°; 0°)
$r_1(C_{80}), \text{Å}$	1.551	1.528	1.533	1.533
$r_2(C_{80}), \text{Å}$	1.500	1.532	1.532	1.531
$r(C_{20}), \text{Å}$	1.426	1.425	1.424	1.424
$R_{80}, \text{Å}$	4.342	4.391	4.395	4.393
$R_{20}, \text{Å}$	1.998	1.997	1.995	1.996
$I(C_{80}), \text{eV}$	6.627	6.629	6.623	6.625
$I(C_{20}), \text{eV}$	6.392	6.392	6.392	6.392
$I(C_{20}@C_{80}), \text{eV}$	6.392	6.392	6.392	6.392
$E_g(C_{80})$	1.839	1.839	1.828	1.832
$E_g(C_{20})$	3.536	3.537	3.545	3.542
$E_g(C_{20}@C_{80})$	1.604	1.603	1.587	1.599
$E_1, \text{eV/atom}$	–42.373	–42.357	–42.339	–42.346
$E_a, \text{eV/atom}$	6.167	6.152	6.134	6.143
$\Delta H, \text{kcal/mol} \cdot \text{atom}^{-1}$ $C_{80} + C_{20}(D_{3d}) \rightarrow C_{100}$	29.049	29.394	29.808	29.647

пирически подобранные параметры. Энергия взаимодействия оболочек определялась суммированием по всем атомам одной оболочки парных потенциалов взаимодействия  $U_i$  между каждым атомом этой оболочки и всеми атомами другой оболочки.

Минимизацией энергии по координатам всех атомов определено основное состояние наночастицы  $C_{100}$ . Оно описывается симметрией  $C_5$  ( $I_h@I_h$ ). Энтальпия  $C_{100}$  равна  $29.04 \text{ kcal/mol} \cdot \text{atom}^{-1}$ . При этом фуллерен  $C_{20}$  в поле удерживающего потенциала в результате изомеризации с изменением ориентации относительно внешней оболочки (оси пятого порядка  $C_{20}$  и внешней оболочки теперь совпадали) восстановил высокую симметрию от  $D_{3d}$  до  $I_h$ . На рис. 2, а показаны ориентация  $C_{20}$  внутри  $C_{80}$  и электронный спектр наночастицы, а также демонстрируется наложение спектров оболочек с образованием энергетической щели  $E_g$  в спектре наночастицы, меньшей по сравнению с  $E_g$  для фуллеренов в свободном состоянии. В табл. 2 для наночастицы приведены некоторые метрические и энергетические характеристики соединения, в том числе радиусы сфер оболочек  $R$  и энтальпия  $\Delta H$  реакции  $C_{20}(D_{3d}) + C_{80}(I_h) \rightarrow C_{100}$ . Остальные обозначения такие же, как в табл. 1.

Рассчитана поверхность полной энергии  $E_{tot}$  наночастицы при поворотах  $C_{20}(I_h)$  внутри  $C_{80}(I_h)$ . Исходная геометрия наночастицы соответствовала основному состоянию (глобальному минимуму энергии). Вращение  $C_{20}$  осуществлялось последовательными поворотами оси пятого порядка  $C_{20}$  на угол  $\varphi_z$  вокруг оси  $Z$  и на  $\varphi_y$  вокруг  $Y$  (рис. 2, а). Расчет поверхности  $E_{tot}$

осуществлялся минимизацией энергии наночастицы по трем параметрам: длине связи икосаэдрального  $C_{20}$  и двум длинам связи внешнего фуллерена. В процессе поворотов  $C_{20}$  и оптимизации оболочек двухслойного кластера симметрия изменялась от  $C_5(C_{100})$  до  $D_{5d}$ ,  $T$ ,  $C_2$ ,  $C_{2h}$  и  $C_1$ . При этом энергия обнаружила множество локальных минимумов (рис. 3, а). В работе [31], где исследовалась стабильность соединения  $C_{20}@C_{60}$ , повороты  $C_{20}$  выполнялись при условии сохранения симметрии  $D_{5d}$  системы.

Анализ многоямной поверхности энергии и карты энергетических изолиний (рис. 3, б) показывает периодичность изменения энергии по оси  $Z$  с шагом  $72^\circ$  и по оси  $Y$  с шагом  $180^\circ$ . В табл. 2 приведены значения энергии наночастицы  $E_{tot}$ , геометрические и энергетические характеристики конформаций, соответствующих локальным минимумам (с высокой симметрией), глобальному максимуму и промежуточному значению энергии (особенность этой конформации поясняется далее). Координаты  $(\varphi_y, \varphi_z)$  точек поверхности, отвечающих конформациям, приведены с учетом периодичности по осям.

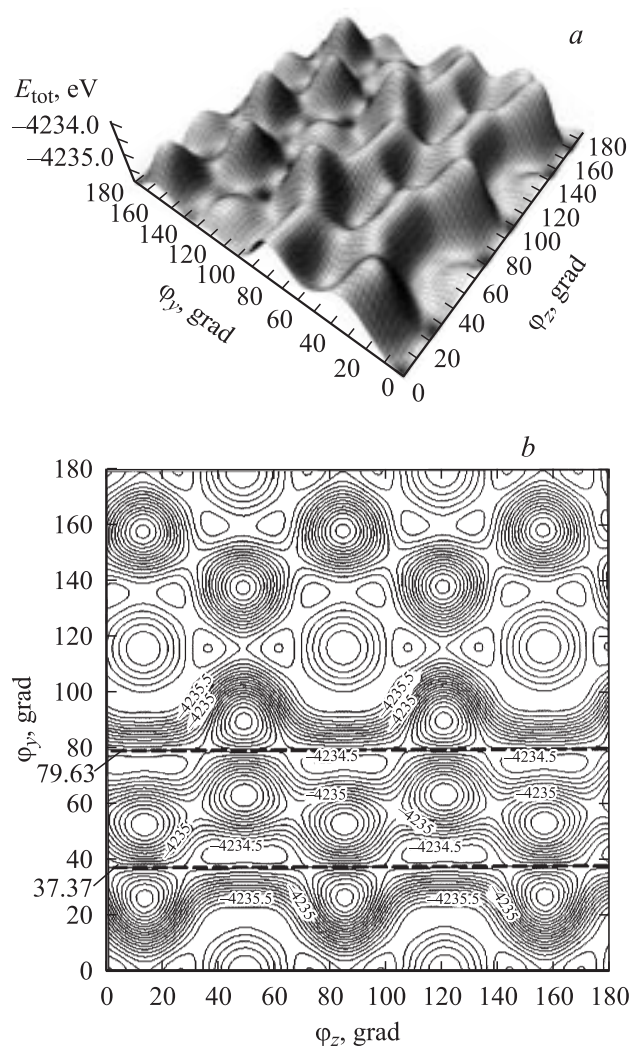
Из анализа полученных результатов следует, что все конформации наночастицы будут вести себя стабильно. Расстояние между оболочками составляет  $2.344 \dots 2.4 \text{ Å}$  ( $C_{100}$ ), что на  $1 \text{ Å}$  меньше межслойного расстояния графита. Химических связей между атомами оболочек нет.

Обнаружены некоторые закономерности в энергетике наночастицы.

Потенциал ионизации одинаков для всех конформаций  $C_{100}$ , так как в спектрах двухслойных кластеров последний заполненный уровень определяется соответствующим четырехкратно вырожденным уровнем  $C_{20}$ , значение которого не меняется. У всех конформаций наночастиц энергетическая щель уже, чем у образующих их фуллеренов. Этот эффект объясняется наложением спектров внутренней оболочки и внешней, что демонстрирует рис. 2.

## 5. Наногироскоп $C_{20}$ в соединении $C_{20}@C_{80}$

В результате сканирования поверхности полной энергии наночастицы было обнаружено, что на поверхности существуют „особые“ изолинии, расположенные между грядой локальных максимумов и минимумов, которые могут быть реализованы вращением  $C_{20}$  около оси  $Z$



**Рис. 3.** Поверхность полной энергии наночастицы  $C_{20}@C_{80}$  при последовательных поворотах вокруг оси  $Z$  и  $Y$ : общий вид (а); карта изолиний поверхности полной энергии (вид сверху) (б).

при фиксированном угле  $\varphi_y$ . Ось  $Z$  совпадает с осью второго порядка  $C_{20}$ . Энергия изолиний и их положение показаны на рис. 3, б. Геометрия и энергетика такой конформации соединения приведены в табл. 2. Энтальпия перехода  $C_{100}(C_5) \rightarrow C_{100}(C_2)$  составляет 59.8 kcal/mol. Если системе  $C_{20}@C_{80}$  подается энергия, превышающая 59.8 kcal/mol, то, возможно, начавшееся в глобальном минимуме относительное вращательное колебание оболочек не завершится переходом в состояние  $C_{100}(C_2)$ , а продолжится вращением  $C_{20}$  вокруг оси  $Z$  (своей оси симметрии второго порядка, рис. 2, б), т.е. появлением гироскопа. Тогда подача энергии частице возможна в ряде процессов, в том числе при ориентационном плавлении [9], при квазиупругом и неупругом столкновении фуллеренов, сопровождающемся передачей 1.5...21.5 eV энергии фуллеренам, с увеличением их температуры и потенциальной энергии на 5...10 eV [32]. Если оценить энергию вращения, можно вычислить частоту наногироскопа

$$\frac{kT}{2} = \frac{J\omega^2}{2}, \quad (7)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $J$  — момент инерции,  $T$  — температура,  $\omega$  — угловая скорость вращения. Для  $C_{20}$   $J = 8.332 \cdot 10^{-38} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ . Например, если превышение указанной энтальпии будет соответствовать увеличению температуры всего на 0.01 К (при квазиупругом центральном столкновении фуллеренов [32]), то  $\omega = 4.07 \cdot 10^9 \text{ rad/s}$  ( $6.48 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Молекулярный вес наногироскопа равен 240. Для сравнения при  $T = 300 \text{ K}$  для молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты с молекулярным весом  $1.2 \cdot 10^8$ , содержащей  $1.2 \cdot 10^4$  витков, с радиусом витка  $6.7 \text{ \AA}$  частота  $\omega = 3.8 \cdot 10^8 \text{ rad/s}$  [33].

## 6. Заключение

Проведенная оптимизация геометрии нейтрального  $C_{20}$  обнаружила, что основное состояние определяется геометрией  $D_{3d}$ . При этом, если в свободном состоянии икосаэдральный фуллерен  $C_{20}$  теряет высокую симметрию остова, то в поле  $C_{80}$  происходит изометризация, восстанавливающая клетку пентагонального додекаэдра.

Изучение модели  $C_{20}@C_{80}$  позволяет заключить, что наночастица сохраняет стабильность во всех точках поверхности полной энергии; предполагать наличие ориентационного плавления частицы с переходом в соседние глобальные и локальные минимумы в результате относительного вращательного колебания оболочек [9]; прогнозировать при подаче определенного количества энергии возникновение наногироскопа  $C_{20}$  внутри  $C_{80}$ . Также можно предположить, что подобное вращение внутренней оболочки будет справедливым и для целого ряда наночастиц. Если явление подтвердится экспериментально, то наномеханика углеродных кластеров получит новое направление развития.

## Список литературы

- [1] S. Iijima. *J. Cryst. Growth* **50**, 675 (1980).
- [2] S. Iijima. *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
- [3] D. Ugarte. *Chem. Phys. Lett.* **198**, 6, 596 (1992).
- [4] V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Y.V. Butenko, I.Y. Mal'kov, V.M. Titov. *Chem Phys. Lett.* **222**, 343 (1994).
- [5] S. Tomita, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. *Chem. Phys. Lett.* **114**, 7477 (2001).
- [6] D. Ugarte. *Nature (London)* **359**, 707 (1992).
- [7] F. Banhart, T. Fuller, P. Redlich, P.M. Ajayan. *Chem. Phys. Lett.* **269**, 349 (1997).
- [8] M. Porto, M. Urbakh, J. Klafter. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 26(1), 6058 (2000).
- [9] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. *ФТТ* **44**, 1, 180 (2002).
- [10] W.A. de Heer, D. Ugarte. *Chem. Phys. Lett.* **207**, 480 (1993).
- [11] S. Tomita, S. Hayashi, Y. Tsukuda, M. Fujii. *ФТТ* **44**, 3, 433 (2002).
- [12] A. Maiti, C.J. Brabec, J. Bernholc. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 20, 3023 (1993).
- [13] Jian Ping Lu, W. Yang. *Phys. Rev. B* **49**, 16, 11 421 (1994-II).
- [14] Y.-L. Lin, F. Nori. *Phys. Rev. B* **49**, 7, 5020 (1994-I).
- [15] M.I. Heggie, M. Terrones, B.R. Eggen, G. Jungnickel, R. Jones, C.D. Latham, P.R. Briddon, H. Terrones. *Phys. Rev. B* **57**, 21, 13 339 (1998-I).
- [16] D. Toma'nek, W. Zhong, E. Krastev. *Rev. B* **48**, 20, 15 461 (1993-II).
- [17] Q. Ru, M. Okamoto, Y. Kondo, K. Takayanagi. *Chem. Phys. Lett.* **259**, 425 (1996).
- [18] L. Goodwin. *J. Phys.: Condens. Matter.* **3**, 3869 (1991).
- [19] Н.В. Хохлаков, С.С. Савинский. *ФТТ* **36**, 12, 3524 (1994).
- [20] Н.В. Хохлаков, С.С. Савинский, Дж.М. Молина. *Письма в ЖЭТФ* **62**, 7, 595 (1995).
- [21] О.Е. Глухова, А.И. Жбанов. *ФТТ* **45**, 1, 180 (2003).
- [22] K. Tanaka, H. Ago, T. Yamabe, K. Okahara, M. Okada. *Int. J. Quant. Chem.* **63**, 637 (1997).
- [23] S. Okada, Y. Miyamoto, M. Saito. *Phys. Rev. B* **64**, 245 405 (2001).
- [24] Z. Wang, P. Day, R. Pachter. *Chem. Phys. Lett.* **248**, 121 (1996).
- [25] M. Sawtarie, M. Menon, K.R. Subbaswamy. *Phys. Rev. B* **49**, 11, 7739 (1994).
- [26] G. Galli, F. Gygi, J.-C. Golaz. *Phys. Rev. B* **57**, 3, 1860 (1998).
- [27] M. Saito, Y. Miyamoto. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 035 503 (2001).
- [28] А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич. *ФТТ* **44**, 3, 565 (2002).
- [29] K. Nakaо, N. Kurita, M. Fujita. *Phys. Rev. B* **49**, 16, 11 415 (1994).
- [30] D. Qian, W.K. Liu, R.S. Ruoff. *J. Phys. Chem. B* **105**, 10 753 (2001).
- [31] И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков, М.И. Скворцова. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* **3**, 436 (1999).
- [32] Y. Xia, Y. Xing, C. Tan, L. Mei. *Phys. Rev. B* **53**, 13 871 (1996).
- [33] Ч. Киттель, У. Найт, М. Рудерман. *Механика. Наука, М.* (1978).