



MSC 65Z05

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПОВЕДЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} ВНУТРИ ОБОЛОЧКИ C_{540}** **О.Е. Глухова, И.Н. Салий, А.С. Колесникова,
М.М. Слепченков, В.В. Шунаев**Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского,
ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012, Россия,
e-mail: graphene@yandex.ru, sin@sgu.ru

Аннотация. В работе представлены результаты теоретического исследования двухоболочечного фуллерена $C_{60} @ C_{540}$. С целью выявления закономерностей движения внутреннего фуллерена в поле удерживающего потенциала внешней оболочки. Рассчитан многоямный потенциал взаимодействия фуллеренов C_{60} и C_{540} . На основе данных о топологии структуры двухоболочечного фуллерена и анализа рельефа энергетической поверхности взаимодействия фуллеренов прогнозируются возможные варианты туннелирования фуллерена C_{60} между потенциальными ямами. Составленный прогноз подтвержден данными численного эксперимента движения фуллерена C_{60} в поле молекулы C_{540} .

Ключевые слова: двухоболочечный фуллерен, многоямный потенциал, потенциальные ямы, топология, энергетическая поверхность, туннелирование.

1. Введение. С появлением углеродных наноструктур начался новый этап развития современного материаловедения. Обладая миниатюрными размерами и широким спектром уникальных свойств, углеродные нанообъекты являются перспективным материалом, находящим применение в различных технологических отраслях. Широко известны такие наноструктурированные материалы, как углеродные нанотрубки, графен и его производные, фуллереновые нанокластеры. На основе последних был создан новый класс наноструктур, получивший название «углеродные онионы» [1]. Эти структуры представляют собой сферические наночастицы, состоящие из вложенных друг в друга концентрических графитовых слоев. Подобные материалы можно успешно синтезировать с помощью таких технологий, как электронное облучение [2], конденсация из углеродных паров [3] и вакуумный отжиг наноалмаза [4]. Основным структурным компонентом углеродных онионов являются фуллерены Голдберга первого типа икосаэдрической группы симметрии благодаря их высокой стабильности [5]. Наиболее распространенной конфигурацией углеродных онионов является двухоболочечная фуллереновая структура по причине её легкого синтеза. На основе двухоболочечных фуллеренов создан целый ряд устройств нового поколения. В частности, на базе наночастицы $C_{60} @ C_{450}$ предложены модели нанoeлементов памяти и наногирроскопа [6]. Сформулированы условия, при которых гибридное соединение $C_{60} @ C_{240}$ можно рассматривать в качестве плазмонного резонатора, что открывает новые перспективы для исследований в области нанофотоники [7]. Анализ электронной структуры и статической дипольной поляризуемости углеродного ониона $C_{60} @ C_{240}$ показал, что внешний фуллерен C_{240} практически полностью защищает внутренний фуллерен C_{60} от действия статического электрического поля [8]. Следовательно, двухоболочечный фуллерен $C_{60} @ C_{240}$ можно использовать в качестве экранированной камеры.



Несмотря на большое количество работ в области исследования многооболочечных фуллеренов, во многих из них внимание уделяется только вопросам топологии объектов. В то же время, очень мало работ посвящено изучению закономерностей поведения молекул внутри фуллеренов, хотя с движением внутреннего объекта в потенциальном поле внешнего фуллерена связан ряд уникальных эффектов. Одним из таких эффектов является быстрое устойчивое вращение фуллерена C_{20} в полости фуллерена C_{80} [9]. Другой эффект заключается в существовании гироскопа, представляющего собой быстровращающуюся молекулу C_2SC_2 внутри C_{84} [10].

Целью настоящей работы является выявление закономерностей движения малого фуллерена C_{60} в нанопространстве большого икосаэдрического внешнего фуллерена C_{540} и определение пространственной конфигурации многоямного потенциала взаимодействия этих объектов.

2. Метод исследования. Компьютерное моделирование поведения внутреннего фуллерена в углеродных нанокластерах с икосаэдрической внешней оболочкой осуществлялось молекулярной динамикой с использованием метода на основе потенциала Бреннера для расчета полной энергии. В основе используемого метода молекулярной динамики лежит решение уравнения движения Ньютона. Ускорения атомов находятся путем вычисления силы, действующей на каждый атом системы. В результате интегрирования уравнений движения вычисляется траектория, которая характеризует зависимость координат, скоростей и ускорений атомов от времени. Зная координаты и скорости каждого атома, можно прогнозировать состояние системы в любой момент времени.

На этапе релаксации системы необходимо использование термостата. Использовался термостат, масштабирующий скорость [15]. Масштабирование проводится на каждом шаге интегрирования. В работе использовались следующие параметры: время шага — 1 фс, смещение атома — 0.00001 нм, максимальная сила — 50 мэВ/нм, корень квадратный из производной — 0.5 мэВ/нм, разница энергий — 0.0005 эВ.

В рамках данного подхода полная энергия системы представляется суммой трех термов [11]:

$$E_{\text{tot}} = E_b + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdW}} . \quad (1)$$

Для удобства описания «сферы действия» каждого потенциала в (1) топологическую сетку в окрестности атома с номером i удобно разбить на три группы атомов, окружающих данный. Первая группа образована атомами, связанными с i -м химическими связями, вторая группа — атомами, образующими химические связи с атомами первой группы, третья — всеми остальными.

Рассмотрим подробнее потенциалы в выражении (1). Терм представляет энергию химически взаимодействующих атомов и описывается потенциалом Бреннера [12]:

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \left(\sum_{j(\neq i)} (V_R(r_{ij}) - B_{ij}V_A(r_{ij})) \right) \quad (2)$$

где $V_R(r_{ij})$ и $V_A(r_{ij})$ — представляют парные потенциалы отталкивания и притяжения между атомами первой группы по отношению к i -му, определяемые химическими типами атомов и расстоянием между ними r_{ij} ; i, j — номера атомов, N_{at} — количество атомов; индекс j пробегает все номера атомов первой группы в окружении i -ого атома. Многочастичный терм B_{ij} корректирует энергию взаимодействия пары атомов $\{i, j\}$, учитывая специфику взаимодействия σ — и π — электронных облаков.



Терм E_{tors} в (1) представляет энергию торсионного взаимодействия на связи между парой $\{i, j\}$, которая определяется величиной угла между двумя гранями, общим ребром которых является эта связь. Таким образом, этот терм рассчитывается с учетом атомов первой и второй групп по отношению к i -му. Энергия торсионного взаимодействия играет большую роль при расчете атомной структуры и механических свойств деформаций неплоских систем, какими становятся, в частности, графеновые нанопластины при деформациях изгиба. Выражение для энергии E_{tors} можно записать как [12]

$$E_{\text{tors}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \left(\sum_{j \neq i} \left(\sum_{k \neq i, j} \left(\sum_{l \neq i, j, k} V_{\text{tors}}(\omega_{ijkl}) \right) \right) \right), \quad (3)$$

где торсионный потенциал $V_{\text{tors}}(\omega_{ijkl})$ обычно представляется как функция линейного угла ω_{ijkl} двугранного, построенного на базе атомов с номерами i, j, k, l с ребром на связи $\{i, j\}$ (k и l — атомы первой группы по отношению к атомам с номерами i и j , соответственно):

$$V_{\text{tors}}(\omega) = t \left[\frac{256}{405} \cos^{10}(\omega/2) - \frac{1}{10} \right]. \quad (4)$$

Здесь t — высота вращательного барьера, которая задается индивидуально для заданного типа структуры (для связи типа углерод-углерод $t = 0.3079$ эВ [12]). Терм E_{vdW} (1) описывает ван-дер-ваальсовое взаимодействие несвязанных атомов:

$$E_{\text{vdW}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \left(\sum_{j \neq i} V_{\text{vdW}}(r_{ij}) \right). \quad (5)$$

Для расчета энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия i -ого атома с атомами третьей группы использовался потенциал Морзе [13]:

$$V_{\text{Morse}}(r_{ij}) = D_e \left[\left(1 - \exp(-\beta(r_{ij} - r_e)) \right)^2 - 1 \right] + E_r \exp(-\beta' r_{ij}), \quad (6)$$

где D_e — равновесная энергия связи для данного типа взаимодействующих атомов, r_e — равновесное расстояние между атомами, E_r — энергия, представляющая межъядерное отталкивание, β и β' — величины, обратные характерным межатомным расстояниям для взаимодействующих атомов (для углеродных структур, подобных графиту, $D_e = 0.0065$ эВ, $E_r = 0.00694$ эВ, $r_e = 0.405$ нм, $\beta = 10^{-1}$, $\beta' = 40^{-1}$ [14]).

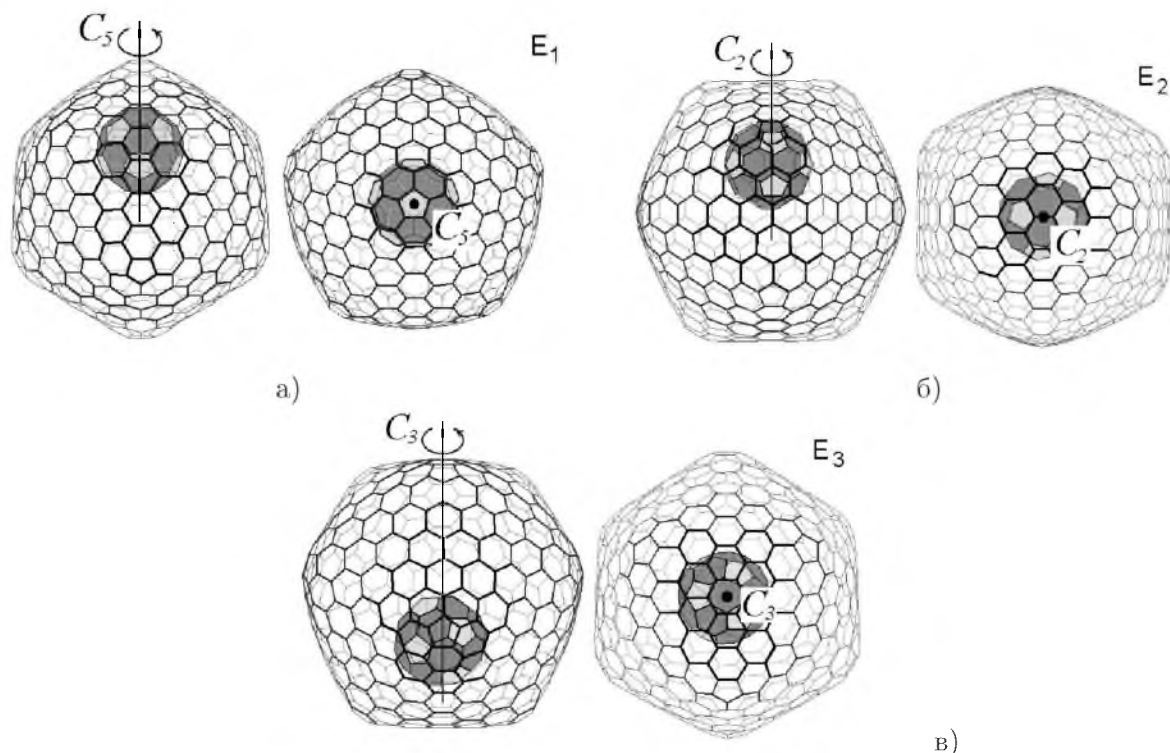
3. Атомная структура наночастицы C_{60} @ C_{540} . Молекула C_{540} , являющаяся внешней оболочкой наночастицы, представляет собой молекулу фуллерена икосаэдрической симметрии I_h . Молекула C_{60} имеет структуру усеченного икосаэдра. Она включает двенадцать пятиугольников и двадцать шестиугольников. Численные значения геометрических и энергетических параметров фуллеренов C_{540} и C_{60} (в равновесном состоянии) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Геометрические и энергетические параметры для фуллереновой наночастицы $C_{60} @ C_{540}$

C_n	E_g , эВ	P_{ion} , эВ	E_b , эВ	ΔH , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \times \text{атом}}$	R , нм	$\frac{\text{Мин.}}{\text{Макс.}}$, нм
$C_{60} (I_h)$	2.03	7.62	7.00	10.03	0.34	$\frac{0.14}{0.149}$
$C_{540}(I_h)$	0.90	6.84	7.17	5.97	1.01	$\frac{0.14}{0.147}$

4. Топология поверхности энергии взаимодействия слоев наночастицы. Три ориентации фуллерена C_{60} в поле удерживающего потенциала оболочки C_{540} , соответствующие энергиям взаимодействия E_1 , E_2 и E_3 между слоями нанокластера $C_{60} @ C_{540}$, представлены на рис. 1. В равновесном состоянии наночастицы $C_{60} @ C_{540}$ фуллерен C_{60} находится вблизи центра одного из 12 правильных пентагонов фуллерена C_{540} (рис. 1а). Для структуры $C_{60} @ C_{540}$ существует 30 потенциальных ям с большей энергией E_2 вблизи середины ребер икосаэдра (рис. 1б), и 20 одинаковых потенциальных ям с еще большей энергией E_3 вблизи центра граней икосаэдра (рис. 1в).

Рис. 1. Расположение C_{60} в поле удерживающего потенциала C_{540} :а) для энергии взаимодействия E_1 между слоями наночастиц,б) для энергии E_2 , в) для энергии E_3 .



Рельеф поверхности энергии взаимодействия между слоями нанокластера $C_{60} @ C_{540}$ показан на рис. 2. Некоторые энергетические и геометрические параметры нанокластера $C_{60} @ C_{540}$ представлены в табл. 2.

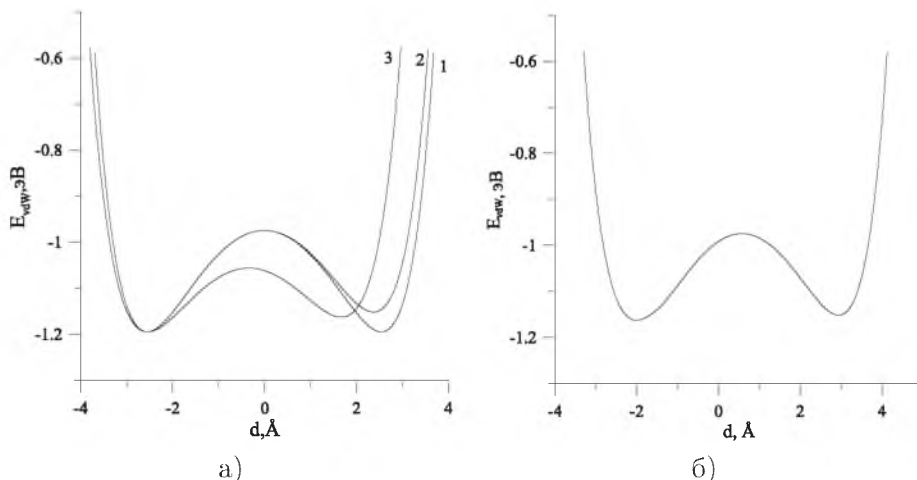


Рис. 2. Рельеф поверхности энергии взаимодействия Ван-дер-Ваальса для слоев наночастицы $C_{60} @ C_{540}$ при различных вариантах туннелирования фуллерена C_{60} : а) 1 — из ямы с энергией E_1 в ту же яму; 2 — из ямы с энергией E_1 в яму с энергией E_2 ; 3 — из ямы с энергией E_1 в яму с энергией E_2 ; б) из ямы с энергией E_2 в яму с энергией E_3 .

Таблица 2

Энергетические и геометрические параметры нанокластера $C_{60} @ C_{540}$

ΔH , ккал/(моль × атом)		6.79
$\Delta H_{reaction}(C_m + C_n \rightarrow C_n @ C_m)$, ккал/моль		-2.00
Вершины икосаэдра	d_1 , нм	0.404
	d_2 , нм	0.425
	E_1 , эВ	-1.972
Центры ребер икосаэдра	d_1 , нм	0.371
	d_2 , нм	0.274
	E_2 , эВ	-1.691
Центры	d_1 , нм	0.367
	d_2 , нм	0.262
	E_3 , эВ	-1.643

Воспользовавшись правилом записи энергии в температурных единицах (1 эВ соответствует 11 604 К), из табл. 2 можно найти значение температуры $T=3261.3$ К, соответствующее переходу из E_2 и E_1 , $E_2 - E_1 = 0.275$ эВ, и температуру $T=3818.4$ К, соответствующую переходу из E_3 в E_1 , $E_3 - E_1 = 0.329$ эВ. Температурный интервал 557.1 К соответствует потенциальному барьеру между минимумами энергий E_2 и E_3 . Известно, что разрушение углеродных наноструктур наступает при достижении температуры свыше 2000 К. Таким образом, можно сделать вывод, что единственный возможный вариант для туннелирования между ямами будет достижим, если фуллерен C_{60} изначально будет находиться в потенциальной яме с энергией E_2 . Тогда при повышении температуры до 558 К и выше C_{60} сможет туннелировать между



позициями с энергиями E_2 и E_3 . Помещение C_{60} изначально в яму с энергией E_2 возможно при определенных условиях синтеза наночастицы C_{60} @ C_{540} .

5. Заключение. Рассмотрена модель двухоболочечного фуллера C_{60} @ C_{540} . Нами определена топология взаимного расположения фуллеренов в наночастице, а также на основании анализа рельефа энергетической поверхности взаимодействия фуллеренов составлен прогноз туннелирования внутреннего объекта между потенциальными ямами и закономерности этого туннелирования. Для проверки прогноза о туннелировании проведен был численный эксперимент движения C_{60} в неле C_{540} .

Литература

1. Krishnamurthy S., Butenko Yu.V., Dhanak V.R., Hunt M.R.C., Siller L. In situ formation of onion-like carbon from the evaporation of ultra-dispersed nanodiamonds // *Carbon*. – 2013. – 52. – P.145–149.
2. Inoue A., Seto T., Otani Y. Onion-like carbon nanoparticles generated by multiple laser irradiations on laser-ablated particles // *Carbon*. – 2012. – 50;3. – P.1116–1122.
3. Chen L., Wang C. Low temperature large scale CVD synthesis of nano onion-like fullerenes // *Advanced Materials Research*. – 2012. – 490–495. – P.3211–3214.
4. Zou Q., Wang M.Z., Li Y.G. Onion-like carbon synthesis by annealing nanodiamond at lower temperature and vacuum // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2010. – 5;5. – P.375–382.
5. Baowan D., Bunkluarb T. Duangkamon baowan and noraphon bunkluarb van der waals interaction for two layers of goldberg type i fullerenes // *American Journal of Applied Mathematics*. – 2012. – 1;1. – P.1–7.
6. Глухова О.Е. Функциональные наноразмерные устройства на основе наночастицы C_{60} @ C_{450} // *Нано- и микросистемная техника*. – 2007. – №3. – С.52–57.
7. McCune M.A., De R., Madjet M.E., Chakraborty H.S., Manson S.T.J. Plasmon-plasmon coupling in nested fullerenes: photoexcitation of interlayer plasmonic cross modes // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2011. – 44;241002. – P.1–5.
8. Zope R.R. Electronic structure and static dipole polarizability of C_{60} @ C_{240} // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2008. – 41;085101. – P.1–4.
9. Глухова О.Е., Жбанов А.И., Резков А.Г. Исследование вращения внутренней оболочки наночастицы C_{20} @ C_{80} // *Физика твердого тела*. – 2005. – 2. – С.376–382.
10. Krause M., Hulman M., Kuzmany H., Dubay O., Kresse G., Vietze K., Seifert G., Wang C., Shinohara H. Fullerene quantum gyroscope // *Phys Rev Lett*. – 2004. – 93;13. – P.137403-1-137403-4.
11. Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // *Phys. Rev. B*. – 1990. – 42. – P.9458–9471.
12. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *J. Chem. Phys.* – 2000. – 112. – P.6472–6476.
13. Wang Y., Tomanek D., Bertsh G.F. Stiffness of a solid composed of C_{60} clusters // *Phys. Rev. B*. – 1991. – 44. – P.6562–6565.
14. Ruoff R.S., Qian D., Liu W.K. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements // *C.R. Physique*. – 2003. – 4. – P.993–1008.
15. Basconi J.E., Shirts M.R. Effects of Temperature Control Algorithms on Transport Properties and Kinetics in Molecular Dynamics Simulations // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013. – 9;7. – P.2887–2899.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-01-31036, 12-02-00807, 13-08-00986) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, XLI очередь мероприятия 1.2.1, технические науки, номер соглашения «14.В37.21.1094», Президентской стипендии 2013–2016 (проект СП-2302.2013.1).



MOLECULAR DYNAMIC MODELING OF FULLERENE C₆₀ BEHAVIOR
INSIDE ICOSAHEDRAL OUTER SHELL OF C₅₄₀

O.E. Glukhova, I.N. Saliy, A.S. Kolesnikova, M.M. Slepchenkov, V.V. Shunaev

Saratov State University,
Astrahanskaya St., 83, Saratov, 410012, Russia,
e-mail: graphene@yandex.ru, sin@sgu.ru

Abstract. Results of theoretical study of the two-shell fullerene C₆₀ @ C₅₄₀ are presented. In order to reveal some regularities of the internal fullerene movement in the keeping potential of the external shell. The multi-well interaction potential between fullerenes C₆₀ and C₅₄₀ has been calculated. Possible variants of the fullerene C₆₀ tunneling between potential wells are predicted that is based on topological data of two-shell fullerene structure and analysis of the interaction energy surface relief of fullerenes. The formulated prediction is confirmed by numerical experiment data of the fullerene C₆₀ movement in field of the molecular C₅₄₀.

Key words: two-shell fullerene, multi-well potential, potential wells, topology, interaction energy surface, tunneling.