

УДК 541.10

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦЫ $C_{60}@C_{450}$
И ОТНОСИТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ ИНКАПСУЛИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЫ C_{60}** **О.Е. Глухова****Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского**Статья поступила 17 ноября 2006 г.*

Изучено равновесное состояние наночастицы $C_{60}@C_{450}$. Выяснено, что соединение стабильно при инкапсулировании тубелена C_{60} . Детально исследовано движение тубелена в поле удерживающего потенциала закрытой нанотрубки C_{450} : поступательное вдоль оси тубуса и вращательное. Прогнозируется существование наногироскопа внутри C_{450} , вращающегося в поле капсулы C_{60} . Рассчитаны его квантованные вращательные состояния. Изучение структуры и энергетики наночастицы проводили методом сильной связи с модифицированными параметрами.

Ключевые слова: инкапсулированный тубелен, наночастица, наногироскоп.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию наностручков (углеродных нанотрубок с инкапсулированными фуллеренами) уделяется в настоящий момент большое внимание: изучаются их оптические свойства [1], энергетика [2, 3] и ориентация фуллеренов в трубке [4], теплопроводность [5] и термодинамические свойства [6]. Уже реально рассматривается возможность конструирования на их основе наноэлементов памяти [7]. Экспериментальные и теоретические исследования доказали возможность относительного вращения оболочек наночастицы $C_n@m$, которое может осуществляться направленной подачей энергии [8, 9]. Например, эмпирически установлено, что в твердой фазе Sc_2C_{84} молекула C_2 , заключенная в фуллерене C_{84} , обладает квантованным вращательным движением [10]. Это демонстрирует рамановский спектр в диапазоне 50—150 cm^{-1} . Будет ли вращаться инкапсулированная молекула, зависит от величины потенциального барьера. Если барьер внутреннего вращения нулевой или, по крайней мере, очень незначителен, то вращение возможно, в том числе, и при достаточно высокой температуре (до 200 K [10]).

Цель работы — изучение стабильности соединения $C_{60}@C_{450}$ и детальное исследование двух типов движения молекулы C_{60} : поступательного вдоль оси нанотрубки и вращательного внутри нее. Необходимость изучения первого типа движения вызвана возможностью конструирования наноэлемента памяти (при наличии для молекулы в капсуле двух потенциальных ям одной глубины). Во втором случае наличие малого "трения" — благоприятный фактор для создания наногироскопа.

МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Метод сильной связи хорошо известен и успешно применяется в изучении многоатомных молекул и кристаллов [9, 11—13]. Предложенная в [13] модификация параметров метода (атомных термов, межатомных матричных элементов гамильтониана) позволяет рассчитывать атомную и электронную структуры углеродных кластеров (фуллеренов, нанотрубок, наноторов,

* E-mail: glukhova@info.squ.ru

Т а б л и ц а 1
Атомные термы углерода и равновесные интегралы перекрытия, эВ

ε_s	ε_p	$V_{ss\sigma}^0$	$V_{sp\sigma}^0$	$V_{pp\sigma}^0$	$V_{pp\pi}^0$
-10,932	-5,991	-4,344	3,969	5,457	-1,938

эндоздральных соединений и др.) при различных локальных изменениях каркаса и в случае относительного движения компонент соединения. Матрица гамильтониана формируется в реальном пространстве, в базисе s - и p -орбиталей внешних электронных слоев атомов углерода. Новая параметризация [13] хорошо зарекомендовала себя в вычислениях таких важных характеристик кластеров как длины связей, энергетическая щель, ионизационный потенциал. Их значения для ряда фуллеренов и нанотрубок подтверждаются экспериментальными данными [9, 13, 16].

Полная энергия кластера E_n задается суммой

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

где E_{rep} — феноменологическая энергия, E_{bond} — энергия заполненных электронных уровней. Минимизацией E_n по характерным линейным параметрам каркаса кластера определяется его геометрия и энергетика, соответствующие 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_{rep} определяется выражением

$$V_{\text{rep}}(r) = V_{\text{rep}}^0 \left(\frac{1,54}{r} \right)^{4,455} \exp \left\{ 4,455 \left[- \left(\frac{r}{2,32} \right)^{22} + \left(\frac{1,54}{2,32} \right)^{22} \right] \right\}, \quad (3)$$

где $V_{\text{rep}}^0 = 10,92$ эВ. Энергия заполненных уровней определяется формулой

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

где ε_n — энергия заполненного состояния с номером n , собственное значение гамильтониана (цифра 2 учитывает спин электрона). Межатомные матричные элементы гамильтониана задаются в виде

$$V_{ij\alpha}(r) = V_{ij\alpha}^0 \left(\frac{1,54}{r} \right)^{2,796} \exp \left\{ 2,796 \left[- \left(\frac{r}{2,32} \right)^{22} + \left(\frac{1,54}{2,32} \right)^{22} \right] \right\}, \quad (5)$$

где r — расстояние между атомами; i, j — орбитальные моменты волновых функций; α — индекс, указывающий тип связи (σ или π). Значения атомных термов $\varepsilon_s, \varepsilon_p$ и равновесных интегралов перекрытия $V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0, V_{pp\sigma}^0, V_{pp\pi}^0$ приведены в табл. 1 [13].

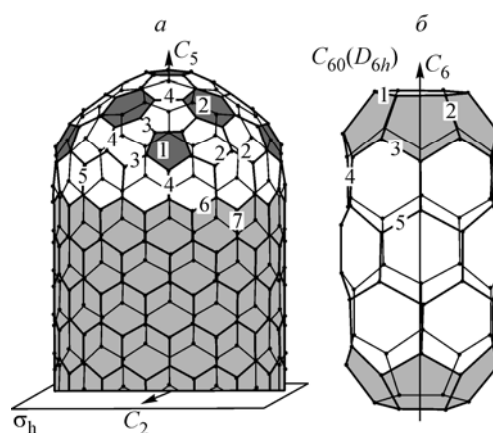
АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ЭНЕРГЕТИКА НАНОЧАСТИЦЫ $C_{60}@C_{450}$

Технология синтеза углеродных наностручков хорошо отработана, и уже проведен ряд экспериментов по изучению герметизации нанотрубок различными фуллеренами. В основном, внимание уделяется открытым нанотрубкам, начиненным фуллеренами [3—6]. Закрытые трубки с одной-двумя "горошинами" исследуются много меньше.

Молекула C_{450} , взятая в качестве капсулы фуллерена, представляет собой закрытую нанотрубку симметрии D_{5h} . Каркас C_{450} образован трубкой (15,0), содержащей 300 атомов, и

Рис. 1. Углеродные кластеры: *a* — нанотрубка C_{450} , *б* — тубелен C_{60}

двумя фуллереновыми шапочками. На рис. 1, *a* — половина нанотрубки: серыми гексагонами "выложен" остов трубки (15,0), белыми и темно-серыми многоугольниками — фуллереновая шапочка (темно-серой заливкой обозначены правильные пяти- и шестиугольники). Показаны оси C_5 и C_2 и горизонтальная плоскость симметрии σ_h . Строение каркаса C_{450} было определено минимизацией его энергии (1). Фуллереновый фрагмент образован шестью правильными пятиугольниками и пятью правильными шестиугольниками (соответствующие длины связей отмечены цифрами 1 и 2). Шапочка насчитывает еще три характерных линейных параметра, включающих длины связей области стыка ее с трубкой (15,0). Они обозначены на рисунке цифрами 3, 4 и 5. Цилиндрический фрагмент молекулы собран из неправильных гексагонов (стороны обозначены 6 и 7) и характеризуется диаметром 11,64 Å. В табл. 2 приведены длины связей и энергетические параметры: потенциал ионизации I , энергетическая щель E_g , энергия на атом E_1 , энергия атомизации E_a , энтальпия молекулы $\Delta H(C_n)$.



Известно, что молекула C_{60} может быть и фуллереном, и тубеленом.

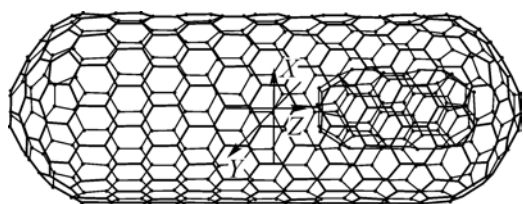
Молекула C_{60} как фуллерен в свободном состоянии обладает симметрией I_h ; диаметр фуллерена равен 6,7 Å. Инкапсулирование фуллерена в нанотрубку C_{450} , построенную на основе zigzag (15,0), эндотермично и ведет к его изомеризации с понижением группы симметрии каркаса с I_h до D_{5d} . Действительно, авторы [3] показали, что энергетически выгодным для фуллерена C_{60} является размещение в трубке (17,0) с расстоянием фуллерен—стенка 3,11 Å. Инкапсулирование в трубки большего диаметра также будет экзотермичным.

Молекула C_{60} как тубелен детально изучена в [13]. Каркас (см. рис. 1, *б*) соответствует группе симметрии D_{6h} и характеризуется пятью длинами связей C—C: стороной правильного шестиугольника на крышке тубелена (1 — 1,421 Å), ребром, смежным двум пятиугольникам (2 — 1,505 Å), и тремя различными сторонами гексагона, не лежащего на крышке кластера (3 — 1,434, 4 — 1,430, 5 — 1,441 Å). В длину каркас имеет 9,451 Å, в поперечнике — 4,916 Å.

Т а б л и ц а 2

Геометрические и энергетические характеристики наночастицы $C_{60}@C_{450}$

Параметр	$C_{450}(D_{5h})$	$C_{60}(D_{6h})$	$C_{60}(D_{6h})@C_{450}$
$r_1, \text{Å}$	1,388	1,421	—
$r_2, \text{Å}$	1,405	1,504	—
$r_3, \text{Å}$	1,386	1,434	—
$r_4, \text{Å}$	1,425	1,430	—
$r_5, \text{Å}$	1,540	1,440	—
$r_6, \text{Å}$	1,405	—	—
$r_7, \text{Å}$	1,420	—	—
$I(C_n), \text{эВ}$	6,482	7,081	6,544
$E_g(C_n)$	0,213	0,701	0,082
$E_1, (C_n), \text{эВ/атом}$	−43,038	−42,867	−43,150
$E_a, (C_n), \text{эВ/атом}$	7,005	6,834	7,114
$\Delta H(C_n), \text{ккал/моль}\cdot\text{атом}^{-1}$	9,775	13,715	7,268

Рис. 2. Наночастица $C_{60}@C_{450}$

В результате инкапсулирования тубелена C_{60} в трубку C_{450} образовалось стабильное соединение $C_{60}@C_{450}$ (рис. 2). Основное состояние наночастицы определено минимизацией энергии C_{60} в потенциальной яме. В нулевом приближении центры масс C_{60} и C_{450} задавались в одной точке, которая была принята за начало координат. Оси пятого порядка капсулы и шестого порядка фуллерена совпадали с осью Z . Перемещением C_{60} в поле удерживающего потенциала вдоль оси Z от середины к шапочке трубки было найдено положение фуллерена с минимумом энергии (область фуллереновой шапочки трубки) и рассчитано атомное строение C_{60} минимизацией его полной энергии E_{60} по координатам всех атомов. E_{60} задавали суммой энергии зонной структуры и феноменологической энергии фуллерена (I) и энергии E_{1-2} межмолекулярного взаимодействия компонент наночастицы. E_{1-2} складывалась, в свою очередь, из энергии, учитывающей межъядерное и межэлектронное взаимодействия атомов фуллерена и трубки, и потенциала U Леннарда-Джонса:

$$E_{1-2} = \sum_{i=1}^{N_{1-2}} (E_{\text{rep}_i} + U_i). \quad (6)$$

Здесь i — счетчик пар атомов, принадлежащих разным оболочкам наночастицы; $N_{1-2} = 27000$ — число пар. E_{rep_i} рассчитывается по формуле (2) с учетом того, что i, j — номера атомов двух разных объектов соединения $C_{60}@C_{450}$. U_i — потенциал взаимодействия Ван-дер-Ваальса [15]

$$U_i = \frac{A}{\sigma^6} \left(\frac{1}{2} y_0^6 \frac{1}{(r_i/\sigma)^{12}} - \frac{1}{(r_i/\sigma)^6} \right), \quad (7)$$

где r_i — расстояние между атомами i -й пары; $\sigma = 1,42 \text{ \AA}$ — длина связи $C-C$, $y_0 = 2,7$ и $A = 24,3 \cdot 10^{-79} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6$ — эмпирически подобранные параметры.

В поле капсулы C_{450} каркас тубелена C_{60} остался неизменным с сохранением группы симметрии D_{6h} . Значения длин связей и энергетических параметров тубелена $C_{60}(D_{6h})$ и соответствующей наночастицы $C_{60}@C_{450}$ приведены в табл. 2.

Установлено [16], что необходимыми условиями возможности существования движений (поступательного или вращательного) молекулы C_{60} внутри нанотрубки являются экзотермичность инкапсулирования C_{60} и слабая (оптимально — нулевая) деформируемость нанотрубки. Также методом сильной связи были рассчитаны соответствующие характеристики $C_{60}@C_{450}$. Выяснилось, что диаметр каркаса нанотрубки остался неизменным $11,64 \text{ \AA}$ при инкапсулировании тубелена C_{60} , а численное значение энтальпии составляет $\Delta H = -3,125 \text{ ккал/моль} \cdot \text{атом}^{-1}$.

На рис. 3 приведена зависимость энергии взаимодействия тубелена C_{60} с полем трубки E_{1-2} , рассчитанная по формуле (6); Z — координата центра масс молекулы C_{60} , движущейся от середины ($Z=0$) нанотрубки C_{450} к ее периферии. Из-за симметрии наносоединения потенциальные ямы глубиной $0,42 \text{ эВ}$ симметрично расположены относительно центра тяжести. Отсюда видно, что на основе таких наночастиц возможно конструирование элемента памяти. Поступательное движение тубелена C_{60} возможно в случае преодоления им небольшого потенциального барьера.

Рассчитана полная энергия тубелена C_{60} при по-

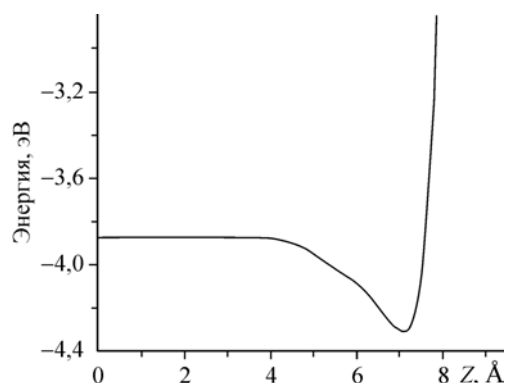
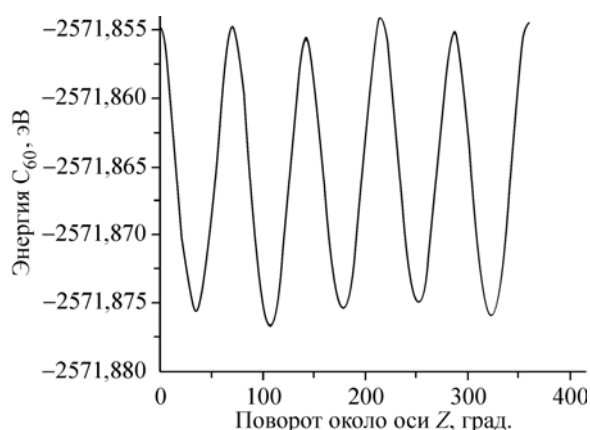


Рис. 3. Изменение энергии взаимодействия тубелена C_{60} с полем капсулы в ходе перемещения от середины к фуллереновому концу тубуса

Рис. 4. Изменение полной энергии тубелена C₆₀ при вращении в поле нанотрубки C₄₅₀ вокруг оси Z

воротах в капсуле C₄₅₀ вокруг оси Z (рис. 4); вращательный барьер — практически нулевой (несколько сотых электронвольта). Поворот около осей X и Y невозможен из-за высокого потенциального барьера. Можно сказать, что ориентация тубелена, характеризующаяся совпадением осей шестого порядка C₆₀ и пятого порядка C₄₅₀ с осью Z, является устойчивой, и ось C₆ тубелена — главная ось инерции. Тубулярный C₆₀ может свободно вращаться около оси Z и быть наногироскопом.



КВАНТОВЫЙ НАНОГИРОСКОП C₆₀ В ПОЛЕ C₄₅₀

Идея создания наногироскопа основывается на следующем. Молекула должна иметь возможность свободно вращаться в поле внешней оболочки (вращательный барьер — нулевой или очень незначителен), но иметь одно фиксированное положение оси вращения. Такую ориентацию оси гироскопа может обеспечить удерживающий внешний потенциал, не оказывающий заметного деформирующего дефекта на молекулу фуллерена и не допускающий при этом сколько-нибудь существенной переориентации оси вращения. Последнее условие реализуется, когда в основном состоянии конфигурация соединения характеризуется совпадением осей симметрии трубки и молекулы (предполагаемого гироскопа). Для такой конфигурации расстояние молекула—стенка должно составлять 3,1÷3,4 Å. Этим требованиям, когда внешней оболочкой выступает нанотрубка C₄₅₀, удовлетворяет, кроме тубелена C₆₀, фуллерен C₃₆ (на базе которого и строится тубелен C₆₀ [13]). Другие миниатюрные кластеры C₂₈ и C₂₀, по-видимому, могут также быть наногироскопами, но в трубках меньшего диаметра. Перечисленным условиям отвечают соединения C₂₀@(8,8) и C₂₈@(8,8) [20, 21]: фуллерены C₂₀ и C₂₈ в трубке (8,8) ориентированы вдоль ее оси, расстояние фуллерен—стенка ~3,1 Å. В трубках меньшего диаметра, как например в (6, 6), C₂₀ образует химическую связь со стенками [21]; в более просторных трубках (10,10), (11,11), (12,12) фуллерены стремятся образовать друг с другом новые комплексы одно-, двух- и трехмерные (спиральные) [20]. Сейчас трубкам, заполненным фуллеренами C₂₀, C₂₈ и C₃₆, уделяется все большее внимание: предсказаны уникальные механические свойства структур типа C₂₀@(10,10) и C₃₆@(9,9) [22], изучаются электронные свойства гипотетических гибридных наноструктур (C₂₀, C₂₈)@BN-трубка [23].

В качестве квантового наногироскопа тубелен C₆₀ изучали по модели симметричного волчка (два из главных моментов инерции волчка совпадают: $I_A = I_B \neq I_C$): $I_X = I_Y = 4,92 \cdot 10^{-44}$, $I_Z = 3,66 \cdot 10^{-44}$ кг·м². Стационарные вращательные состояния характеризуются тремя квантовыми числами: моментом вращения J , его проекцией J_ζ на ось волчка и его проекцией J_z на фиксированную в пространстве ось z . В нашем случае J_ζ и J_z совпадают. Собственные значения J_ζ 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 [24]

$$E_k^J = \frac{\hbar^2}{2I_A} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A} \right) k^2. \quad (8)$$

Вырождение будет наблюдаться при одинаковых по модулю значениях k (что соответствует взаимно противоположным направлениям момента относительно оси волчка): при $k \neq 0$ уровни энергии симметричного волчка будут двукратно вырожденными. Вращательные уровни, рассчитанные для 40 К, представлены в табл. 3. Для сравнения, при том же значении $J = 12$ и 40 К эксперимент дает квантованный набор значений от 11 до 76 см⁻¹ вращающейся молекулы C₂ в поле фуллерена C₈₄ [10] с моментом инерции $1,617 \cdot 10^{-46}$ кг·м².

Вращательные уровни тубелена C_{60} , инкапсулированного в нанотрубку C_{450}

k	0	+1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Частота, см^{-1}	34,87	34,95	35,18	35,57	36,10	36,79	37,64	38,69	39,79	41,10	42,56	44,17	45,94

ВЫВОДЫ

Инкапсулирование тубелена C_{60} экзотермично и приводит к образованию наночастицы $C_{60}@C_{450}$, основному состоянию которой соответствует положение молекулы C_{60} в приконцевых потенциальных ямах — в областях фуллереновых шапочек нанотрубки. На основе наночастицы $C_{60}@C_{450}$ можно конструировать как наноэлемент памяти, так и наногирискоскоп. Вращение внутренней оболочки, по-видимому, является нередким явлением [9, 10], хотя и трудным для экспериментального изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kataura H., Maniwa Y., Fujiwara M. et al. // Appl. Phys. A. – 2002. – 74. – P. 349 – 354.
2. Dubay O., Kresse G. // Phys. Rev. B. – 2004. – 70, N 16. – P. 165424(1–10).
3. Otani M., Okada S., Oshiyama A. // Ibid. – 2003. – 68, N 12. – P. 125424(1–8).
4. Suenaga K., Okazaki T., Hirahara K. et al. // Appl. Phys. A. – 2003. – 76. – P. 445 – 447.
5. Noya E.G., Srivastava D., Chernozatonskii L.A. et al. // Phys. Rev. B. – 2004. – 70, N 11. – P. 115416 (1–5).
6. Girifalco L.A., Hodak M. // Appl. Phys. A. – 2003. – 76, N 19. – P. 487 – 498.
7. Lee C.H., Kang K.T., Park K.S. et al. // Jpn. Appl. Phys. – 2003. – 42, N 8. – P. 5392 – 5394.
8. Porto M., Urbakh M., Klafter J. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – 84, N 26(I). – P. 6058 – 6061.
9. Глухова О.Е., Жбанов А.И., Резков А.Г. // Физика тверд. тела. – 2005. – 47, № 2. – С. 376 – 382.
10. Krause M., Hulman M., Kuzmany H. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – 93, N 13. – P. 137403(1–4).
11. Goodwin L. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – 3. – P. 3869 – 3878.
12. Хохряков Н.В., Савинский С.С., Молина Дж.М. // Письма в ЖЭТФ. – 1995. – 62, № 7. – С. 595 – 598.
13. Глухова О.Е., Жбанов А.И. // Физика тверд. тела. – 2003. – 45, № 1. – С. 180 – 186.
14. Copley J.R.D., Neumann D.A., Cappelletti R.L., Kamitakahara W.A. // Phys. Chem. Solids. – 1992. – 53, N 11. – P. 1353 – 1371.
15. Qian D., Liu W.K., Ruoff R.S. // J. Phys. Chem. B. – 2001. – 105, N 44. – P. 10753 – 10758.
16. Глухова О.Е., Дружинин А.А., Жбанов А.И., Резков А.Г. // Журн. структур. химии. – 2005. – 46, № 3. – С. 514 – 520.
17. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. // Физика тверд. тела. – 2002. – 44, № 1. – С. 180 – 187.
18. Xia Y., Xing Y., Tan C., Mei L. // Phys. Rev. B. – 1996. – 53, N 20. – P. 13871 – 13876.
19. Куттель Ч., Хаум У., Рудерман М. Механика. – М.: Наука, 1978.
20. Zhou L., Pan Z.Y., Wang Y.X. et al. // Nanotechnology. – 2006. – 17. – P. 1891 – 1894.
21. Lu J., Nagase S., Zhang S. et al. // Phys. Rev. B. – 2003. – 68, N 12. – P. 121402(4).
22. Zhang Z.X., Pan Z.Y., Wei Q. et al. // Intern. J. Modern Phys. B. – 2003. – 17, N 26. – P. 4667 – 4674.
23. Ивановская В.В., Еняшин А.Н., Софронов А.А. // Журн. общ. химии. – 2004. – 74, № 5. – С. 778 – 785.
24. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Теоретическая физика. Т. 3. – М.: Наука, 1989.