

7. Chang, C.-H. Spectrum for heavy quarkonia and mixture of the relevant wave functions within the framework of Bethe-Salpeter equation / C.-H. Chang, G.-L. Wang // Science China. Physics, Mechanics, Astronomy. – 2010. – Vol. 53 – № 11. – P. 2005–2018.

Е.А. Дей, А.И. Остапенко

УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Беларусь

ЧИСЛЕННОЕ И ГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭНДОФУЛЛЕРЕНОВ

Одними из самых известных исследуемых объектов нанofизики являются фуллерены. Они представляют собой систему связанных атомов углерода, образующих сферический каркас. Самым распространенным, изученным и стабильным является фуллерен C_{60} , форма которого состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Существуют и другие фуллерены с большим и меньшим количеством атомов. Конформации с числом атомов от 20 до 60 называются низшими фуллеренами, остальные (до 540) – высшими (рисунок 1). Для оценки масштаба изображения на рисунке приведена горизонтальная линия, длина которой соответствует расстоянию 65 \AA .

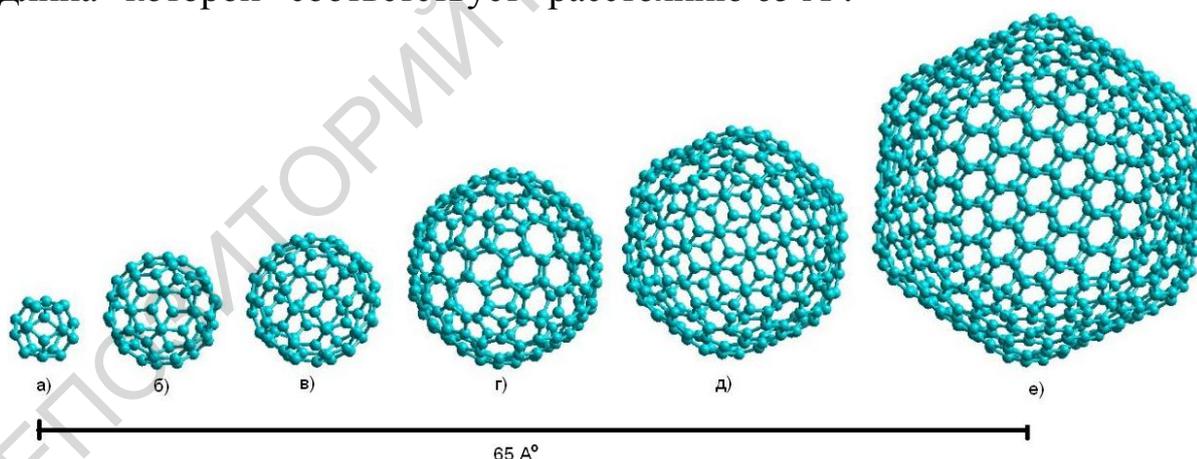


Рисунок 1 – Модели фуллеренов C_{20} (а), C_{60} (б), C_{80} (в), C_{120} (г), C_{240} (д), C_{540} (е)

Наряду с другими, для изучения таких нанообъектов используют методы компьютерного моделирования, разработанные с учетом экспериментальной информации и различных методов численного

решения многочастичного уравнения Шредингера. Одной из самых известных программ, реализующих различные методы моделирования и расчета структуры нанообъектов, является NucleonChem. Для каждого метода в программе имеется набор различных параметризаций, позволяющих варьировать выбор варианта постановки задачи и набора базисных функций в зависимости от цели исследования и возможностей используемой вычислительной техники [1].

В последнее время активно исследуются металлофуллерены – комплексы, состоящие из одного или нескольких атомов металлов и молекулы фуллерена [2]. Подобные соединения можно разделить на два класса по расположению атомов относительно молекулы фуллерена. К первому классу относятся комплексы, в которых атомы находятся с внешней стороны углеродного каркаса фуллерена, – так называемые экзоэдральные комплексы MC_n (рисунок 2а), где M – количество атомов металла, n – количество атомов образующих углеродный каркас фуллерена. Ко второму классу относятся эндоэдральные комплексы $M@C_n$, в которых атомы находятся внутри углеродной сферы (рисунок 2б). К третьему классу относятся фуллерены, атомы которых замещены на один или несколько атомов других элементов, – такие комплексы называются гетерофуллерены MC_{n-M} (рисунок 2в).

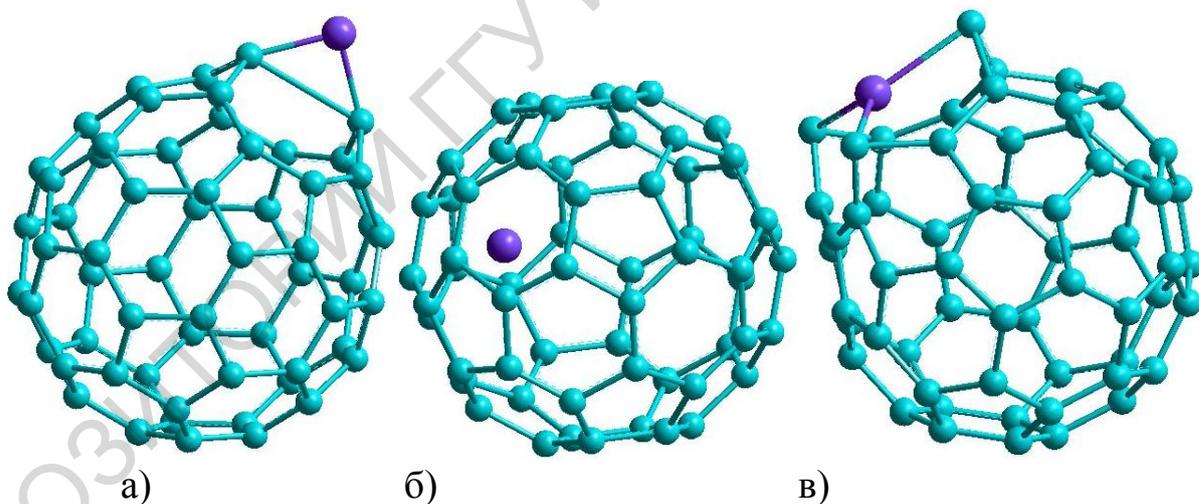


Рисунок 2 – Модели различных конформаций фуллерена C_{60}

При исследовании комплексов прежде всего необходимо определить их геометрию, в частности, способ координации атомов металла около углеродной основы. Проведение экспериментальных исследований таких комплексов затруднено в связи со сложностью их получения в достаточных количествах и трудностью разделения изомеров. Важную роль играет такой параметр как энергия образования.

$$form = E_{MCn} - (E_{Cn} + E_M), \quad (1)$$

где E_{Cn} – полная энергия C_n , E_M – полная энергия внедренного атома M , E_{MCn} – полная энергия металлокомплекса MC_n .

Эта величина характеризует термодинамическую стабильность комплекса в реальной ситуации: чем меньше эта энергия, тем вероятнее образование такого комплекса среди большого числа изомеров.

В работе [3] приводятся результаты численных расчетов методом *ab initio* эндо- и экзоэдральных комплексов фуллерена C_{60} с ионом Li^+ и димером $2Li$. Теория *ab initio* использует приближение Борна-Оппенгеймера, согласно которому ядра атомов, входящих в молекулу, считаются неподвижными при учете движения электронов. Так удается волновую функцию электронов рассматривать независимо от движения ядер. Данное приближение выполняется почти во всех случаях и практически вносит лишь незначительные погрешности в рассчитываемые характеристики молекул [4]. При использовании метода путем оптимизации геометрии в базисе 3-21G были определены координации иона и димера в эндоэдральных и иона в экзоэдральных комплексах фуллерена C_{60} . В эндоэдральном комплексе $Li^+@C_{60}$ ион Li^+ смещается на расстояние 1,204 Å от центра комплекса. В рассматриваемой молекуле наблюдается сильное электростатическое взаимодействие между ионом Li^+ и фуллереном.

В данной работе расчет также проводился с помощью метода *ab initio* в базисе 3-21G. Для всех эндофуллеренов была рассчитана оптимальная геометрия (с минимумом энергии), дипольный момент и энергия образования, а также максимальный радиус смещения внедренного атома от центра углеродного каркаса. Для подтверждения точности использования метода результаты для атома лития сравнивались с [3] (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнение точности результатов, вычисленных методом *ab-initio* в базисе 3-21G, для комплекса $Li^+@C_{60}$.

	Результаты настоящей работы	Результаты [2]
Энергия образования, ккал/моль	-33,804593	-33,8046
Радиус смещения от центра углеродного каркаса, Å	1,20392	1,204

Как видим, результаты вычислений практически совпадают, а погрешность обусловлена задаваемой точностью вычисления в параметрах метода. В обоих случаях показано, что оптимальным является смещение иона лития из центра углеродного каркаса, оно обусловлено электростатическим характером взаимодействия со стенкой фуллерена, на которой сосредоточен отрицательный заряд. Отрицательная энергия образования молекул говорит об их термодинамической стабильности.

В данной работе, с учетом опыта использования метода *ab initio*, рассчитаны параметры эндодральных комплексов фуллеренов C₂₀, C₂₄, C₂₈, C₃₂, C₃₆, C₄₀, C₅₀, C₅₀, C₇₀, C₈₀, C₈₄ с ионом Li⁺ (таблица 2).

Таблица 2 – Физические параметры эндофуллеренов различных конформаций с внедренными в них ионами лития

Комплекс Li ⁺ @C _n	Радиус смещения от центра углеродного каркаса, А°	Дипольный момент, D	Энергия образования, ккал/моль
Li ⁺ @C ₂₀	0	0,076	-13,92804
Li ⁺ @C ₂₄	0	3,099	-13,27626
Li ⁺ @C ₂₆	0	2,589	-19,32197
Li ⁺ @C ₂₈	0	3,721	-23,98339
Li ⁺ @C ₃₀	0	0,832	-26,37158
Li ⁺ @C ₃₂	0	0,233	-17,92321
Li ⁺ @C ₃₆	0,11650	1,759	-6,67976
Li ⁺ @C ₄₀	0,01131	0,025	-16,50351
Li ⁺ @C ₅₀	0,47893	0,133	-32,03953
Li ⁺ @C ₆₀	1,20392	0,556	-33,80459
Li ⁺ @C ₇₀	1,22094	0,980	-38,28558
Li ⁺ @C ₇₆	1,39211	1,492	-2,91622
Li ⁺ @C ₈₀	1,58457	1,586	-33,23701
Li ⁺ @C ₈₄	1,75323	0,828	-25,15939

Оптимальным для фуллеренов с большими внутренними полостями типа C₅₀–C₈₀, является смещение иона лития из центра углеродного каркаса, оно обусловлено электростатическим характером взаимодействия с каркасом фуллерена, на котором

индуцирован отрицательный заряд. Отрицательная энергия образования говорит об их термодинамической стабильности.

На рисунке 3 представлено распределение электростатического потенциала для комплексов $\text{Li}^+@C_{32}$ (а), $\text{Li}^+@C_{40}$ (б), $\text{Li}^+@C_{60}$ (в)

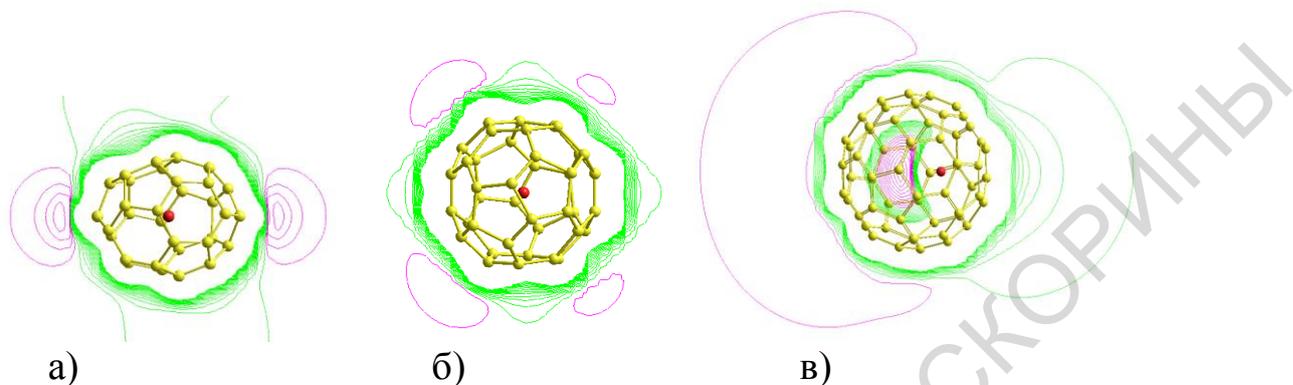


Рисунок 3 – Распределение электростатического потенциала для комплексов с ионами лития $\text{Li}^+@C_{32}$ (а), $\text{Li}^+@C_{40}$ (б), $\text{Li}^+@C_{60}$ (в)

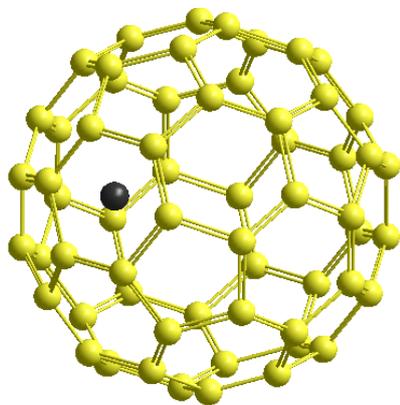
Для изомеров от C_{20} до C_{84} предпочтительнее с точки зрения минимума энергии образования, а следовательно, термодинамической стабильности являются фуллерены – $\text{Li}^+@C_{50}$, $\text{Li}^+@C_{60}$, $\text{Li}^+@C_{70}$, $\text{Li}^+@C_{80}$.

Кроме того, тем же методом были рассчитаны параметры фуллерена C_{60} с атомами Li, K, Na, Zn (таблица 3).

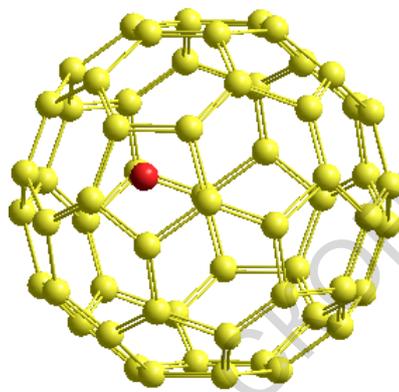
Таблица 3 – Физические параметры эндофуллерена $M@C_{60}$ с внедренными в них атомами лития, натрия, калия и цинка

Комплекс $M@C_{60}$	Дипольный момент, D	Энергия образования, ккал/моль
$\text{Li}^+@C_{60}$	0,556	-33,805
$\text{Li}_2@C_{60}$	1,076	-7,156
$\text{Li}_3@C_{60}$	0,769	0,793
$\text{K}^+@C_{60}$	0,103	-18,045
$\text{K}_2@C_{60}$	3,595	-2,7785
$\text{K}_3@C_{60}$	1,588	-45,235
$\text{Na}^+@C_{60}$	1,167	-7,474
$\text{Na}_2@C_{60}$	3,626	-9,645
$\text{Na}_3@C_{60}$	2,401	-11,071
$\text{Zn}^+@C_{60}$	1,141	-2,019
$\text{Zn}_2@C_{60}$	0,055	-1,514
$\text{Zn}_3@C_{60}$	0,035	2,580

Для конформации фуллерена C_{60} с литием и цинком предпочтительными оказались комплексы с одним атомом внутри углеродного каркаса. На рисунке 4 изображены оптимальные геометрии соответствующих комплексов.



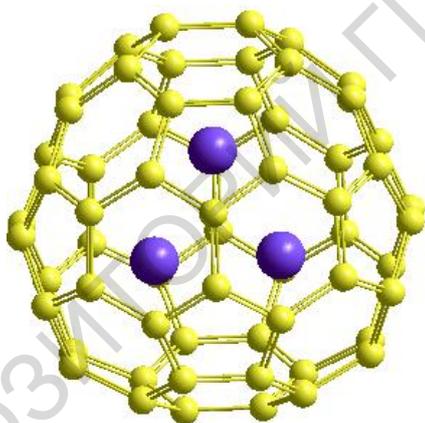
а)



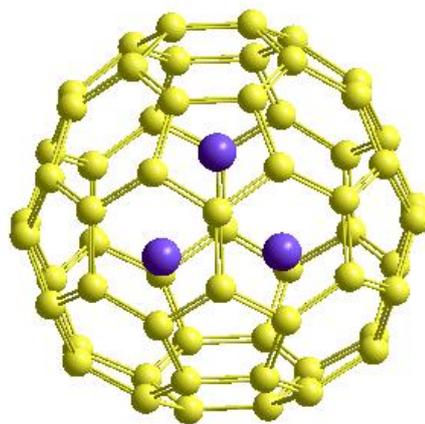
б)

Рисунок 4 – Модели эндофуллеренов C_{60} с цинком (а) и литием (б)

Для конформаций с натрием и калием оптимальным является образование с тремя атомами внутри углеродного каркаса. Взаимодействия между атомами и фуллереном также носят электростатический характер, без образования ковалентных связей между ними (рисунок 5).



а)



б)

Рисунок 5 – Модели эндофуллеренов C_{60} с калием (а) и натрием (б)

С учетом полученного опыта о структуре эндоэдральных комплексов, аналогичным образом можно рассчитывать и другие конформации металлофуллеренов с точностью, достаточной для определения их термодинамической стабильности, а следовательно, и предпочтительности при выделении из ряда изотопов в реальном эксперименте.

Все расчеты в данной работе были выполнены с использованием процессора Intel® Core™ i7-4770K Processor Turbo Core 4x3,9 GHz и оперативной памяти 16Gb.

Литература

1. Дегтяренко, Н.Н. Описание программных пакетов для квантовых расчетов наносистем / Н.Н. Дегтяренко. – М.: МИФИ, 2008. – 180 с.
2. Valerij, Gurin Endofullerenes $M@C_{60}$ with defferent monovalent metals / Valerij Gurin // NANO. – 2008. – № 03. – P. 483.
3. Варганов С.А. Неэмпирические расчеты эндо- и экзоэдральных комплексов фуллерена C_{60} с ионом Li^+ и эндоэдрального камплека C_{60} с димером Li_2 / С.А. Варганов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчиников // ФТТ. – 2000. – Т. 42. – Вып. 2. – С 378–382.
4. Назаров, А.В. Многокомпонентное 3D-проектирование наносистем / А.В. Назаров. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. – С. 392.
5. Елецкий, А.В. Фуллерены и структура углерода / А.В.Елецкий, Б.М. Смирнов // УФН. – 1995. – Т. 165. – № 9. – С. 977–1009.
6. Ибрагимов, И.М. Основы компьютерного моделирования наносистем / И.М. Ибрагимов, А.Н. Ковшов, Ю.Ф. Назаров. – Спб.: Издательство «Лань», 2010. – 384 с.

Т.П. Желонкина, С.А. Лукашевич

**УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Беларусь**

ОБ ОСНОВНЫХ УРАВНЕНИЯХ КЛАССИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ

Как известно, основными уравнениями макроскопической теории поля являются уравнения Максвелла. Система основных уравнений для электромагнитного поля представляет собой математическую формулировку основных постулатов или «аксиом» классической электродинамики, играющих в ней ту же роль, какую в классической механике играют аксиомы Ньютона.