

Углеродные нанокластеры: строение, классификация, размерные эффекты

Лекция 1.

Понятие "углеродные нанокластеры". Классификация углеродных нанокластеров. Признаки стабильности нанокластеров с точки зрения топологии атомного каркаса.

Лекция 2.

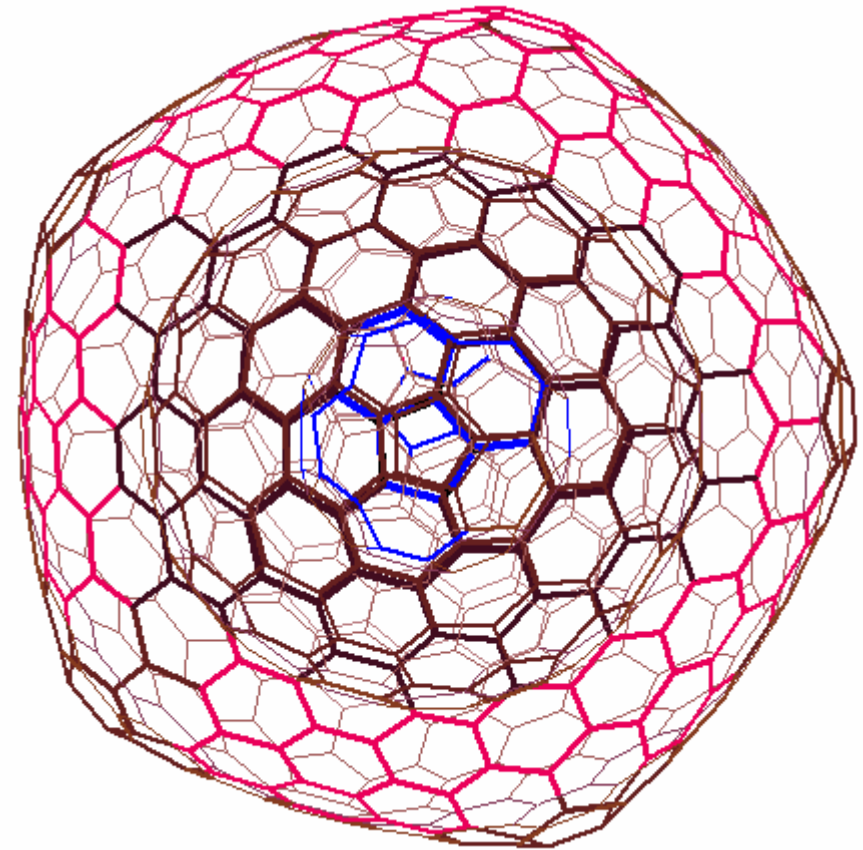
Электронная структура и эмиссионная способность УТН. Механические свойства УТН: деформация растяжения/сжатия, изгиб. Размерные эффекты.

Лекция 3.

Углеродные нанокластеры в электрическом поле. Электростатические свойства. Влияние электрического поля на атомное строение и электронные свойства.

Практическое занятие

Моделирование финитных нанотрубок, фуллеренов, гибридных структур; изучение деформации нанокластеров (моделирование сжатия/растяжения, кручения, изгиба), расчет электронного спектра и вычисление по нему энергетических характеристик кластера; изучения зависимости энергетических параметров и модулей упругости от линейных размеров атомного остова; изучение влияния электрического поля на строение и свойства нанокластеров.

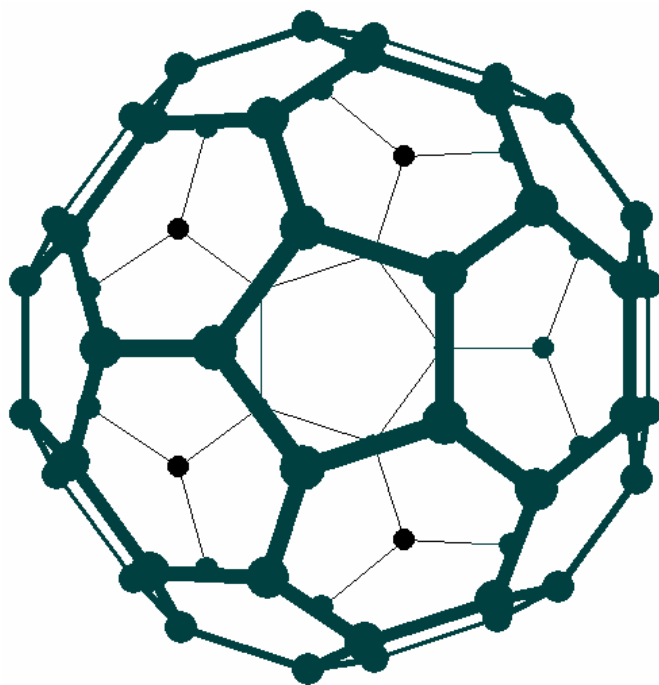


Фуллерены

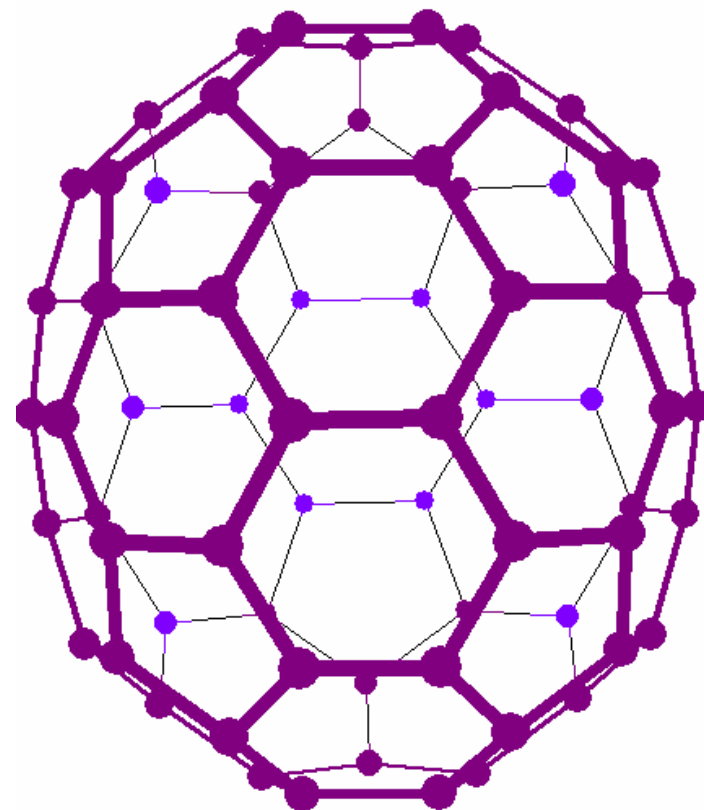
1980-е. Группа американских ученых в составе Р.Смолли, Р.Керна и Г.Крото попыталась изучить углерод методом создания кластерных пучков с помощью лазерного испарения.

4 сентября 1985 г. Впервые удалось зафиксировать C_{60} во времяпролетном масс-спектрометре. Последующая работа позволила обнаружить не только C_{60} , но и C_{70} .

7 декабря 1996 г. Р.Смолли, Р.Керна и Г.Крото получили Нобелевскую премию.



$C_{60} (I_h)$

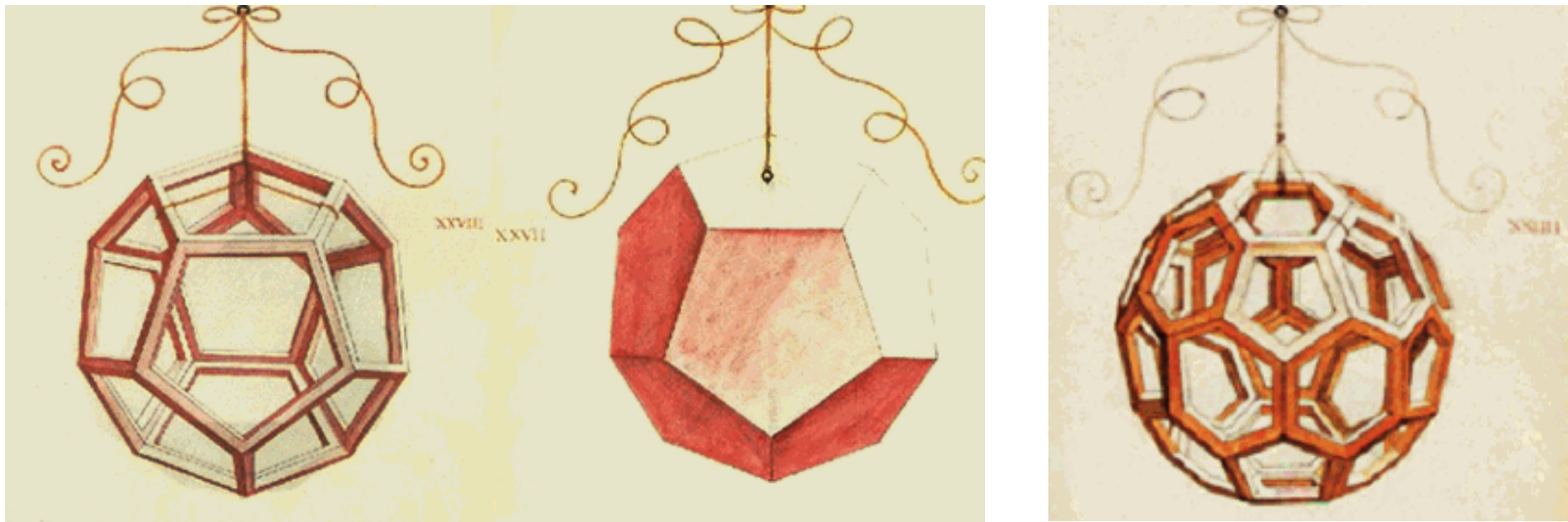


$C_{70} (D_{5h})$

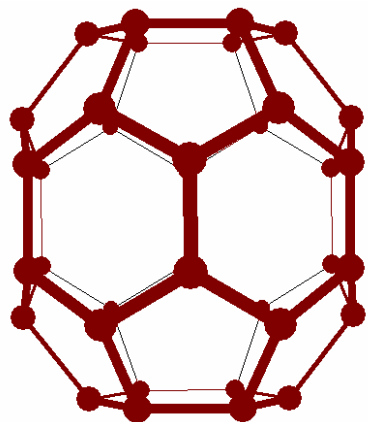
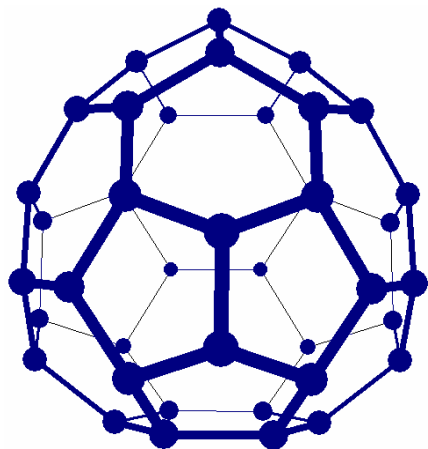
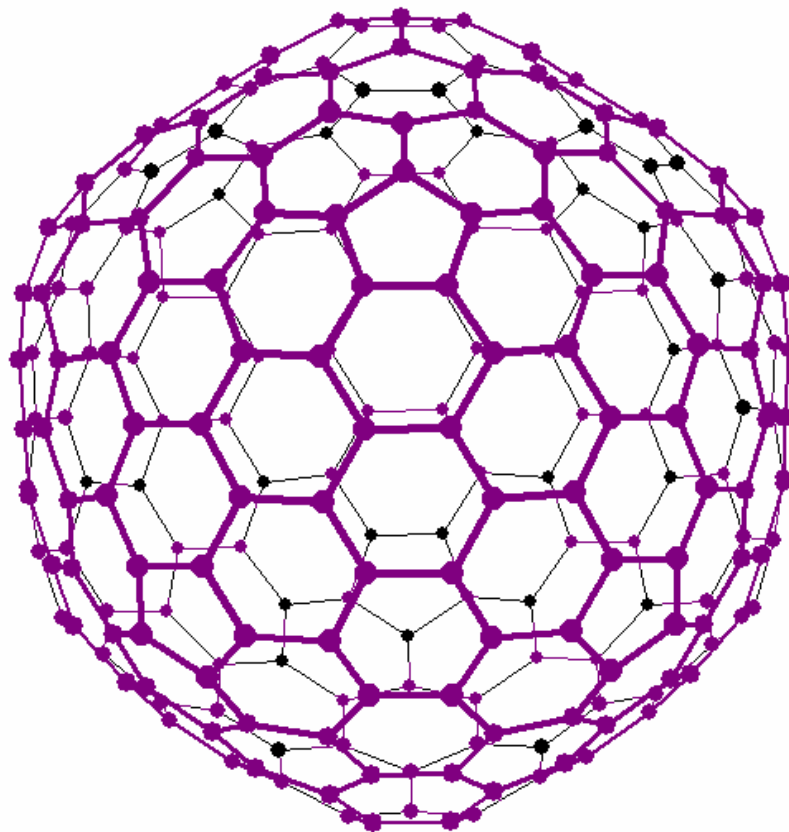
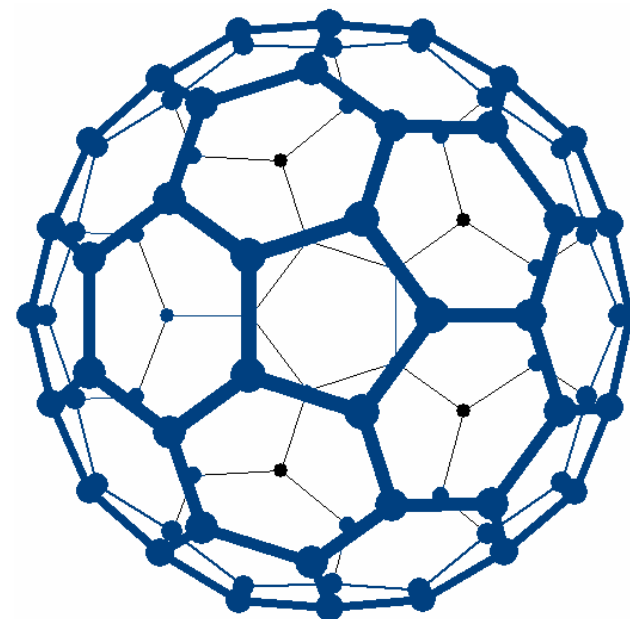
История высокосимметричных структур

1508 год.

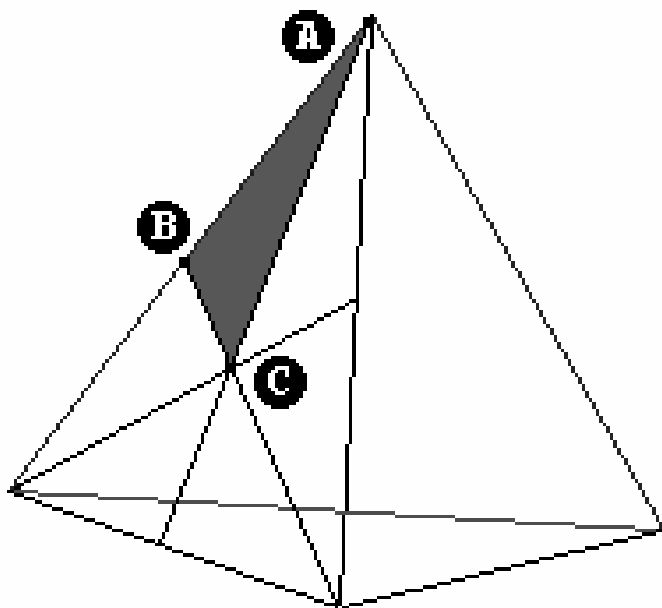
Опубликована книга Луки Пачиоли "Божественная пропорция", в которой были представлены Леонардо Да Винчи высокосимметричных фигур.



Для существования замкнутого многогранника, построенного из n вершин, образующих только пяти- и шестиугольные грани необходимо наличие 12 пятиугольных граней и $n / 2 - 10$ шестиугольных граней (теорема Эйлера, $|n| - |e| + |f| = 2$ (где $|n|$, $|e|$ и $|f|$ соответственно количество вершин, ребер и граней)).

 $C_{36} (D_{6h})$  $C_{40} (T_d)$  $C_{240} (I_h)$  $C_{80} (I_h)$

Тетраэдрические фуллерены



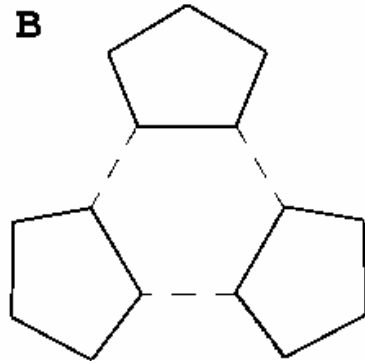
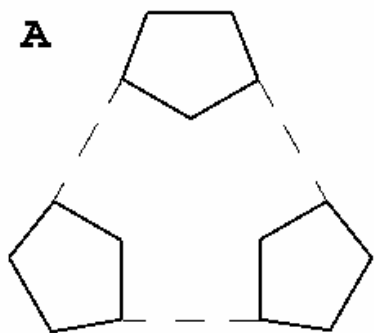
Группа симметрии T_d включает четыре оси третьего порядка, три оси второго порядка, шесть плоскостей симметрии и т.д. – двадцать четыре элемента. К этой группе относятся такие фуллерены, как C_{28} , C_{40} , C_{76} и др.

Базовый многогранник:
тетраэдр для фуллеренов тетраэдрической
группы симметрии.

Для нахождения структурного элемента фуллеренов этой группы симметрии необходимо найти наименьшую часть тетраэдра, которую нужно задать для воссоздания геометрии всего тетраэдра. Такой частью является треугольник ABC.

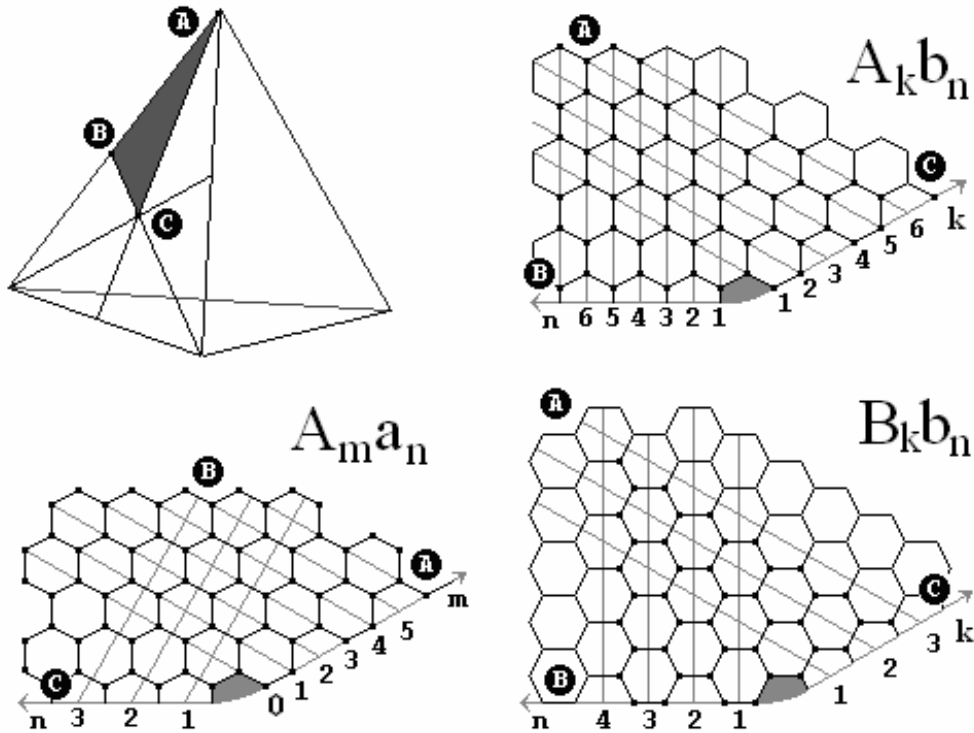
Классификация тетраэдрических фуллеренов

Пентагоны могут располагаться вершинами
внутри этого треугольника ABC
или вершинами наружу (ребрами внутрь).
Это позволяет выделить две группы *тополо-
гических моделей тетраэдрических
фуллеренов: A и B*



Таким образом, введены последовательности A_m и B_m , где m – количество гексагонов между соседними пентагонами

Между соседними пентагонами может располагаться несколько (от нуля до бесконечности) гексагонов (для любых двух смежных пентагонов в силу симметрии число гексагонов должно быть одинаковым). Для конфигурации A это может быть нуль гексагонов (обозначим как конфигурацию A_1), один гексагон (обозначим как конфигурацию A_2) и т.д.; для конфигурации B может быть один гексагон (конфигурация B_1), два гексагона (конфигурация B_2).



Набор пентагонов может располагаться относительно грани базового тетраэдра двумя способами: пентагонами он может быть направлен в сторону вершин грани тетраэдра или в сторону середины ребра той же грани. Обозначим первый способ расположения как a , а второй – как b . Расстояние между соседними наборами на поверхности тетраэдра может быть различным – его мы будем задавать целым положительным индексом n при символе a или b . В итоге получаем символические формулы тетраэдрических фуллеренов $A_m a_n$, $A_k b_n$ и $B_k b_n$.

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 A, середины ребра B и середины грани C базового тетраэдра клетки T_d -фуллерена

Число атомов для фуллеренов типа $A_m a_n$ определяется выражением:

$$N = 4(m^2 + 6mn + 3n^2).$$

К фуллеренам типа $A_m a_n$ относятся молекулы: $C_{40}(A_1 a_1)$, $C_{76}(A_2 a_1)$, $C_{100}(A_1 a_2)$, $C_{120}(A_3 a_1)$ и т.д.

Для фуллеренов, относящихся к типу $A_k b_n$ число атомов определяется по формуле

$$N = 4(2k^2 + 4kn + n^2).$$

Это фуллерены $C_{28}(A_1 b_1)$, $C_{56}(A_1 b_2)$, $C_{68}(A_2 b_1)$, $C_{92}(A_1 b_3)$, $C_{112}(A_2 b_2)$ и т.д.

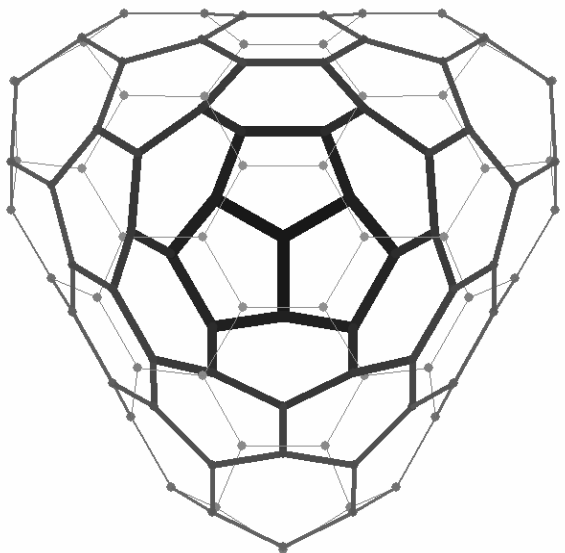
Число атомов фуллеренов конфигурации $B_k b_n$ описываются формулой

$$N = 12(2k^2 + 4kn + n^2).$$

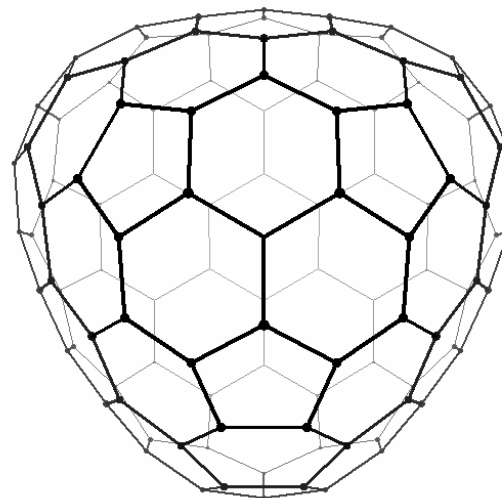
Топологические модели фуллеренов симметрии T_d

m \ n	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

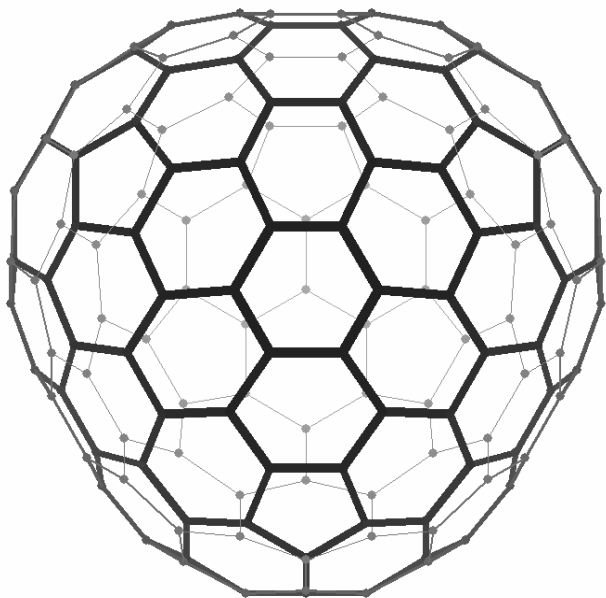
Топологические модели тетраэдрических фуллеренов



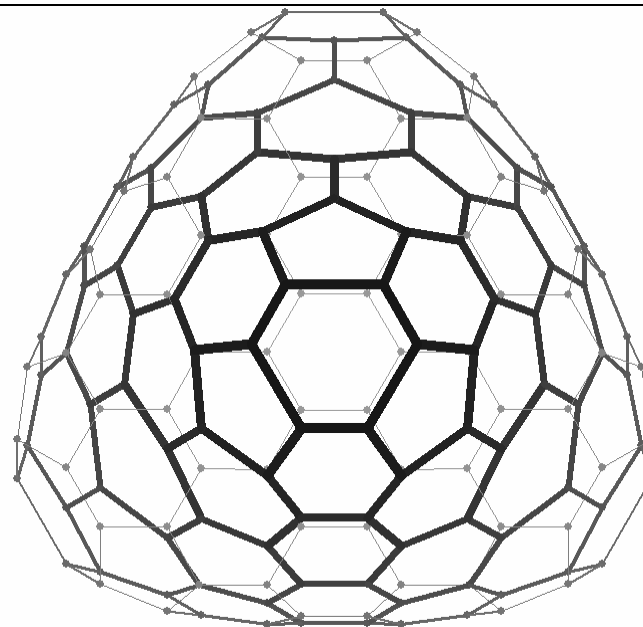
$C_{100} - A_1a_2$



$C_{112} - A_2b_2$



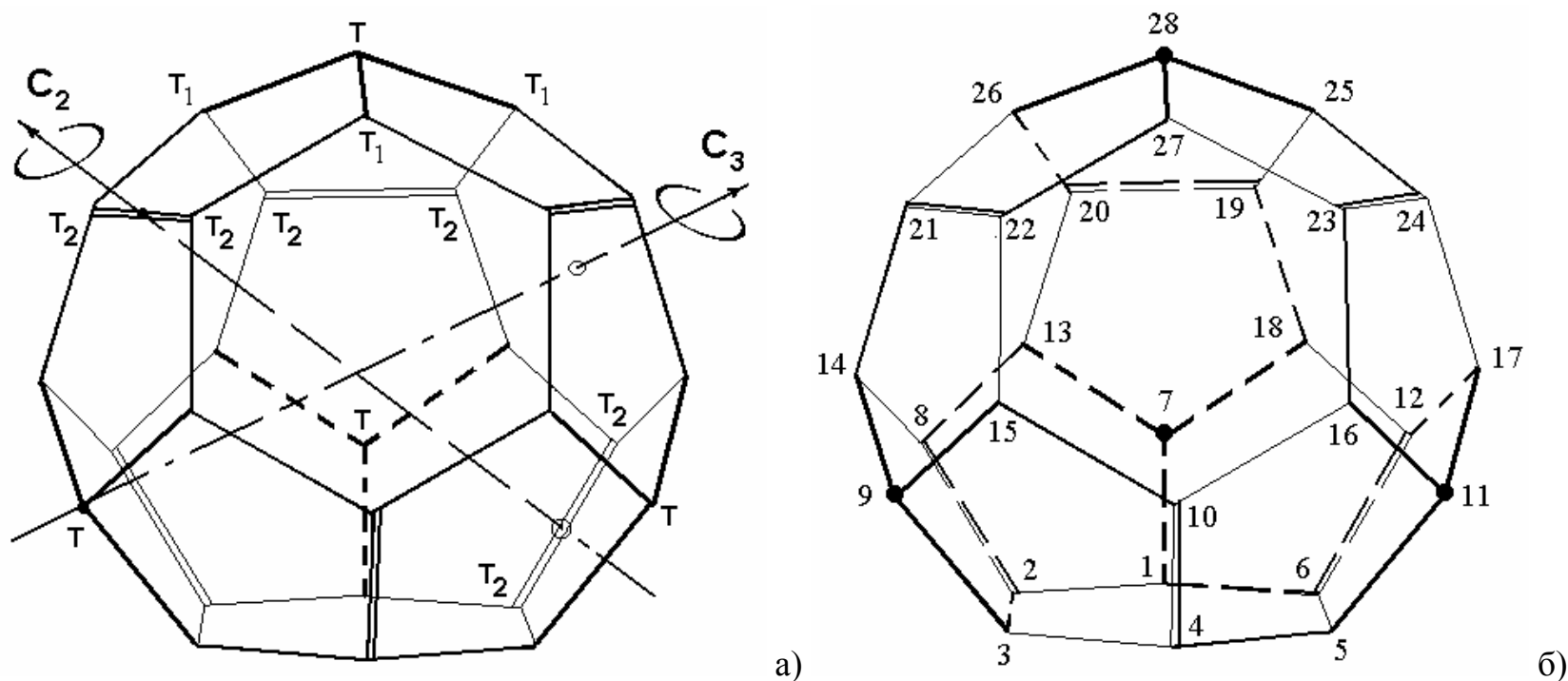
$C_{76} - A_2a_1$



$C_{168} - B_1b_2$

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

Фуллерен C₂₈



Фуллерен C₂₈: а) три атомных базиса T, T₁ и T₂; б) нумерация атомов

Разложение полного 28-мерного приводимого представления Γ_{el}^{π} на неприводимые в π -электронном приближении:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = 3A_1 + 2E + 5F_1 + 2F_2.$$

Нормированные функции π -состояний

Нормированные функции вырожденных π -состояний, соответствующих неприводимому представлению E:
для атомов базиса A_1 –

$$\begin{aligned}\psi_1(A_1) &= \frac{1}{2}(\varphi_7 + \varphi_9 + \varphi_{11} + \varphi_{28}), & \psi_2(A_1) &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_{13} + \varphi_{14} + \varphi_{15} + \varphi_{16} + \varphi_{17} + \varphi_{18} + \varphi_{25} + \varphi_{26} + \varphi_{27}), \\ \psi_3(A_1) &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_6 + \varphi_8 + \varphi_{10} + \varphi_{12} + \varphi_{19} + \varphi_{20} + \varphi_{21} + \varphi_{22} + \varphi_{23} + \varphi_{24}).\end{aligned}$$

Нормированные функции вырожденных π -состояний, соответствующих неприводимому представлению E:
для атомов базиса T_1 –

$$\begin{aligned}\psi_1(E) &= \frac{1}{2\sqrt{6}}(\varphi_1 - 2\varphi_3 + \varphi_5 - 2\varphi_{13} + \varphi_{14} + \varphi_{15} - 2\varphi_{16} + \varphi_{17} + \varphi_{18} - 2\varphi_{25} + \varphi_{26} + \varphi_{27}), \\ \psi_2(E) &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_5 + \varphi_{14} - \varphi_{15} + \varphi_{17} - \varphi_{18} - \varphi_{26} + \varphi_{27});\end{aligned}$$

для атомов базиса T_2 –

$$\begin{aligned}\psi_3(E) &= \frac{1}{2\sqrt{6}}(\varphi_2 + \varphi_4 - 2\varphi_6 + \varphi_8 + \varphi_{10} - 2\varphi_{12} + \varphi_{19} + \varphi_{20} - 2\varphi_{21} - 2\varphi_{22} + \varphi_{23} + \varphi_{24}), \\ \psi_4(E) &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(-\varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_8 + \varphi_{10} + \varphi_{19} + \varphi_{20} - \varphi_{23} - \varphi_{24}).\end{aligned}$$

Нормированные функции вырожденных π -состояний, соответствующих неприводимому представлению F_1 :
для атомов базиса Γ –

$$\psi_1(F_1) = (-\varphi_7 - \varphi_9 + \varphi_{11} + \varphi_{28})/2, \quad \psi_2(F_1) = (-\varphi_7 + \varphi_9 + \varphi_{11} - \varphi_{28})/2, \quad \psi_3(F_1) = (\varphi_7 - \varphi_9 + \varphi_{11} - \varphi_{28})/2,$$

для атомов базиса Γ_1 –

$$\psi_4(F_1) = (-\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_{13} - \varphi_{14} + \varphi_{16} + \varphi_{17} + \varphi_{25} + \varphi_{27})/\sqrt{8},$$

$$\psi_5(F_1) = (\varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_{13} + \varphi_{15} + \varphi_{16} - \varphi_{18} - \varphi_{25} - \varphi_{26})/\sqrt{8},$$

$$\psi_6(F_1) = (\varphi_1 + \varphi_5 - \varphi_{14} - \varphi_{15} + \varphi_{17} + \varphi_{18} - \varphi_{26} - \varphi_{27})/\sqrt{8},$$

$$\psi_7(F_1) = (-\varphi_5 + \varphi_{15} + \varphi_{18} - \varphi_{26})/2, \quad \psi_8(F_1) = (\varphi_1 - \varphi_{14} - \varphi_{17} + \varphi_{27})/2, \quad \psi_9(F_1) = (\varphi_3 - \varphi_{13} - \varphi_{16} + \varphi_{25})/2,$$

для атомов базиса Γ_2 –

$$\psi_{10}(F_1) = (-\varphi_4 - \varphi_6 + \varphi_{10} + \varphi_{12} + \varphi_{19} - \varphi_{20} - \varphi_{21} + \varphi_{22})/\sqrt{8},$$

$$\psi_{11}(F_1) = (\varphi_2 + \varphi_6 - \varphi_8 - \varphi_{12} - \varphi_{21} + \varphi_{22} + \varphi_{23} - \varphi_{24})/\sqrt{8},$$

$$\psi_{12}(F_1) = (\varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_8 - \varphi_{10} + \varphi_{19} - \varphi_{20} - \varphi_{23} + \varphi_{24})/\sqrt{8},$$

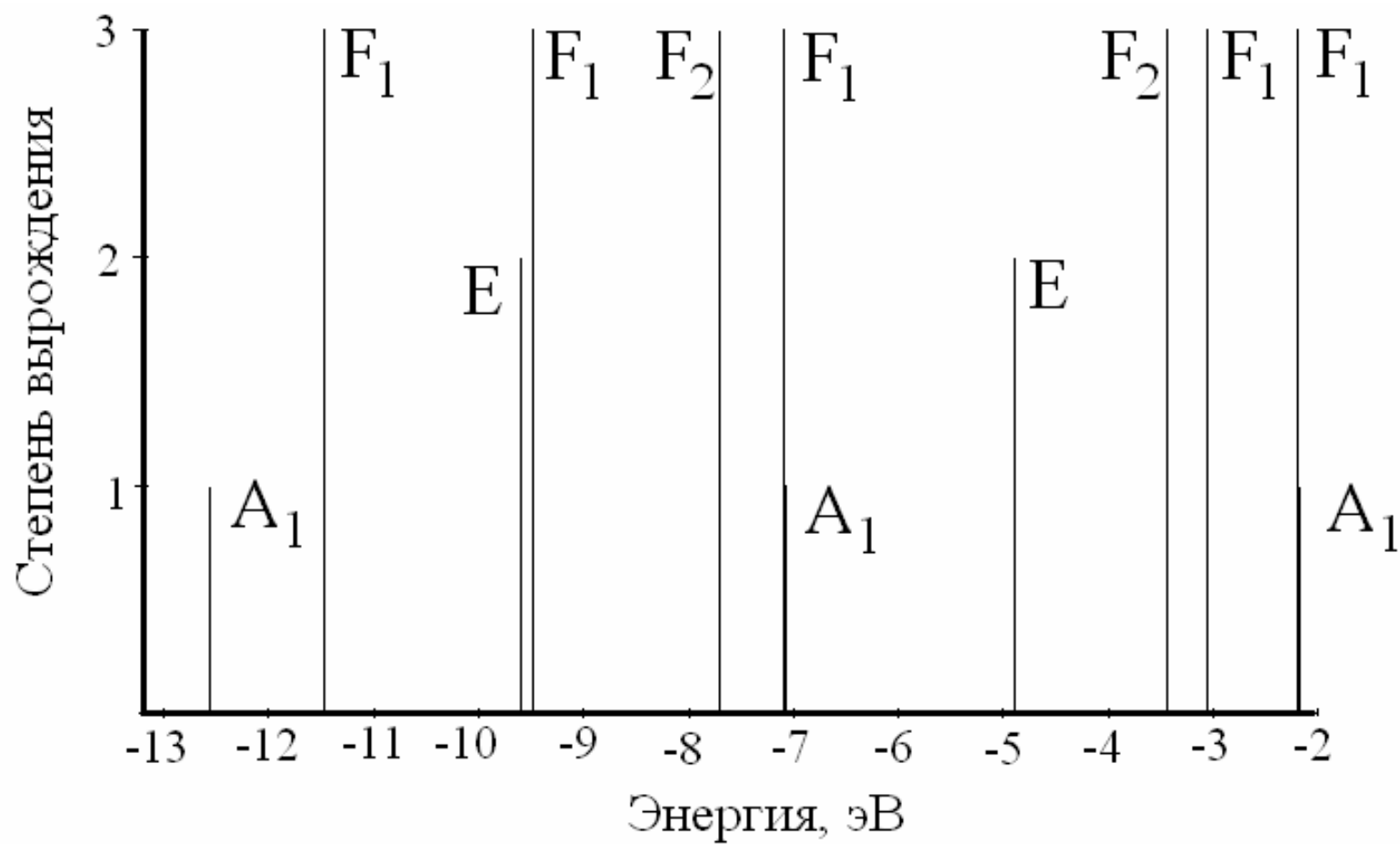
$$\begin{aligned}\psi_{13}(F_1) &= (-\varphi_2 - \varphi_8 + \varphi_{23} + \varphi_{24})/2, \\ \psi_{14}(F_1) &= (\varphi_4 + \varphi_{10} - \varphi_{19} - \varphi_{20})/2, \\ \psi_{15}(F_1) &= (\varphi_6 + \varphi_{12} - \varphi_{21} - \varphi_{22})/2.\end{aligned}$$

Нормированные функции вырожденных π -состояний, соответствующих неприводимому представлению F_2 :
для атомов базиса T_1 –

$$\begin{aligned}\psi_1(F_2) &= (-\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_{13} - \varphi_{14} - \varphi_{16} + \varphi_{17} - \varphi_{25} + \varphi_{27})/\sqrt{8}, \\ \psi_2(F_2) &= (\varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_{13} - \varphi_{15} + \varphi_{16} + \varphi_{18} - \varphi_{25} + \varphi_{26})/\sqrt{8}, \\ \psi_3(F_2) &= (-\varphi_1 + \varphi_5 + \varphi_{14} - \varphi_{15} - \varphi_{17} + \varphi_{18} - \varphi_{26} + \varphi_{27})/\sqrt{8},\end{aligned}$$

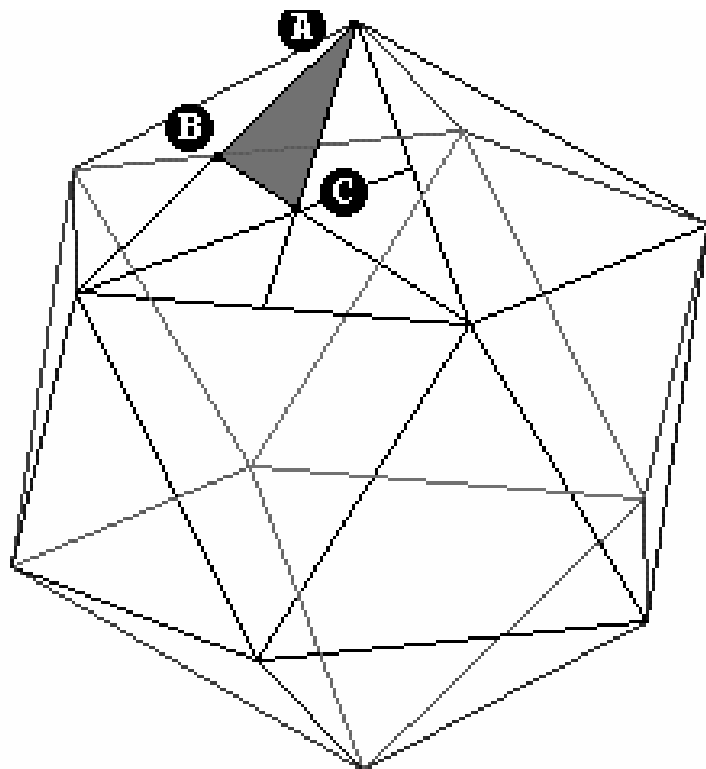
для атомов базиса T_2 –

$$\begin{aligned}\psi_4(F_2) &= (\varphi_2 - \varphi_6 - \varphi_8 + \varphi_{12} + \varphi_{21} - \varphi_{22} + \varphi_{23} - \varphi_{24})/\sqrt{8}, \\ \psi_5(F_2) &= (\varphi_4 - \varphi_6 - \varphi_{10} + \varphi_{12} - \varphi_{19} + \varphi_{20} - \varphi_{21} + \varphi_{22})/\sqrt{8}, \\ \psi_6(F_2) &= (-\varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_8 - \varphi_{10} + \varphi_{19} - \varphi_{20} + \varphi_{23} - \varphi_{24})/\sqrt{8}.\end{aligned}$$



Спектр π -электронной системы фуллерена C_{28}

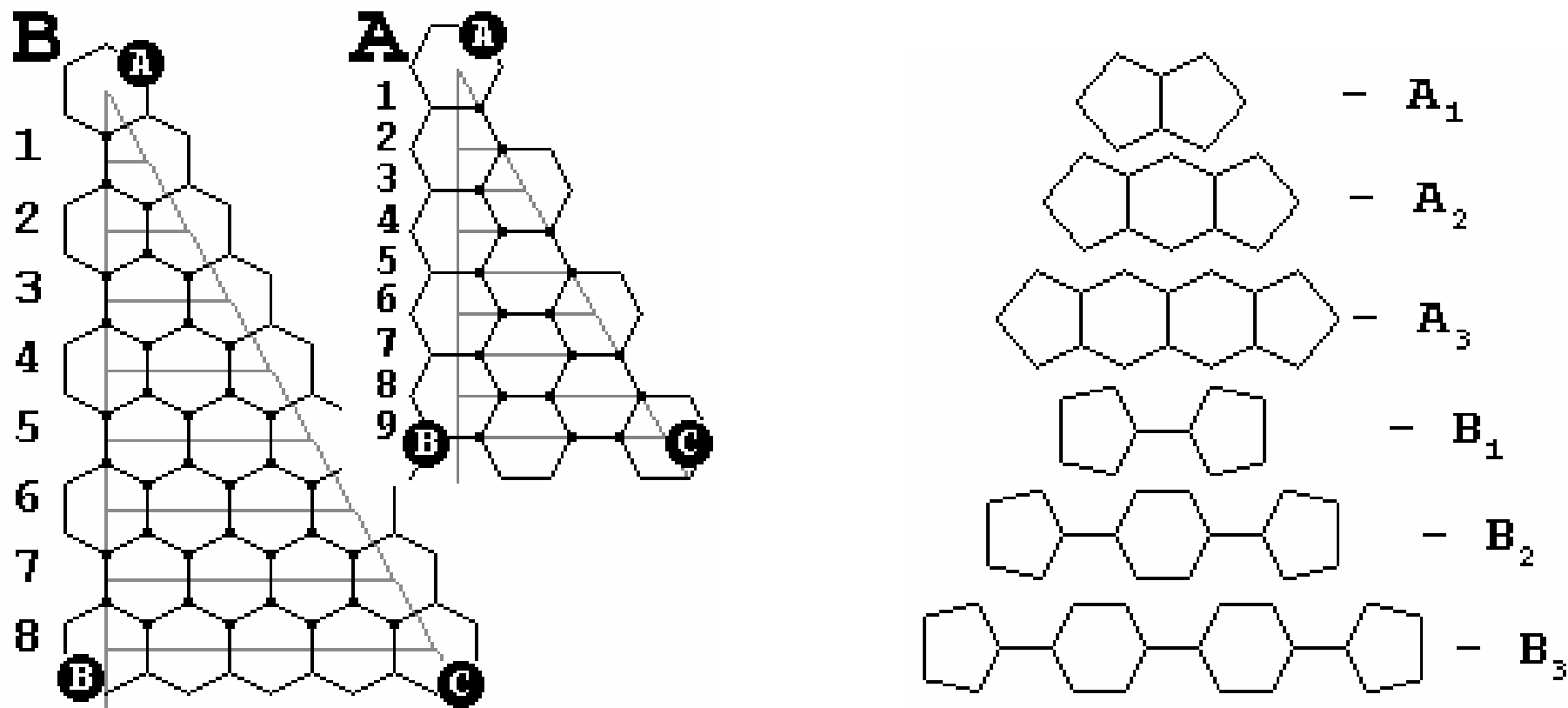
Икосаэдрические фуллерены



Базовый многогранник: икосаэдр для фуллеренов группы симметрии икосаэдра

В Ih -группу симметрии входят 6 осей симметрии пятого порядка, 10 осей третьего порядка, 15 осей второго порядка; 15 плоскостей симметрии и др. Всего – 120 элементов, включая тождественное преобразование.

При различных преобразованиях симметрии точка, лежащая внутри треугольника ABC преобразуется в 120 точек; если точка лежит на стороне треугольника ABC – в 60 точек. Вершина A переходит в 12 соответствующих ей точек (они являются вершинами икосаэдра), вершина B – в 30 (середины ребер икосаэдра), вершина C – в 20 точек (вершины додекаэдра или центры граней икосаэдра).



Соседние пентагоны могут располагаться в фуллерене двумя способами: они могут быть обращены друг к другу 1) гранями и 2) вершинами. Это позволяет нам ввести две *топологические модели икосаэдрических фуллеренов*: *A* и *B*.

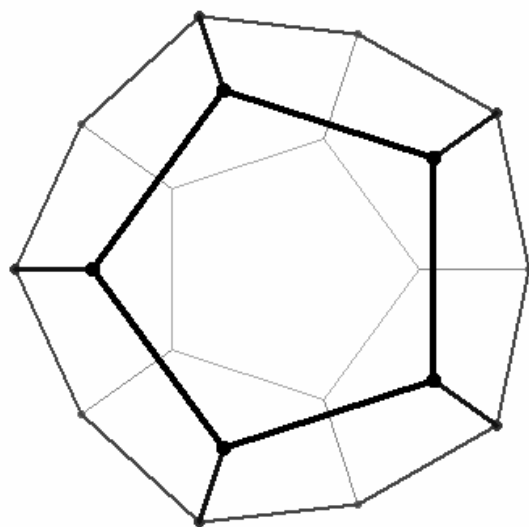
Для фуллеренов конфигурации A_n число атомов задается следующим выражением:

$$N = 20 n^2$$

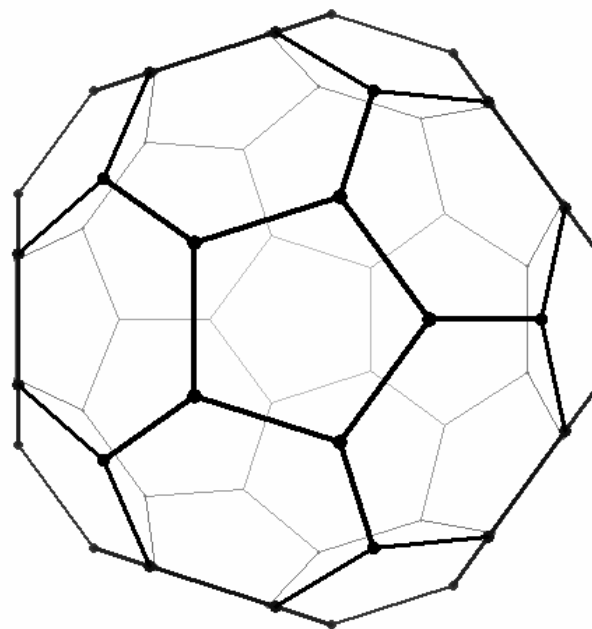
для конфигурации B_n –

$$N = 60 n^2.$$

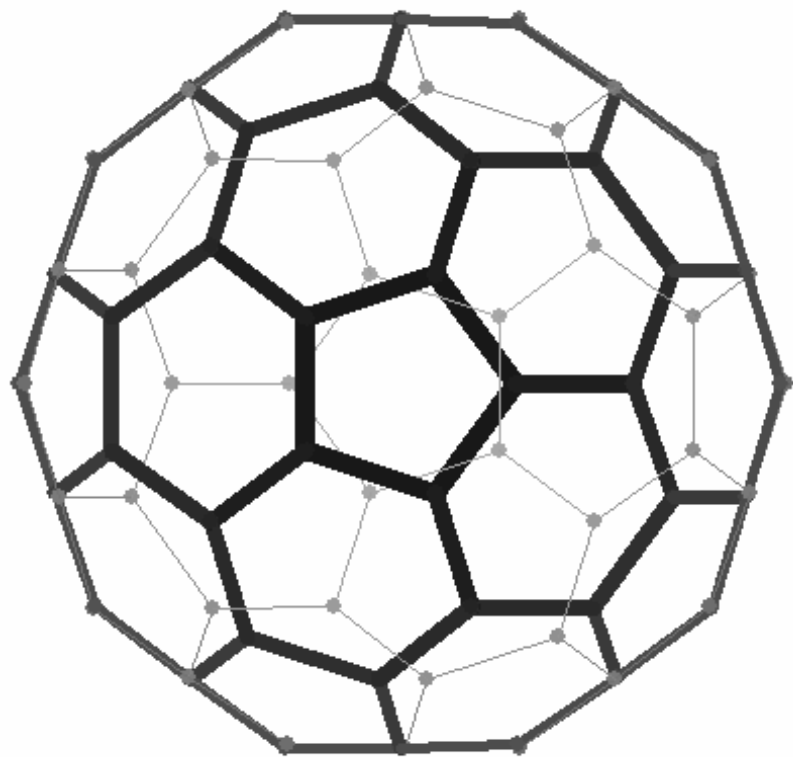
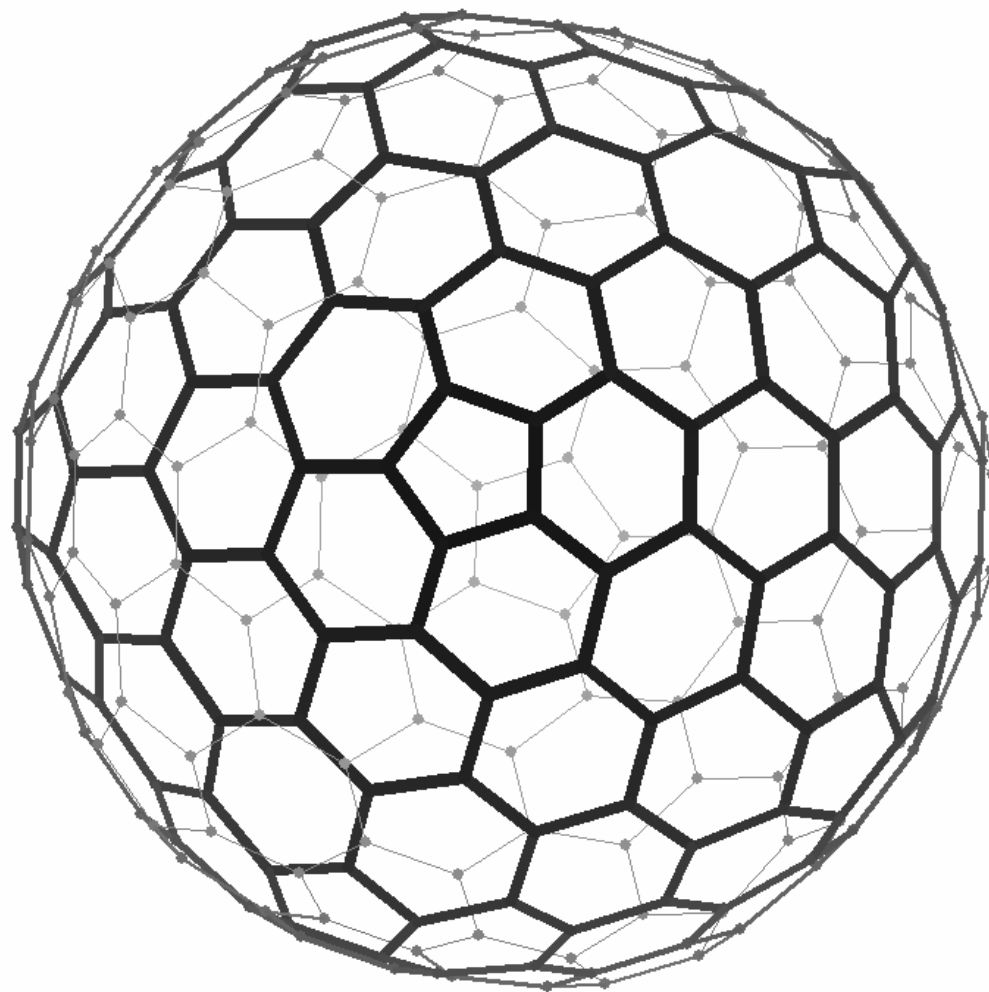
n	топологическая	1	2	3	4
-	$A_n (I_h)$	20	80	180	320
-	$B_n (I_h)$	60	240	540	960



$C_{20} - A_1$

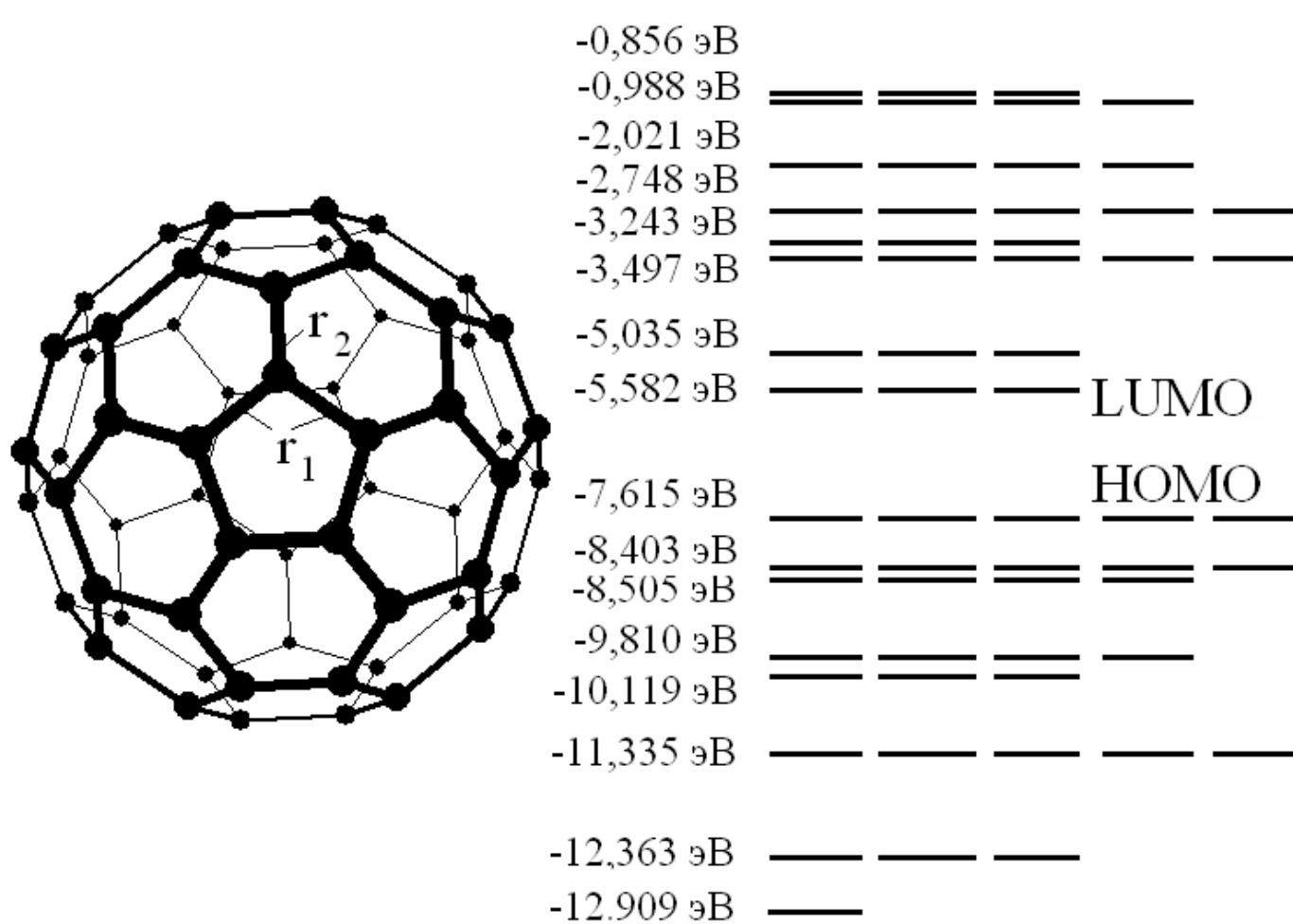


$C_{60} - B_1$

 $C_{80} - A_2$  $C_{240} - B_2$

Энергетические и метрические параметры I_h – фуллеренов класса A_n и B_n

C_n	E_g , эВ	IP, эВ	E_b , эВ	$\frac{\Delta H_{f(C_n)}^0}{\text{ккал}} \cdot \text{моль} \cdot \text{атом}$	Мин/макс. длина связи, Å	Макс. угол θ_p , градус
$C_{20} (A_1)$	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



Электронный спектр π -системы фуллерена C_{60}

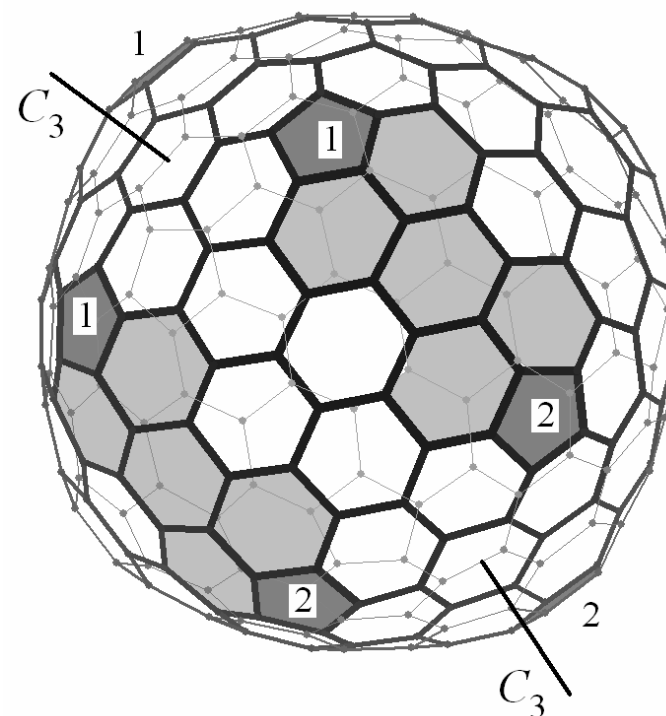
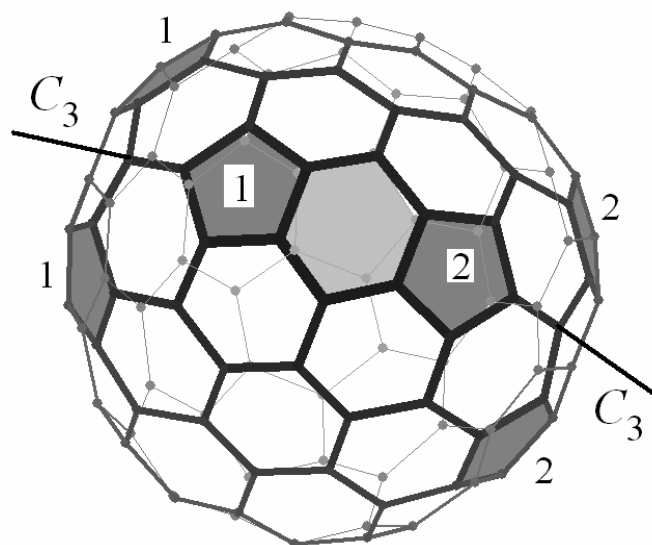
Электронное представление π - системы фуллерена $C_{60} (I_h)$:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = A_g + F_{1g} + 2F_{1u} + F_{2g} + 2F_{2u} + 2G_g + 2G_u + 3H_g + 2H_u .$$

Некоторые характеристики фуллерена C₆₀ (I_h)

	Эксперимент	<i>Ab initio</i>	<i>Базовая схема</i> (полуэмпирический метод)
r ₁ , Å	1,45±0,01	1,45	1,45
r ₂ , Å	1,40±0,01	1,39	1,40
IP, эВ	7,6	7,58 7,62	7,61
E _g , эВ	1,7÷2,35	2,15 1,5	2,0

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).

КЛАССИФИКАЦИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

I. ЦЕНТРИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ

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).

Взаимодействие атомов, принадлежащих разным оболочкам, симулируется потенциалом Леннарда – Джонса:

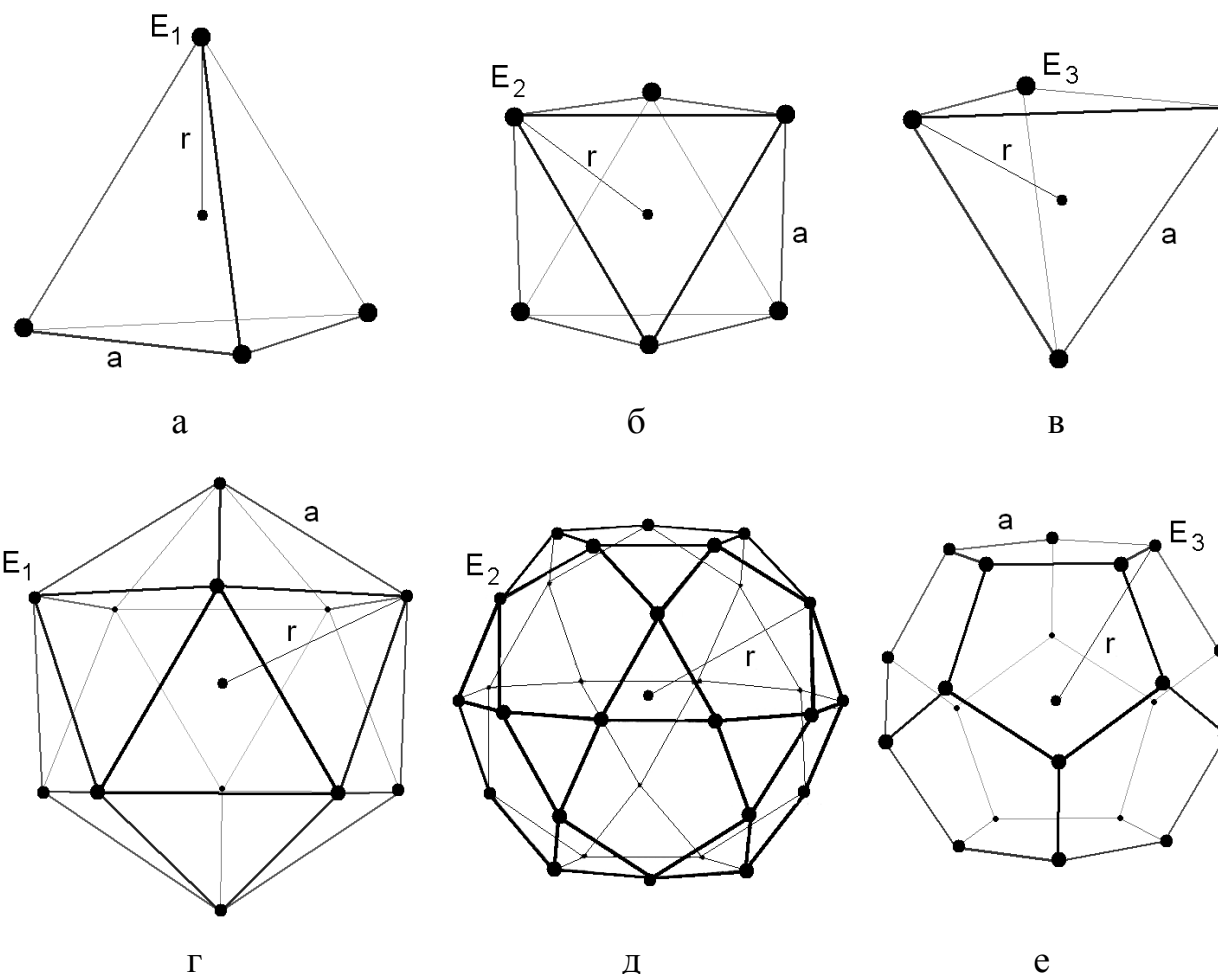
$$E_{\text{vdv}} = \sum_{k=1}^{N_p} \frac{A}{\sigma^6} \left(\frac{1}{2} y_0^6 \frac{1}{(r_k / \sigma)^{12}} - \frac{1}{(r_k / \sigma)^6} \right),$$

где k – счетчик взаимодействующих пар атомов углерода, принадлежащих разным слоям наночастицы, r_k – расстояние между атомами k -ой пары, N_p – число пар (например, $N_p = 4800$ для нанокластера $C_{20}@C_{240}$), $\sigma = 1,42 \text{ \AA}$ – длина С-С связи; $y_0 = 2,7$ и $A = 24,3 \cdot 10^{-79} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6$ – эмпирически подобранные параметры.

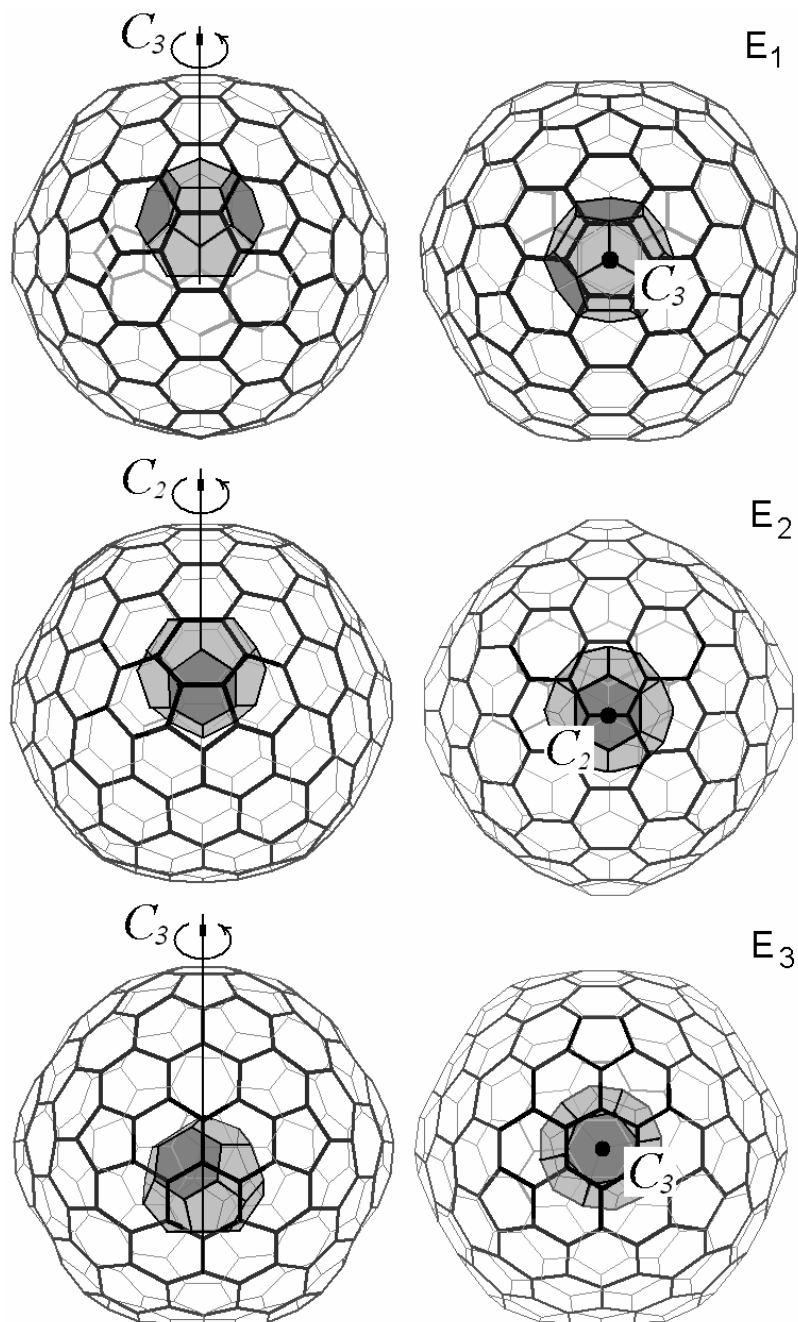
Энергетические и метрические параметры двухоболочечных
центрированных фуллеренов

$C_n@C_m$	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

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.

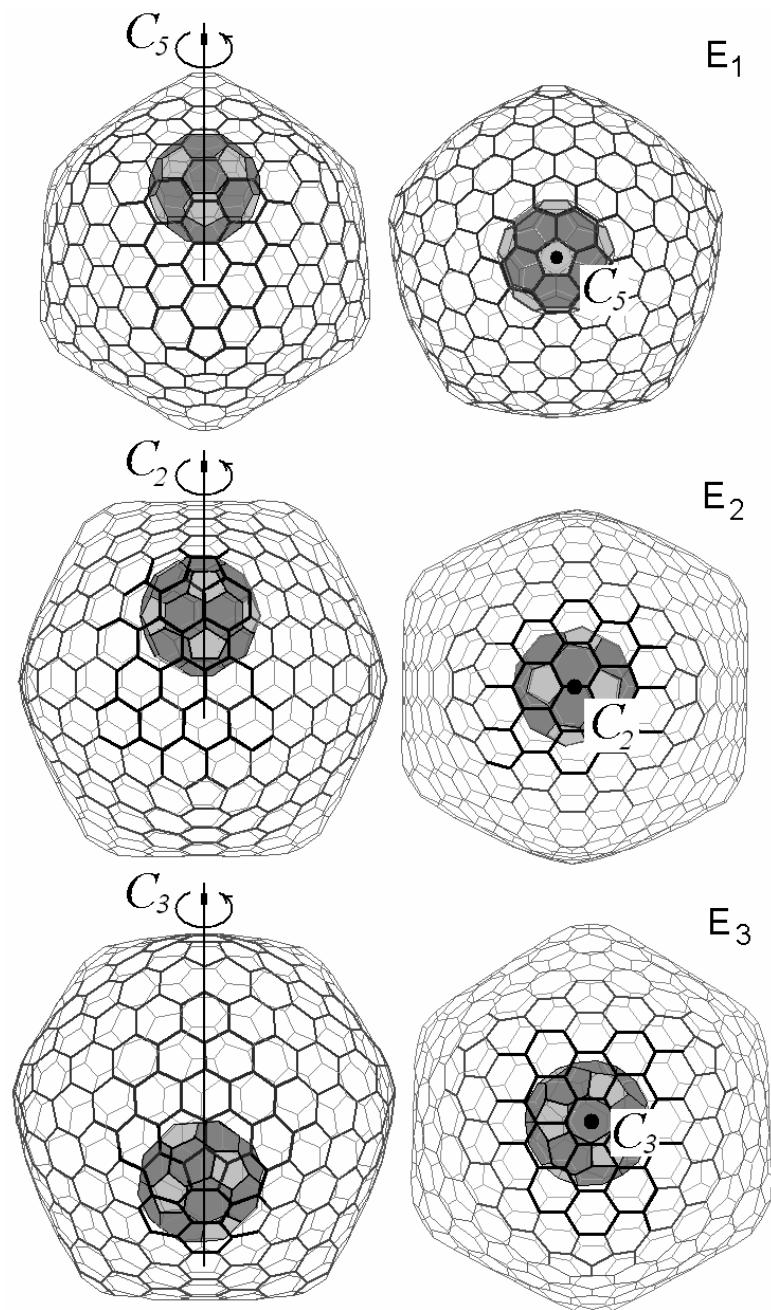


II. фуллерены с нецентральным эффектом (внешняя оболочка – тетраэдрическая)

Фуллерен 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 $C_m@C_n (T_d)$

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	$r, \text{Å}$	1,24	1,74	0,17	1,67
	$a, \text{Å}$	2,03	2,84	0,29	2,74
	$E_1, \text{эВ}$	-1,679	-1,164	-1,524	-1,335
Центры ребер	$r, \text{Å}$	1,11	1,63	0,32	0,81
	$a, \text{Å}$	1,57	2,31	0,45	1,14
	$E_2, \text{эВ}$	-1,673	-1,132	-1,520	-1,196
Центры граней	$r, \text{Å}$	1,23	1,64	0,60	0,79
	$a, \text{Å}$	2,02	2,67	0,97	1,29
	$E_3, \text{эВ}$	-1,678	-1,154	-1,521	-1,194



Фуллерены с нецентральным эффектом
(внешняя оболочка – икосаэдрическая)

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 $C_m@C_n (I_h)$

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	$r, \text{Å}$	0,48	1,87	5,71	4,04	3,27	2,20
	$a, \text{Å}$	0,50	1,97	6,01	4,25	3,44	2,32
	$E_1, \text{эВ}$	-1,734	-1,126	-0,869	-1,972	-2,569	-7,932
Центры ребер	$r, \text{Å}$	0,42	1,85	5,19	3,71	2,89	3,28
	$E_2, \text{эВ}$	-1,700	-1,114	-0,665	-1,691	-2,288	-7,908
Центры граней	$r, \text{Å}$	0,42	1,84	5,00	3,67	2,97	3,14
	$a, \text{Å}$	0,30	1,311	3,57	2,62	2,12	2,24
	$E_3, \text{эВ}$	-1,699	-1,113	-0,658	-1,643	-2,270	-7,907

Обобщение на многослойные фуллерены с тремя и более оболочками

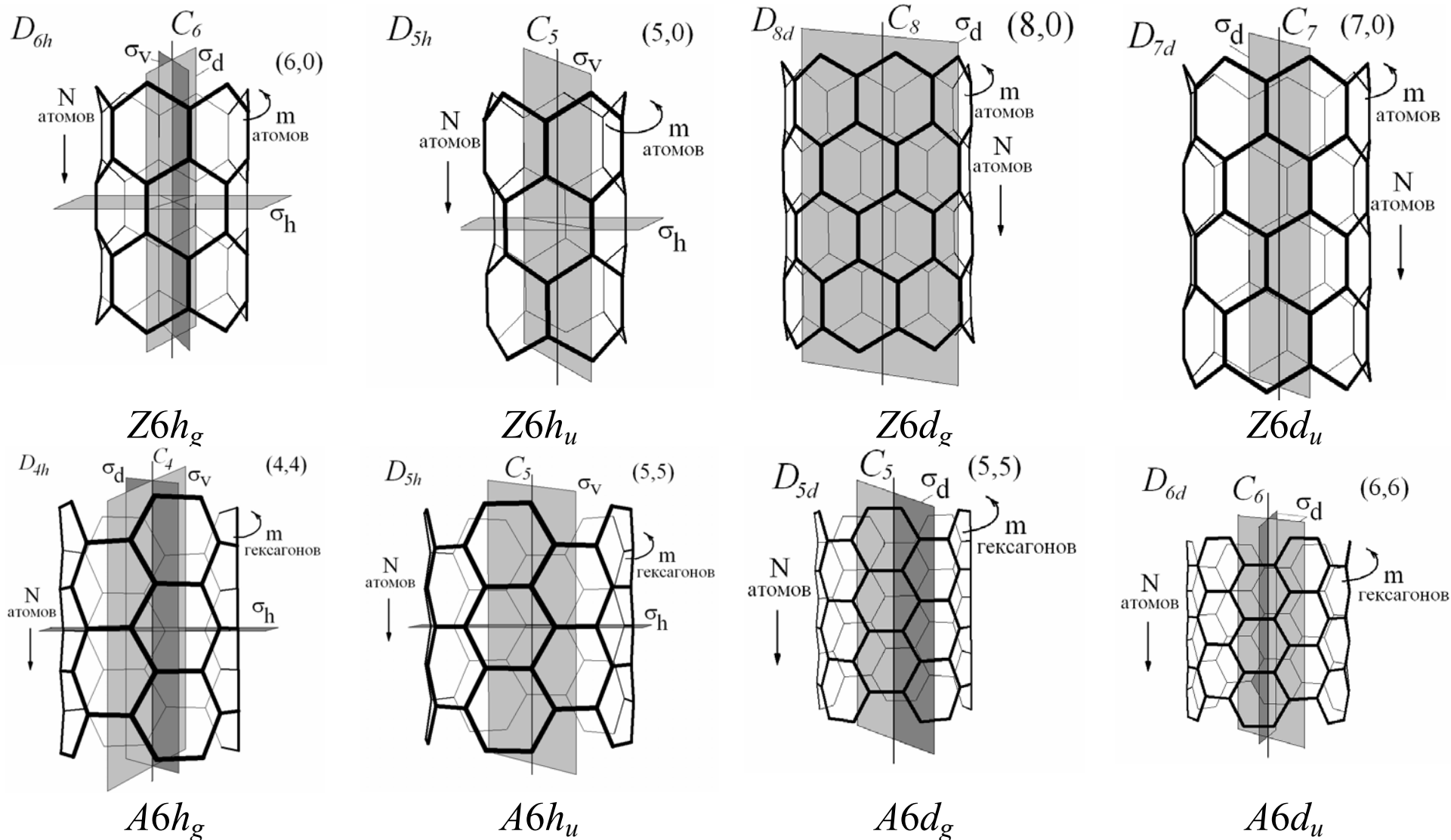
Проведенная систематизация многослойных фуллеренов позволяет предупредить топологию энергетической поверхности взаимодействия слоев, стабильность, химическую активность, термодинамические свойства и др.

Классификация монослойных фуллеренов позволяет описать свойства каждой из оболочек многослойного кластера, систематизация двухслойных фуллеренов полностью определяет взаимодействие слоев и позиционирование внутренней составляющей кластера по отношению к внешней оболочки.

Таким образом, дополнительного исследования и поиска признаков классификации многослойных фуллеренов с числом оболочек более трех не требуется. Кластер с любым числом слоев можно последовательно рассматривать как совокупность двухслойных и по аналогии с двухслойными можно судить о его свойствах.

Тубулярные нанокластеры

Классификация топологических моделей акиральных тубулярных нанокластеров

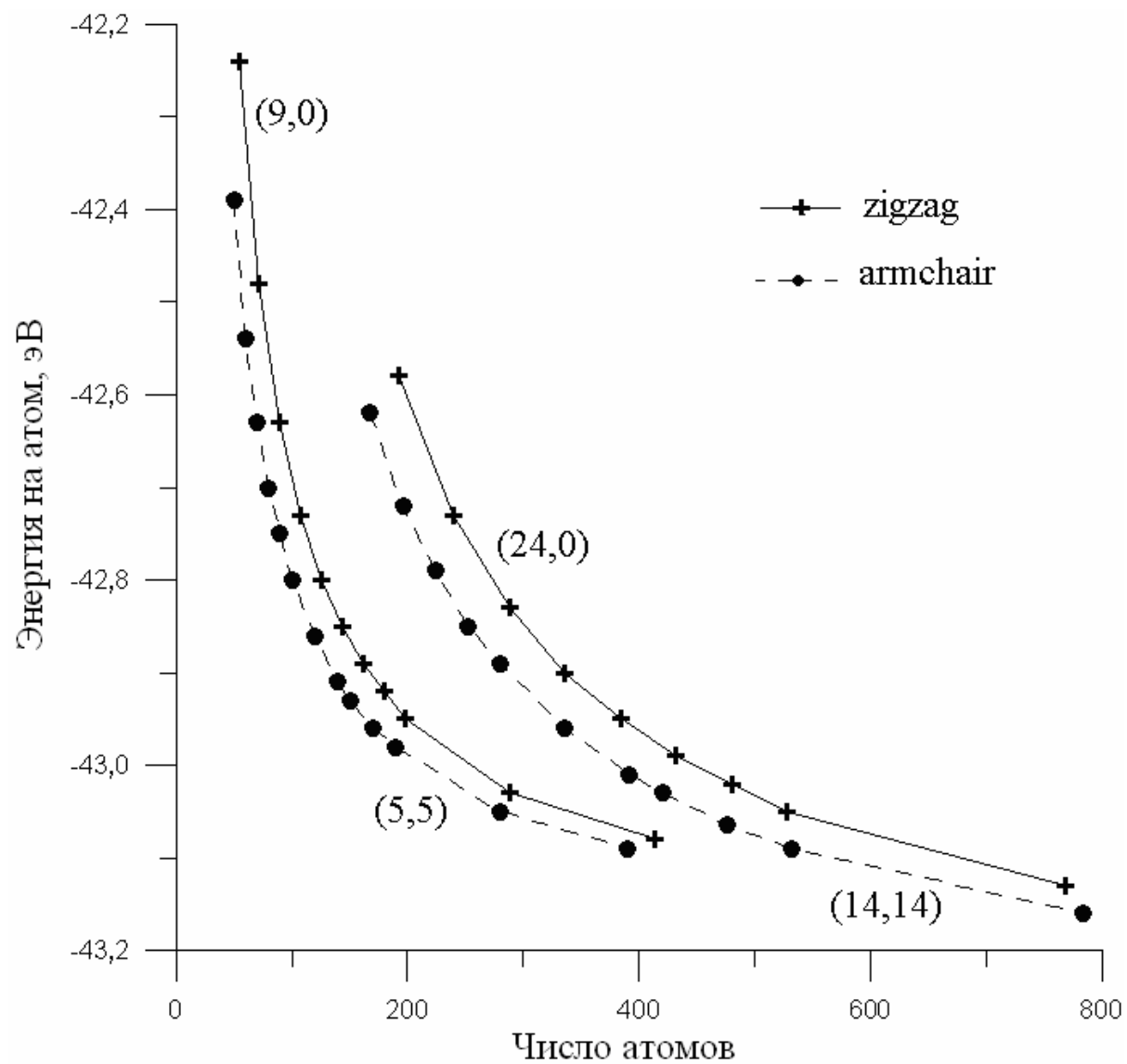


Параметры нанокластеров топологических моделей $A6d_u$ и $A6h_u$, $A6d_g$ и $A6h_g$

Кол-во атомов	Длина, Å	E_{atom} , эВ/атом	$\Delta H_{f(C_n)}^0, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$	E_b , эВ	IP, эВ	E_g , эВ
нанокластер (3,3) $d = 4,10 \text{ Å}$						
30 ($A6h_u$)	4,78	-42,30	26,85	6,26	6,74	0,76
48 ($A6d_u$)	8,50	-42,52	21,59	6,49	6,57	0,49
156 ($A6d_u$)	30,67	-42,82	14,84	6,78	6,34	0,27
540 ($A6d_u$)	101,91	-43,05	22,08	6,47	6,13	0,05
нанокластер (4,4) $d = 5,52 \text{ Å}$						
96 ($A6d_g$)	13,4	-42,80	15,16	6,77	6,27	0,24
168 ($A6h_g$)	24,5	-42,94	12,13	6,90	6,20	0,16
664 ($A6h_g$)	100,9	-43,07	9,02	7,04	6,10	0,04
нанокластер (5,5) $d = 6,84 \text{ Å}$						
50 ($A6h_u$)	4,88	-42,39	24,67	6,36	6,30	0,20
390 ($A6h_u$)	46,42	-43,09	10,52	7,87	6,15	0,01
нанокластер (6,6) $d = 8,36 \text{ Å}$						
96 ($A6d_g$)	8,51	-42,75	16,37	6,72	6,36	0,45
168 ($A6d_g$)	15,92	-42,95	11,76	6,92	6,25	0,28
252 ($A6h_g$)	24,50	-43,04	9,64	7,01	6,18	0,25

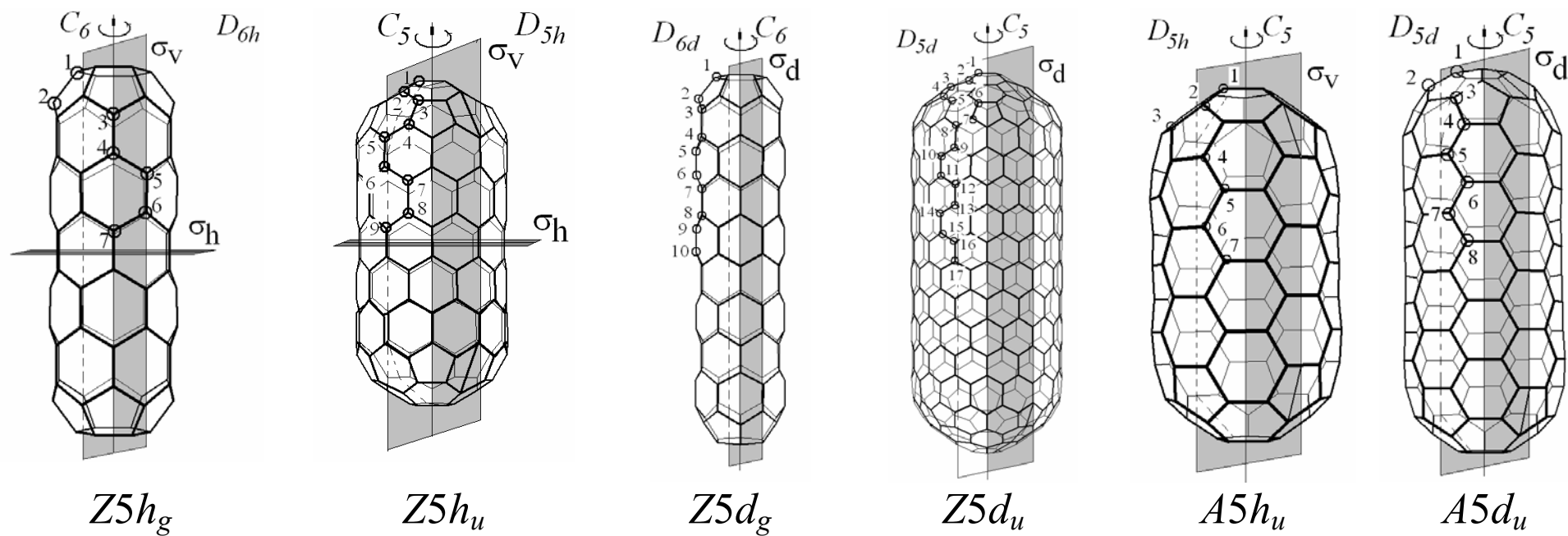
Параметры нанокластеров топологических моделей $Z6d_u$ и $Z6h_u$, $Z6d_g$ и $Z6h_g$

Кол-во ато- мов	Длина, Å	E_{atom} , эВ/атом	$\Delta H_{f(C_n)}^0$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$	E_b , эВ	IP, эВ	E_g , эВ
кластер (9,0) $d = 7,20$ Å						
36 ($Z6h_u$)	2,51	-42,37	25,11	6,34	7,03	1,91
54 ($Z6d_u$)	4,94	-42,24	28,13	6,24	6,94	0,34
144 ($Z6h_u$)	15,50	-42,85	14,09	6,81	6,56	0,00
180 ($Z6h_u$)	19,72	-42,92	12,49	6,89	6,56	0,00
198 ($Z6d_u$)	21,84	-42,95	11,80	6,92	6,56	0,00
288 ($Z6h_u$)	32,42	-43,03	9,96	6,70	6,56	0,00
414 ($Z6d_u$)	46,63	-43,08	8,81	7,05	6,56	0,00
кластер (6,0) $d = 4,84$ Å						
24 ($Z6h_g$)	2,73	-42,13	30,59	6,1	6,23	0,25
60 ($Z6d_g$)	9,18	-42,48	22,65	6,45	6,62	0,08
72 ($Z6h_g$)	11,31	-42,58	20,37	6,54	6,62	0,17
120 ($Z6h_g$)	19,80	-42,77	15,92	6,74	6,63	0,35
252 ($Z6d_g$)	43,21	-42,92	12,49	6,89	6,57	0,28
264 ($Z6h_u$)	45,33	-42,93	12,35	6,89	6,55	0,26

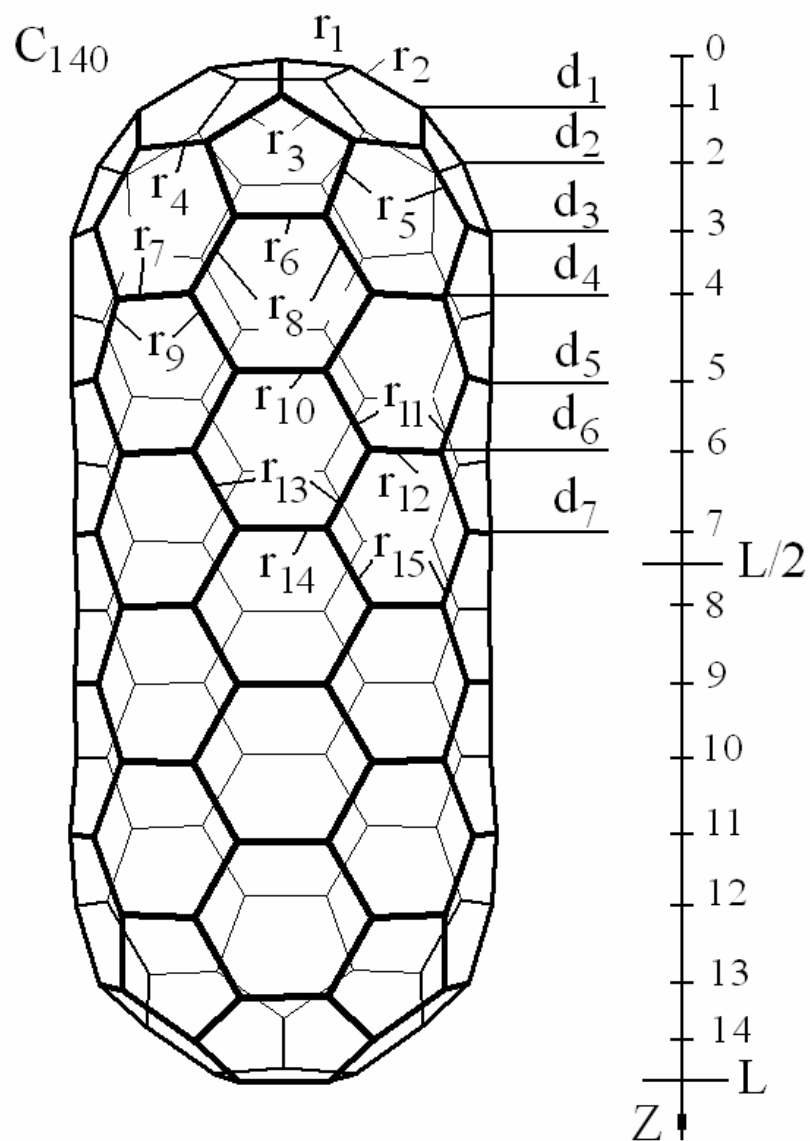


Изменение энергии, приходящейся на атом, с увеличением числа атомов в каркасе

Классификация топологических моделей закрытых тубулярных нанокластеров

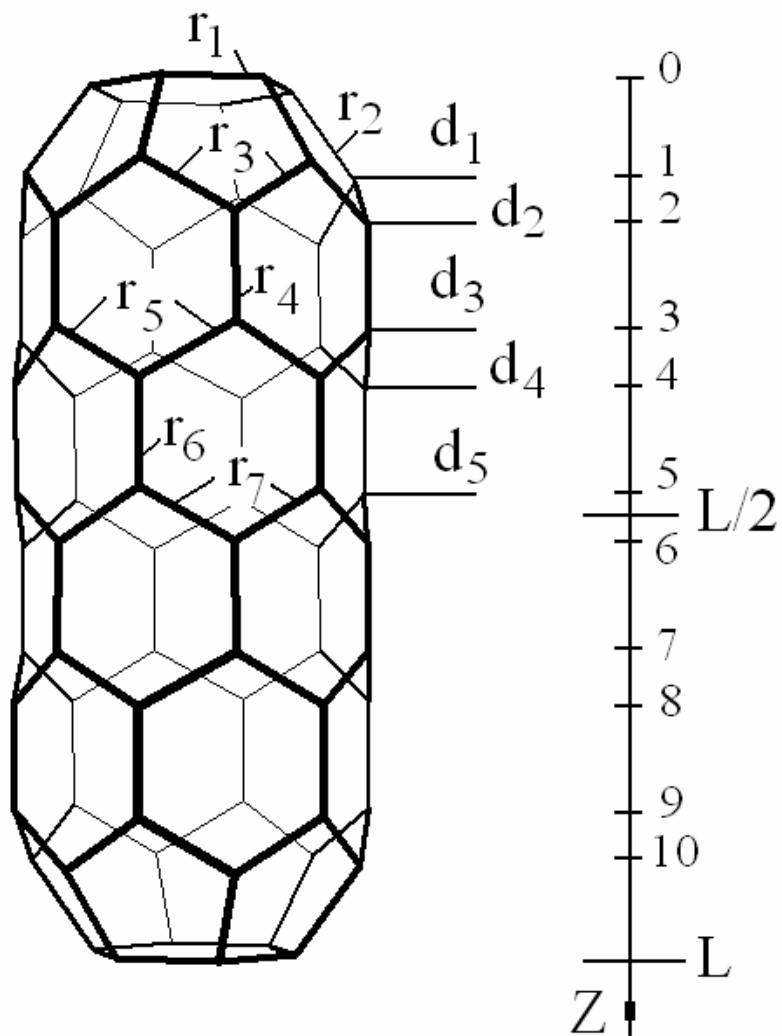


Геометрические и энергетические параметры нанокластеров типа $A5$ с тубусом (5,5)



№ п/п	Длины связей r , Å	Радиусы $d/2$, Å	Координата z , Å
1.	1,24	2,86	0,74
2.	1,40	3,03	1,52
3.	1,45	3,46	2,77
4.	1,39	3,51	3,98
5.	1,45	3,46	5,21
6.	1,44	3,43	6,44
7.	1,44	3,43	7,68
8.	1,41	3,43	8,91
9.	1,43	3,43	10,14
10.	1,42	3,43	11,38
11.	1,44	3,43	12,60
12.	1,42	3,43	13,81
13.	1,43	3,43	15,07
14.	1,42	3,43	15,85
15.	1,43	3,43	$L = 16,59$

Геометрические и энергетические параметры нанокластера вида $Z5$ с тубусом (6,0)

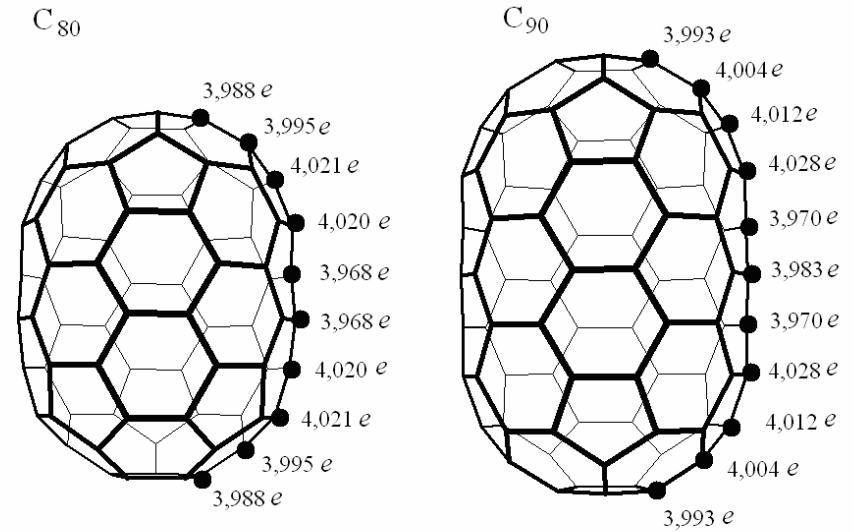
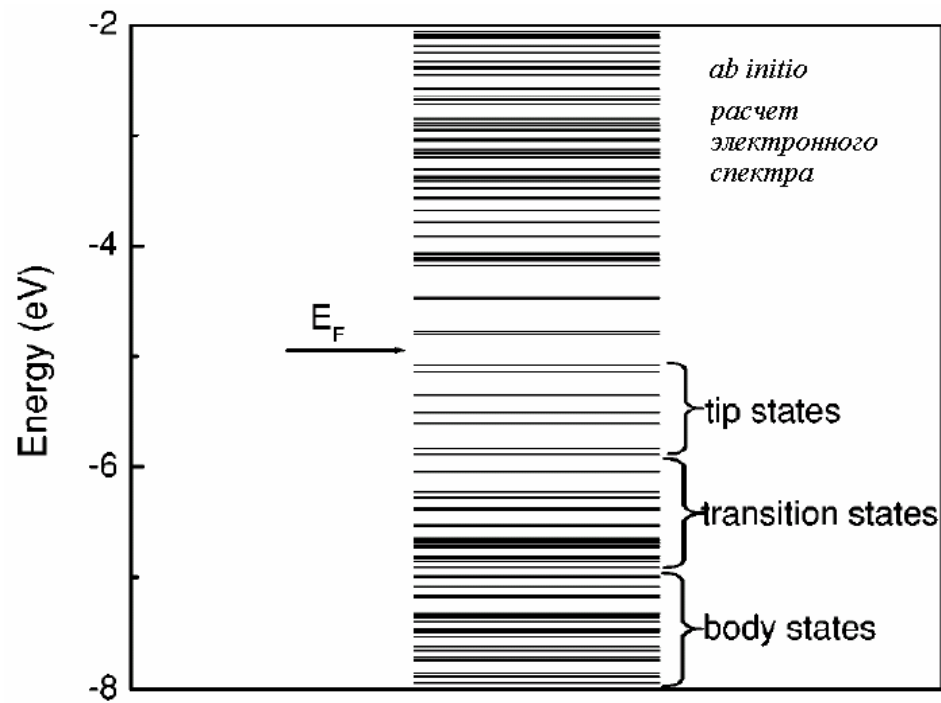
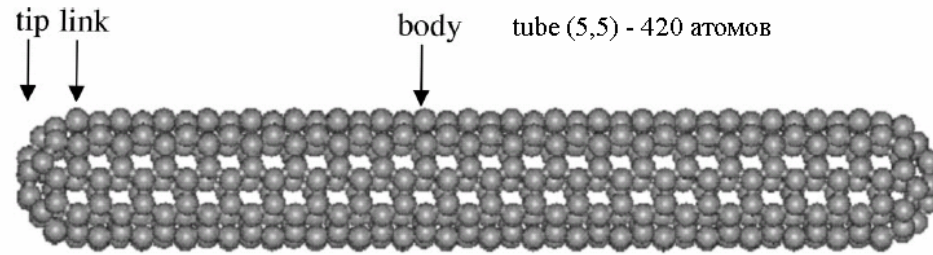


Каркас нанокластера C_{72} с тубусом

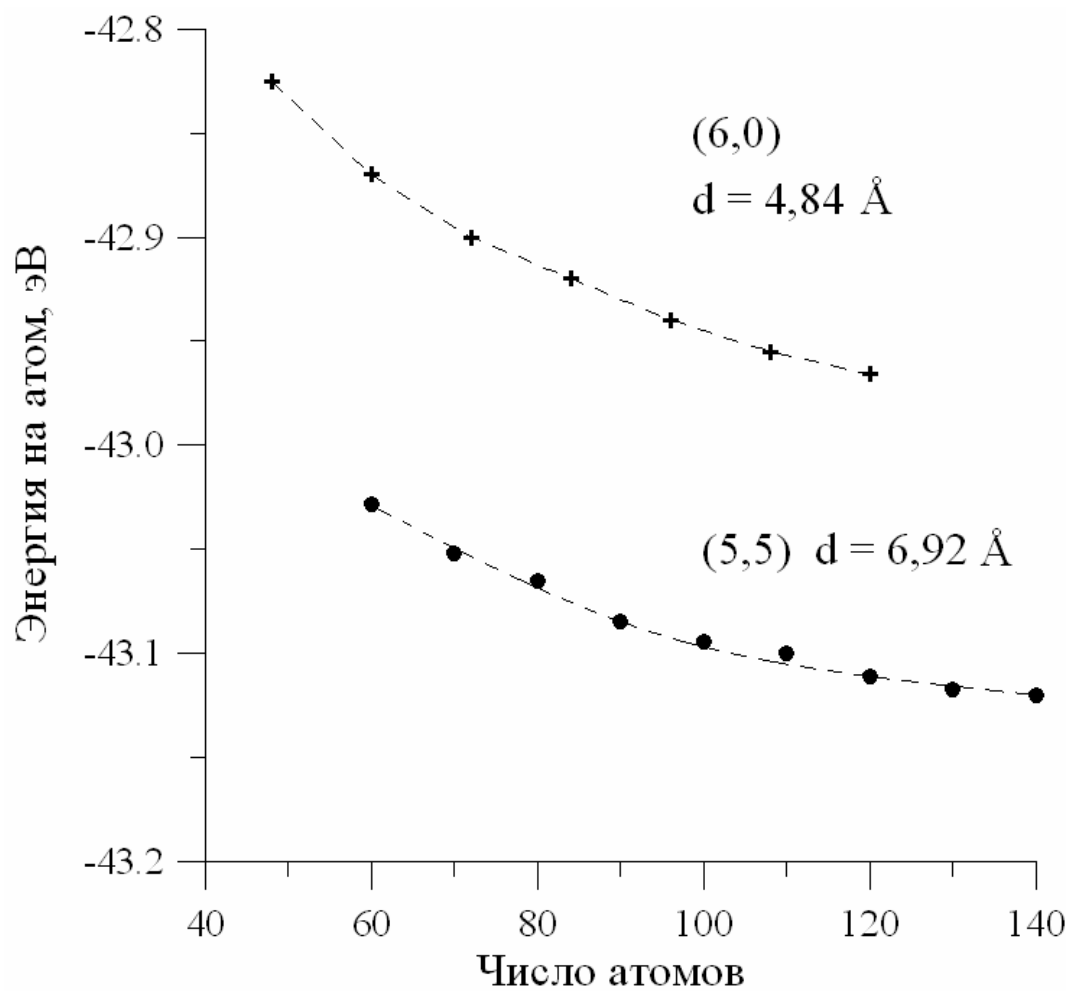
типа (6,0)

№ п/п	Длины связей r , Å	Радиусы $d/2$, Å	Координата z , Å
1.	1,42	2,30	1,18
2.	1,47	2,45	1,90
3.	1,43	2,47	3,33
4.	1,43	2,43	4,01
5.	1,44	2,41	5,44
6.	1,43	2,41	6,14
7.	1,44	2,41	7,57
8.	1,43	2,41	8,26
9.	1,43	2,41	9,68
10.	1,43	2,41	10,40
11.	1,43	2,41	$L = 11,58$

Электронный спектр и распределение заряда по атомам



Gang Zhou and Yoshiyuki Kawazoe,
PHYSICAL REVIEW B, 2002, VOLUME 65, 155422



Изменение энергии, приходящейся на атом пентагон-гексагонального нанокластера,
с увеличением числа атомов в каркасе