

УДК 661.792

Д.А. Корнилов (асп., каф. Физики металлов и КТМ), А.И.Мелькер, проф.

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ

Ключевой проблемой в молекулярной динамике является выбор потенциала межатомного взаимодействия. Однако во всех опубликованных работах по моделированию образования фуллеренов методом обычной молекулярной динамики не учитывались электронные взаимодействия и использовались обычные межатомные потенциалы. В *ab initio* молекулярной динамике проблема межатомных потенциалов решается следующим образом. Уравнения Лагранжа первого рода численно интегрируются для электронных степеней свободы, которые играют роль обобщенных координат и описываются волновыми функциями основного состояния, а неопределенные множители Лагранжа являются подгоночными параметрами. При этом автоматически вычисляется потенциальная яма для атомов, движение которых подчиняется классическим уравнениям механики Ньютона. Этот подход, предложенный в 1985 году Каром и Парринелло, с успехом применили для изучения электронных и атомных свойств неупорядоченных систем, структура которых заранее неизвестна, однако для его реализации требуются мощные компьютеры, поэтому он недоступен большинству исследователей. Кроме того, он не описывает возбужденные электронные состояния, которые имеют место в углеродной плазме во время образования фуллеренов. Разумный выход из сложившейся ситуации заключается в следующем.

Во многих случаях ограничения, накладываемые на электронные и атомные степени свободы, известны заранее из теоретических соображений или экспериментов. Учет этого обстоятельства позволил нам сконструировать более простую *ab initio* молекулярную динамику, которая принимает во внимание электронные степени свободы, даже когда электроны находятся в возбужденном состоянии. Моделируемую молекулу мы будем рассматривать как двухуровневую систему, состоящую из электронов и ионов. Взаимодействия в ионной (атомной) подсистеме мы будем описывать с помощью топологических парных потенциалов, аналитический вид которых дает функция Морзе:

$$U = U_0 (e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)})$$

Здесь  $U_0$  - энергия диссоциации,  $r_0$  - равновесное расстояние между рассматриваемыми соседями и  $\alpha^2 U_0$  - силовая постоянная. Удобно разделить потенциалы взаимодействия для такой молекулы на четыре группы.

Первая группа включает в себя потенциал взаимодействия между атомами, связанными ковалентно. Здесь мы использовали следующие параметры:

$$U_0 = 5.5 \text{ eV}, \quad r_0 = 1.56 \text{ \AA}, \quad \alpha = 13.6 \text{ \AA}^{-1}.$$

Вторая группа потенциалов описывает взаимодействие между атомами, разделенными двумя ковалентными связями (потенциал деформации валентного угла). Мы обозначаем это взаимодействие символом C(-C-)C. Здесь крайние символы соответствуют взаимодействующим атомам, а символ в скобках показывает путь в топологическом пространстве ковалентных связей, который соединяет взаимодействующие атомы. Параметры этого потенциала следующие:  $U_0 = 0.5 \text{ eV}$ ,  $r_0 = 2.62 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 13.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Расстояние  $r_0$  для этого потенциала было выбрано таким образом, чтобы тетраэдрический угол между соседними ковалентными связями отвечал минимуму потенциальной энергии.

Третья группа потенциалов учитывает вклад потенциальной энергии вращения соседних ковалентных связей относительно друг друга, т.е. торсионные колебания C(-C-

C-)C. Чтобы получить соответствующий потенциальный рельеф, мы использовали следующие параметры:  $U_0 = 0.1 \text{ eV}$ ,  $r_0 = 3.12 \text{ E}$ ,  $\alpha = 13.6 \text{ E}^{-1}$ .

Причины выбора таких параметров подробно рассмотрены в [1-2]. Радиус обрезания потенциалов составлял  $r_{cut} = 7.0, 7.5, \text{ и } 9.0 \text{ E}$ , соответственно.

Четвертая группа потенциалов принимает во внимание взаимодействия между атомами и электронами. Известно, что в соединениях атомы углерода имеют четыре связывающие (валентные) электронные пары, которые максимально удалены друг от друга, т.е. электронные пары ведут себя так, как если бы они взаимно отталкивались. Мы предполагаем, что в фуллеренах атомы углерода имеют три связывающие (валентные) электронные пары и один несвязанный (неподеленный) электрон. Мы поместили связывающие электронные пары в центры ковалентных связей, а неподеленный электрон на ось симметрии  $C_{3V}$  приблизительно на таком же расстоянии от углеродного атома. Каждую систему, состоящую из углеродного атома и неподеленного электрона, мы рассматривали как жесткий ротатор, при этом силы, действующие на электроны, переносились на соответствующие атомы согласно законам классической механики. Чтобы смоделировать отталкивание электронов и электронных пар, мы использовали потенциал Кулона без радиуса обрезания.

Классические уравнения движения для атомной и электронной подсистем численно интегрировали методом Нордсика пятого порядка точности, используя ту же процедуру, которая неоднократно применялась нами ранее. Принципиальная разница с предыдущими вычислениями состоит в том, что при моделировании фуллеренов мы исследовали одновременно обе подсистемы.

В результате моделирования самоорганизации различных фуллеренов были получены следующие фуллерены:  $C_{24}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{36}$ . Для примера на рис. 1 представлен фуллерен  $C_{36}$ .

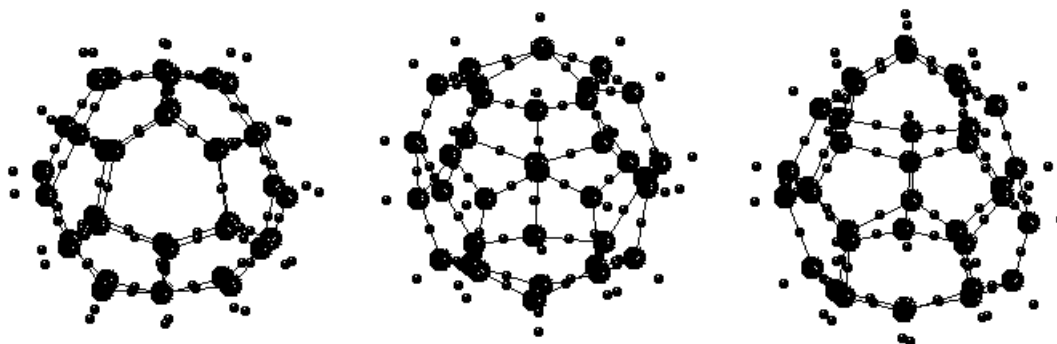


Рис.1. Фуллерен  $C_{36}$  с различных точек наблюдения после 1800 пс

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. D.V. Soloviev and A.I. Melker, "Formation, structure, and deformation of a polyethylene globule in confined geometry," *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **6**(4), 361-368 (1998).
2. A.I. Melker and D.V. Soloviev, "Molecular dynamics study of polyethylene extension," in *International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering*, Alexander I. Melker, Editor, Proceedings of SPIE Vol. 3687, pp. 132-141 (1999).