

УДК 531.352

DOI 10.17223/19988621/71/4

М.А. Бубенчиков, А.М. Бубенчиков, Д.В. Мамонтов

**ВРАЩЕНИЯ И ВИБРАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ
В МОЛЕКУЛЯРНОМ КОМПЛЕКСЕ $C_{20}@C_{80}$ ***

В рамках классической молекулярной динамики дается описание вращения фуллеренов в молекулярном комплексе $C_{20}@C_{80}$. Рассмотрено два случая состояния алмазного комплекса: закреплена внешняя оболочка и случай, когда комплекс является свободным. Во всех случаях рассчитана частота вращения фуллеренов. Из представленного описания следует, что комплекс $C_{20}@C_{80}$ можно рассматривать как молекулярный маятник, у которого роль гравитационных сил выполняют силы Ван-дер-Ваальса, действующие между узлами двух кристаллических оболочек. Первоначально C_{20} совершает угловые колебания вокруг медленно поворачивающейся оси, затем происходит переориентация фуллерена, т.е. существенное изменение в пространстве положения оси колебаний. При этом из-за потенциальности атом-атомного взаимодействия повороты и вибрации в комплексе происходят без диссипации энергии. Получены также уравнения движения центров масс фуллеренов, определяющие работу комплекса как молекулярного осциллятора.

Ключевые слова: наноматериалы, математическое моделирование, молекулярная динамика, фуллерены, угловые колебания.

Большой интерес вызывает вращение C_{60} в пластической фазе фуллерена, поскольку имеющиеся в этом случае степени свободы определяют способность материала аккумулировать энергию. Попытки создать фуллерит на основе C_{20} привели к тому, что возникают ковалентные связи между фуллеренами и в результате получается 3D-структура связанных атомов углерода. Фуллерены в такой системе не являются свободными и не вращаются. Наряду с этим представляет интерес поведение некрупных молекул, заключенных внутри поверхностного кристалла, например внутри относительно крупного фуллерена.

Авторы [1] выполнили анализ поступательного и вращательного движения молекулы метана внутри фуллерена, имеющего отверстие, через которое был введен CH_4 внутрь кристаллической оболочки. Авторы [2] представили данные о движении и вращении молекул H_2 , заключенных в C_{60} . В работе [3] демонстрируется механизм, основанный на вращении треугольного кластера Sc_3N в икосаэдрической клетке фуллерена C_{80} , а в [4] на основе экспериментальных данных о вращающихся фуллеренах в пластической фазе фуллерита изучаются низкоэнергетические электронные состояния вращающегося C_{60} . Авторы [5] продемонстрировали, что димеры фуллерена C_{70} свободно вращаются вокруг короткой оси молекулы, а в [6] с использованием электронной микроскопии высокого разрешения изучается вращение фуллеренов в стручковых структурах, в которых роль оболочки выполняет открытая нанотрубка. Работа [7] рассматривает устойчивость комплекса $C_{20}@C_{80}$ и вращение C_{20} внутри него на основе модели сильных взаимодействий электронов. Наряду с этим в [8] исследуется атомная и электронная

* Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-71-10049).

структура фуллерена C_{28} в свободном состоянии, а также случай, когда этот фуллерен инкапсулирован в замкнутую капсулу C_{450} . Показано, что C_{28} в поле удерживающего потенциала трубки имеет квантованное вращательное движение около оси симметрии капсулы. Авторы [9] рассмотрели вращение фуллереновых ионов, а в [10] продемонстрировали, как за счет взаимодействия лазерных импульсов приводятся во вращение молекулы C_{70} , обладающие собственной поляризацией и находящиеся в растворах фуллеренов. В работе [11] проанализировано влияние размера функциональной группы на подвижность электронов в фуллереновых клетках, находящихся в пленках их производных, а в [12] проведены расчеты основного спектра колебательно-вращательных движений в ГЦК-фуллереновых решетках. В статье [13] предложена теория трансляционно-вращательной связи с позиции макроскопического гамильтониана и свободной энергии Ландау. Необходимо отметить, что C_{20} далеко не всегда свободно вращается в углеродных структурах. Целая серия современных работ посвящена воздействию излучения на фуллерены. При этом поглощённая энергия излучения приводит к образованию вакансий либо интенсификации вращательного движения фуллеренов. По данным [14] для нанотрубок размером 0.85 и 1.2 нм энергия образования вакансий соответственно составила 5.98 и 7.44 эВ, а для фуллеренов C_{20} , C_{30} , C_{60} , C_{80} , C_{180} , C_{240} и C_{450} – 2.91; 2.92; 9.2; 5.95; 8.09; 8.53 и 7.41 эВ. Авторы [15] исследовали ионизацию икосаэдрических фуллеренов C_{20} , C_{80} и C_{180} в интенсивном лазерном импульсе с использованием теории S-матрицы. При этом поглощение излучения также способствовало увеличению скорости вращения фуллеренов. Интересными являются работы по изучению гибридных структур и комплексов, содержащих фуллерены. В [16] приводятся расчеты для модельных нанотрубок, связанных с C_{84} , C_{96} и C_{80} . Ковалентные связи делают рассматриваемые гибридные структуры связанными в одно целое. В [17] показано, что нейтронное рассеяние дает прямое доказательство свободного вращения фуллеренов и либрации кубанов в высокотемпературной фазе сокристалла фуллерен – кубан (C_{60} , C_8H_8). Обнаружено [18], что инкапсулированные фуллерены могут свободно вращаться в пространстве трубки (10,10) при комнатной температуре. Кроме того, их расчеты показывают, что в отличие от металлического пипода $C_{60}@ (10,10)$ с несколькими несущими, пипод $C_{60}@ (17,0)$ является полупроводником. В результате получены так называемые фуллереновые стручки. Авторы [19] исследовали структуру вращательного низкоэнергетического спектра собственных значений и собственную функцию эндоэдральных фуллереновых комплексов C_{60} . Рассмотренные системы: $Li+C_{60}$, $Na+C_{60}$, $CoCo+C_{60}$ и $LiLi+C_{60}$. В [20] проведены исследования динамики вращения C_{60} в многослойных фуллереновых пленках, выращенных на поверхности $WO_2/W(110)$. В заключение вводной части следует отметить, что экспериментальных фактов, фиксирующих вращение эндоэдральных молекул, достаточно много. Имеются теоретические работы, опирающиеся на сильные взаимодействия электронов внутри углеродных комплексов. Необходимо отметить, что такие взаимодействия скорее являются препятствием во вращении эндоэдральных молекул, нежели причиной, вызывающей эти вращения. В то же время, если принять, что причиной возникновения вращения являются слабые вандерваальсовские взаимодействия, то повороты эндоэдральных молекул можно рассчитать, непосредственно исходя из атом-атомного взаимодействия узлов, представляющих молекулы, принадлежащие различным фуллеренам. Целью работы является применение классической механики к описанию динамического состояния алмазного комплекса $C_{20}@C_{80}$ и расчетное доказательство существования угловых колебаний эндоэдрального фуллерена с последующей переориентацией оси колебаний в пространстве.

Общие замечания по моделированию в рамках классического подхода

Из-за независимости колебаний и вращений рассматриваемая изолированная система $C_{20}@C_{80}$ может иметь две температуры: колебательную (колебания центров масс фрагментов) и вращательную, определяемую угловыми колебаниями фуллереновых оболочек относительно некоторой неподвижной системы отсчета. Естественно, что существует еще одна температура, возникающая за счет колебаний атомов углерода. Однако, как показывают расчеты, эта температура быстро выравнивается с колебательной температурой молекул. В дальнейшем будем опираться на модель атом-атомных взаимодействий, широко применяемую в молекулярной динамике.

Определение 1. *Перекрестными взаимодействиями будем называть воздействия, возникающие между атомами углерода, принадлежащими различным оболочкам рассматриваемого комплекса.*

В то же время, при определенных условиях, угловые колебания могут переходить в регулярные вращения, и тогда они не будут иметь никакого отношения к температуре, которая определяется лишь колебаниями, включая угловые. Как угловые колебания, так и вращения инициируются суммарным моментом сил взаимодействия между атомами углерода, принадлежащими различным фрагментам компонента $C_{20}@C_{80}$, т.е. моментом сил перекрестных взаимодействий.

Определение 2. *Вибрациями в фуллереновом комплексе $C_{20}@C_{80}$ назовем относительные поступательные перемещения фуллеренов, т.е. смещения их центров масс.*

Вообще поступательные движения и вращения образуют две алгебраические континуальные группы. Это означает, что в рамках замкнутого описания каждый вид движения может быть реализован независимо. В настоящей работе будут выписаны уравнения для вибраций фуллеренов, т.е. уравнения, определяющие движения фуллеренов как осцилляторов. Уравнения вращательного движения получены в работе [12]

На рис. 1 показана статическая модель $C_{20}@C_{80}$ и динамическая модель рассматриваемого комплекса в случае реализации вращений фуллеренов.

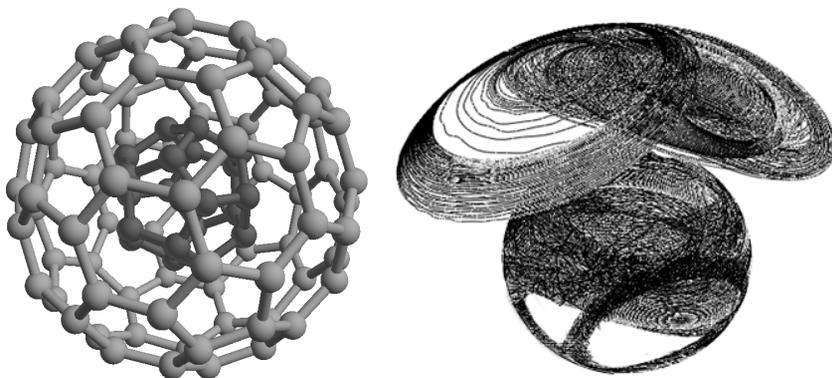


Рис. 1. Статическая конструкция вложенных фуллеренов (слева) и динамическая модель комплекса (справа)

Fig. 1. Static design of nested fullerenes (on the left) and a dynamic model of the complex (on the right)

Для описания вращательного движения фуллеренов удобно применить подход Эйлера, известный в классической механике как способ, определяющий вращение объектов вокруг их собственного центра масс.

В рамках классического подхода основной для описания вращательного движения фуллеренов выступает теорема о моменте количества движения для относительного движения около центра масс.

Математическая модель и метод её реализации

Проекции сил, действующих между фуллеренами, определяются в рамках модели атом-атомного взаимодействия. Согласно этой модели, результирующее взаимодействие между двумя молекулами есть сумма всех возможных взаимодействий между отдельными атомами. Из-за отсутствия сферической симметрии и в общем случае нецентрированного расположения фуллеренов в комплексе $C_{20}@C_{80}$ эта модель дает ненулевой момент сил, что и определяет вращения фуллеренов. Поэтапное применение используемого способа описания вращений и вибрации приводит к пониманию того, что для реализации подхода Эйлера необходимы лишь перекрестные взаимодействия, которые не требуют использования связеориентированных потенциалов типа REBO или Tersoff. Опыт уже проведенных расчетов показал, что в этом случае удобен симметричный потенциал Леннарда – Джонса [21, 22].

Динамические уравнения Эйлера изначально представлены в проекциях на оси подвижной системы отсчета, связанной с отдельно взятым фуллереном. В то же время результирующее движение удобно представлять в абсолютной, неподвижной системе координат. В связи с этим, силовые характеристики: проекции сил межатомного взаимодействия и их моменты на первом этапе расчетов мы находим в абсолютном базисе. Далее с помощью матрицы поворота, имеющей компоненты в виде комбинаций тригонометрических функций от углов Эйлера, осуществляется переход к проекциям моментов сил в подвижном базисе. После чего эти проекции включаются в динамические уравнения Эйлера. Последние уравнения есть обыкновенные дифференциальные уравнения первого порядка относительно угловых скоростей вращающихся фуллеренов. Система этих уравнений будет замкнута, если включить в рассмотрение кинематические соотношения Эйлера, связывающие производные от углов Эйлера с проекциями угловых скоростей и тригонометрическими функциями углов поворота. Дополняя все эти уравнения начальными данными, получим задачу Коши для определения углов Эйлера как функций времени.

Из общих положений классической механики следует, что в случае движения молекулы C_{20} при закрепленном C_{80} справедлив интеграл энергии:

$$\frac{M\mathbf{v}^2}{2} + \frac{1}{2}(Ap^2 + Bq^2 + Cr^2) + \sum_{j=1}^{80} \sum_{k=1}^{20} U(r_{j,k}) = 0. \quad (1)$$

Здесь A, B, C – главные центральные моменты инерции вращающегося фуллерена; \mathbf{v} – вектор линейной скорости молекулы C_{20} , которая находится по теореме движения центра масс. Точность расчетов можно контролировать, определяя величину баланса энергии по соотношению (1).

Если внешняя оболочка закреплена и в начальный момент времени центр масс C_{20} смещен относительно центра C_{80} , то наряду с вращением внутренней оболочки в комплексе будет наблюдаться и вибрация.

Теорема 1. Для случая закрепленной внешней оболочки в молекулярном комплексе $C_{20}@C_{80}$ центр масс C_{20} движется как материальная точка, имеющая массу $20m_C$ под действием силы равной сумме всех перекрестных атом-атомных воздействий в этом комплексе.

Запись этой теоремы будет выглядеть следующим образом:

$$20m_C \frac{dv}{dt} = - \sum_{j=1}^{80} \sum_{i=1}^{20} \text{grad} U(r_{ij}) \quad (2)$$

Здесь m_C – масса атома углерода; v – скорость центра масс C_{20} ; $U(r_{ij})$ – потенциал перекрестных воздействий; grad – оператор градиента.

Таким образом, для определения вибраций C_{20} необходимо решить любым стандартным методом задачу Коши для уравнения (2). Авторы решают её с использованием технологии Рунге – Кутты при закреплённом C_{80} . Для определения вращений служит система обыкновенных дифференциальных уравнений в виде динамических и кинематических соотношений Эйлера. Все уравнения интегрировались численно с использованием схемы Рунге – Кутты высокого порядка точности. Постоянный шаг интегрирования составлял величину 10^{-8} нс. Точность расчетов оценивалась по результатам решения простейших задач о вращении фуллеренов, а также по выполнению закона сохранения полной механической энергии в системе.

Результаты расчетов вращения C_{20} при закреплённом C_{80}

Расчетами, выполненными по представленной здесь математической модели, установлен зонный характер вращения оболочек рассматриваемого комплекса. В рамках каждой отдельной зоны вращения имеют вид угловых колебаний. После завершения колебаний в зоне происходит существенное изменение направление оси колебаний. На рис. 2 показаны два ракурса траекторий одного из атомов C_{20} . Как видно из рисунка, мгновенная ось вращения продолжительное время находится в определенных зонах.

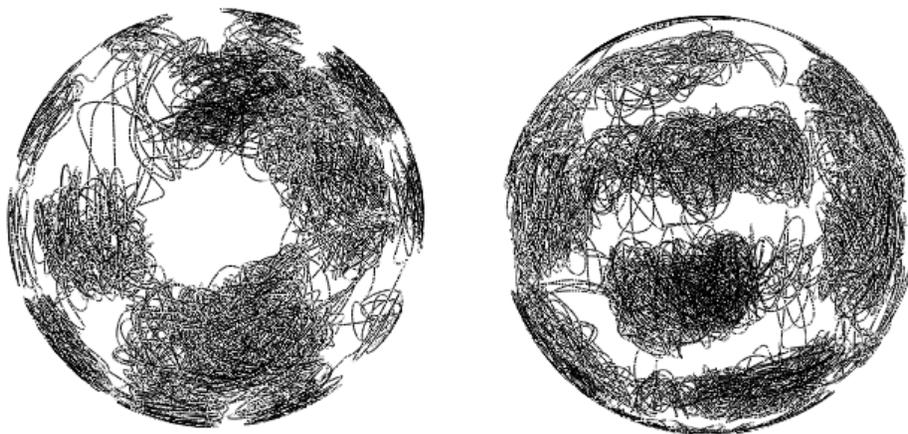


Рис. 2. Два ракурса траектории одного из атомов углерода, принадлежащего C_{20}
Fig. 2. Two views of a trajectory of one carbon atom among others belonging to C_{20}

В такой ситуации выбранный узел вращающегося фуллера закрашивает все новые и новые участки сферы. В случае отсутствия начального смещения центров масс атомы углерода всегда будут двигаться по поверхности стационарной сферы. Необходимо отметить, что у полюсов этой визуализирующей сферы явно фиксируются свободные зоны.

На рис. 3 показана частота вращения эндоэдрального фуллера в этом случае. Средняя величина частоты равна $2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Необходимо отметить, что представленная частота измеряется в радианах/секунду. Круговая частота получается делением рассматриваемой величины на 2π . В любом случае она будет немного больше частоты вращения C_{60} в пластической фазе фуллерита и будет приближаться к частоте колебаний узлов кристаллической решетки в углеродной структуре. Рассматриваемый луковый комплекс является идеальным маятником, состоящим из двух вложенных друг в друга поверхностных структур. В этом маятнике вместо сил гравитации на каждый узел отдельно взятого поверхностного кристалла действует сила равная сумме всех воздействий Ван-дер-Ваальса со стороны узлов другого поверхностного кристалла и наоборот. Если нет обмена энергией с внешней средой, то энергия колебаний остается постоянной и равной начальной потенциальной энергии межмолекулярных перекрестных воздействий. На рис. 4 показана относительная погрешность расчетов, найденная из условия сохранения полной энергии рассматриваемого комплекса. При величине постоянного шага по времени равной 10^{-6} нс максимальные значения погрешности составляют 0.2 %.

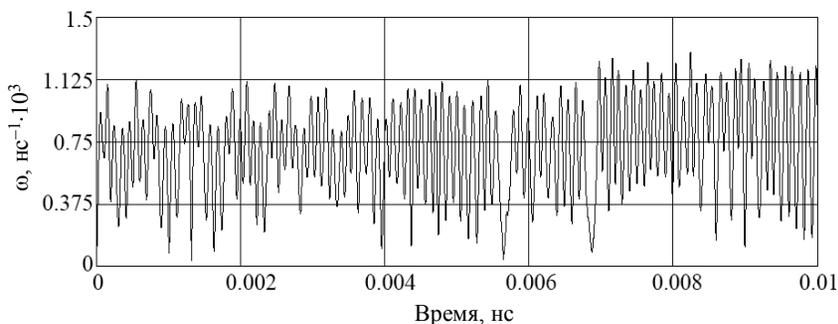


Рис. 3. Угловая частота вращения C_{20} при закреплённом C_{80}
Fig. 3. Angular frequency of rotation of C_{20} s with fixed C_{80}

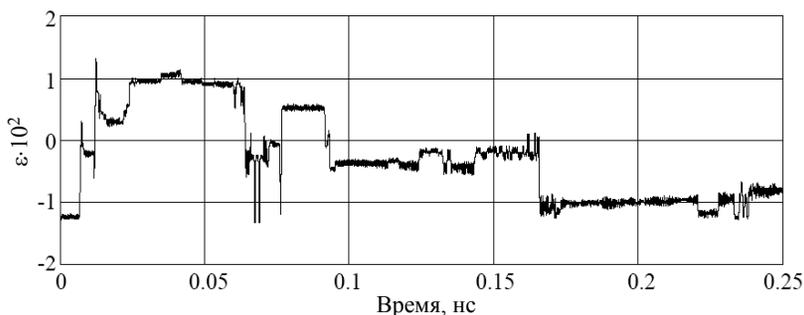


Рис. 4. Относительная погрешность расчетов в случае вращения C_{20} при закреплённом C_{80}
Fig. 4. Relative calculation error in a case of rotating C_{20} with fixed C_{80}

Свободный комплекс $C_{20}@C_{80}$

Если рассматриваемый комплекс удален от каких-либо фрагментов внешней молекулярной структуры, т.е. отсутствуют сильные электронные связи с внешней средой, тогда C_{80} можно считать молекулой, свободной относительно внешних воздействий. В каждый момент времени на C_{80} будут действовать крутящие моменты лишь со стороны C_{20} , а на внутренний фуллерен – со стороны C_{80} .

Считаем, что в начальный момент времени алмазный комплекс покоится. В этот же момент времени освобождаем один или оба фуллерена, предоставляя их действию лишь сил Ван-дер-Ваальса. Тогда по теореме о движении центра масс всей системы (комплекса) положение этого центра будет оставаться неизменным во все последующее время движения. Начало неподвижной системы отсчета возьмем в общем для молекулярного комплекса в центре масс. Поскольку внешние воздействия на комплекс отсутствуют, центр масс не будет менять своего положения во время движения. Систему координат, связанную с этим общим центром и не участвующую ни в каких вращениях, обозначим через $Oxuz$. Она будет являться неподвижной или абсолютной системой отсчета.

Из-за парности силовых воздействий крутящие моменты, действующие на каждый из этих фуллеренов, будут равны по величине, но иметь противоположный знак. Так что если мгновенное вращение, например C_{20} , реализуется в каком-либо определенном направлении, то C_{80} будет вращаться в противоположном направлении.

В задаче о вращении $C_{20}@C_{80}$ при отсутствии внешних сил мы имеем две подвижные системы отсчета $O_1\xi_1\eta_1\zeta_1$ и $O_2\xi_2\eta_2\zeta_2$ (O_1, O_2 – центры масс C_{20} и C_{80} соответственно).

Для каждого из рассматриваемых фуллеренов справедлива теорема о моменте количества движения относительно движения около их центров масс:

$$\frac{d\mathbf{K}^{(1)}}{dt} = \mathbf{L}^{(1)}, \quad \frac{d\mathbf{K}^{(2)}}{dt} = \mathbf{L}^{(2)}. \quad (3)$$

Верхний индекс (1) относится к C_{20} , а (2) – к C_{80} . Складывая соотношения (3), получим

$$\frac{d\mathbf{K}^{(1)}}{dt} + \frac{d\mathbf{K}^{(2)}}{dt} = \mathbf{L}^{(1)} + \mathbf{L}^{(2)}. \quad (4)$$

Здесь $\mathbf{L}^{(1)}$ и $\mathbf{L}^{(2)}$ – моменты сил, обеспечивающих перекрёстное атом – атомное воздействие одного фуллерена на другой:

$$\mathbf{L}^{(1)} = \sum_{i=1}^{20} \mathbf{r}_{i1} \times \left(\sum_{j=1}^{80} \mathbf{F}_{ij} \right), \quad \mathbf{L}^{(2)} = - \sum_{j=1}^{80} \mathbf{r}_{j2} \times \left(\sum_{i=1}^{20} \mathbf{F}_{ij} \right), \quad (5)$$

где \mathbf{r}_{i1} , \mathbf{r}_{j2} – радиус-векторы i -го и j -го атомов углерода соответственно в молекулах C_{20} и C_{80} , отложенные от их центров масс. В круглых скобках соотношений (5) стоят равнодействующие межатомных сил, приложенных в i -й и j -й точках соответственно, которые определяются следующим образом:

$$\mathbf{F}_{ij} = - \text{grad} U(r_{ij}). \quad (6)$$

Здесь $U(r_{ij})$ – потенциал перекрестных атом-атомных взаимодействий, который мы для определенности выбрали в форме Леннарда – Джонса. Из-за парности локальных сил, а также вследствие того, что величина отдельно взятого момента не

зависит от точки приложения силы на линии её действия, получаем

$$\mathbf{L}^{(1)} + \mathbf{L}^{(2)} \equiv 0. \quad (7)$$

Тогда, интегрируя (4), с учетом (7), а также с учётом того, что в начальный момент времени система из двух фуллеренов покоилась, получим

$$\mathbf{K}^{(1)} + \mathbf{K}^{(2)} = 0. \quad (8)$$

В результате расчетов, проведенных с использованием динамических уравнений Эйлера, мы можем получить векторы моментов количеств движения вращающихся фуллеренов:

$$\mathbf{K}^{(1)} = \begin{pmatrix} A_1 p_1 \\ B_1 q_1 \\ C_1 r_1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{K}^{(2)} = \begin{pmatrix} A_2 p_2 \\ B_2 q_2 \\ C_2 r_2 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Причем координаты приведенных вектор-столбцов берутся в базисах, связанных с C_{20} и C_{80} соответственно, т.е. в подвижных осях $O_1\xi_1\eta_1\zeta_1$ и $O_2\xi_2\eta_2\zeta_2$. Соотношение (8) связывает проекции угловых скоростей двух фуллеренов в свободном комплексе. Однако, чтобы найти угловую скорость какого-либо конкретного фуллерена, нужно обязательно решить задачу о вращении выбранного фуллерена в поле сил другого фуллерена и для этого проинтегрировать динамические уравнения Эйлера. Правые части этих уравнений рассчитываются в подвижных осях. Пусть для подсчета этих частей используется матрица A . Для обратного перехода, который нам нужно совершить дважды, потребуется обратная матрица $B = A^{-1}$. Компоненты обратной матрицы определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} b_{11} &= \cos \psi \cos \varphi - \sin \psi \sin \varphi \cos \theta, \\ b_{12} &= -\cos \psi \sin \varphi - \sin \psi \cos \varphi \cos \theta, \\ b_{13} &= \sin \psi \sin \theta, \\ b_{21} &= \sin \psi \cos \varphi + \cos \psi \sin \varphi \cos \theta, \\ b_{22} &= -\sin \psi \sin \varphi + \cos \psi \cos \varphi \cos \theta, \\ b_{23} &= -\cos \psi \sin \theta, \\ b_{31} &= \sin \varphi \sin \theta, \\ b_{32} &= \cos \varphi \sin \theta, \\ b_{33} &= \cos \theta. \end{aligned} \quad (10)$$

Заметим, что определители матриц B и A равны единице. Для того чтобы получить компоненты векторов $\mathbf{K}^{(1)}$ и $\mathbf{K}^{(2)}$ в неподвижной системе отсчета, необходимо каждый из этих векторов умножить справа на соответствующую обратную матрицу, т.е. на матрицу $B^{(1)}$ либо $B^{(2)}$. Тогда соотношение (8) запишется следующим образом:

$$\mathbf{K}^{(1)}B^{(1)} + \mathbf{K}^{(2)}B^{(2)} = 0. \quad (11)$$

Полученное векторное соотношение эквивалентно трем скалярным:

$$b_{11}^{(2)} A_2 p_2 + b_{12}^{(2)} B_2 q_2 + b_{13}^{(2)} C_2 r_2 = -(b_{11}^{(1)} A_1 p_1 + b_{12}^{(1)} B_1 q_1 + b_{13}^{(1)} C_1 r_1); \quad (12)$$

$$b_{21}^{(2)} A_2 p_2 + b_{22}^{(2)} B_2 q_2 + b_{23}^{(2)} C_2 r_2 = -(b_{21}^{(1)} A_1 p_1 + b_{22}^{(1)} B_1 q_1 + b_{23}^{(1)} C_1 r_1); \quad (13)$$

$$b_{31}^{(2)} A_2 p_2 + b_{32}^{(2)} B_2 q_2 + b_{33}^{(2)} C_2 r_2 = -(b_{31}^{(1)} A_1 p_1 + b_{32}^{(1)} B_1 q_1 + b_{33}^{(1)} C_1 r_1). \quad (14)$$

Формулы (12) – (14) можно использовать для проверки построенного численного решения, а можно, изменив процедуру расчетов из этих соотношений, найти проекции угловых скоростей на оси, например C_{80} , считая проекции угловых скоростей C_{20} найденными из динамических уравнений Эйлера.

Теорема 2. Для случая свободного молекулярного комплекса $C_{20}@C_{80}$ центры масс фуллеренов перемещаются как материальные точки, имеющие соответственно массы $20m_C$ и $80m_C$ под действием силы, имеющей величину, определяемую суммой всех перекрестных воздействий.

Два уравнения этой теоремы будут иметь вид

$$20m_C \frac{dv_1}{dt} = - \sum_{j=1}^{80} \sum_{i=1}^{20} \text{grad} U(r_{ij}); \quad (15)$$

$$80m_C \frac{dv_2}{dt} = - \sum_{j=1}^{80} \sum_{i=1}^{20} \text{grad} U(r_{ji}). \quad (16)$$

Здесь v_1, v_2 – скорости центров масс фуллеренов. Эти уравнения определяют работу комплекса как осциллятора, однако они не являются линейно независимыми, поскольку в свободном комплексе фуллерены должны двигаться так, чтобы центр масс всего комплекса оставался на месте. Положения центров масс молекул, составляющих комплекс, будут связаны условиями

$$0.2r_1 + 0.8r_2 = 0. \quad (17)$$

Аналогичное соотношение справедливо для скоростей центров фуллеренов.

$$0.2v_1 + 0.8v_2 = 0. \quad (18)$$

Результаты расчетов свободного комплекса $C_{20}@C_{80}$

На рис. 5 показаны два ракурса траекторий выбранных атомов углерода, принадлежащих C_{20} и C_{80} , в случае свободного молекулярного комплекса. Как видно из рис. 5, в рассматриваемом случае внутренний фуллерен также участвует в угловых колебаниях с последующей переориентацией оси колебаний.

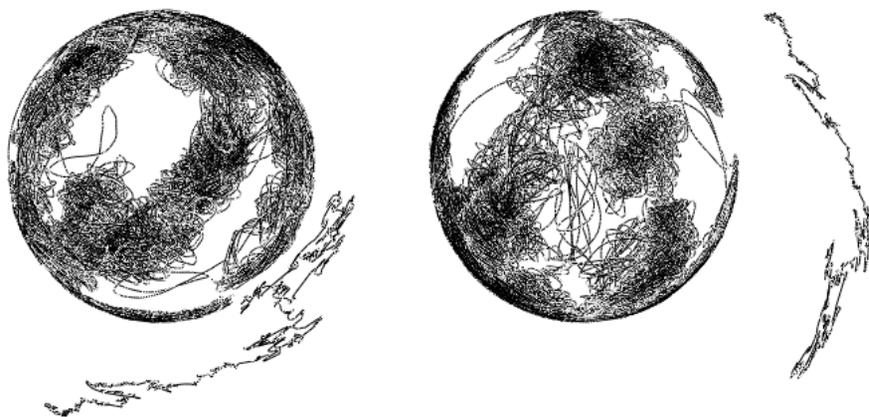


Рис. 5. Динамическое состояние свободного $C_{20}@C_{80}$ комплекса
Fig. 5. Dynamic state of the free nanocomplex $C_{20}@C_{80}$

Внешний фуллерен участвует в таких же движениях, однако происходят они в направлении, обратном движению C_{20} , и с угловой скоростью примерно в 16 раз меньшей, чем у эндодрального фуллерена. На рис. 6 приведена угловая частота вращения C_{20} .

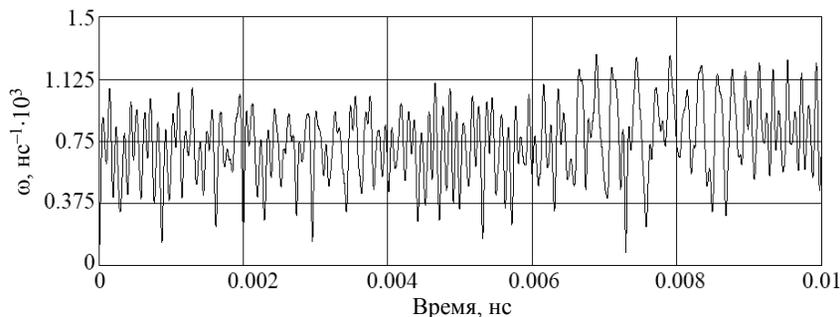


Рис. 6. Угловая частота вращения C_{20} в свободном комплексе
Fig. 6. Angular frequency of rotation of C_{20} in the free complex

Внутренний фуллерен по-прежнему вращается с частотой порядка 10^{12} с^{-1} . При этом среднее значение этой частоты немного меньше вращающегося C_{20} при закрепленном C_{80} . Как показывает рис. 7 внешняя оболочка в свободном комплексе вращается на порядок медленнее, т.е. имеет частоту около 10^{11} с^{-1} .

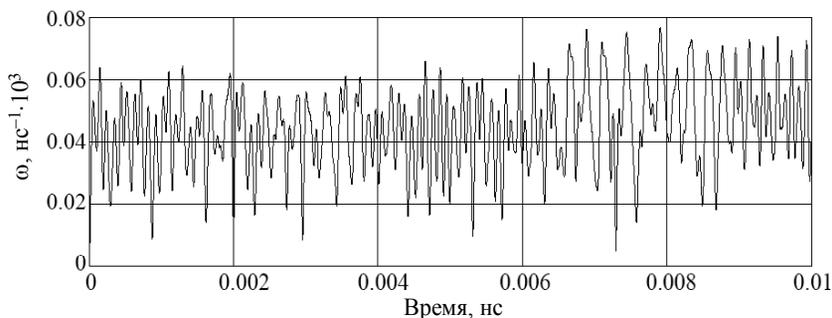


Рис. 7. Угловая частота вращения C_{80} в свободном комплексе
Fig. 7. Angular frequency of rotation of C_{80} in the free nanocomplex

Влияние электромагнитного поля на движение фуллеренов

Если один из фуллеренов в узле своей кристаллической структуры имеет положительный заряд, некомпенсированный валентными электронами, то такой фуллерен будет реагировать на внешние электромагнитные поля. С одной стороны, электрическое поле непосредственно воздействует на заряженный узел, с другой – вращающийся узел – это контур с током, т.е. элементарный магнит, который реагирует на магнитную составляющую поля. Вводя в рассмотрение заряженную точку на фуллерене, мы рассмотрели случай вращения C_{20} в закрепленном комплексе $C_{20}@C_{80}$ (рис. 8, а) при действии на него периодического электрического поля; постоянное магнитное поле с величиной вектора магнитной индукции

$B_x = 0$ Тл, $B_y = 0$, $B_z = 1$; амплитуда плоского электрического поля составляла $E_0 = 10$ кВ/м, частота поля $f = 1000$ ГГц, а проекции напряженности $E_x = E_0 \cos(f)$, $E_y = E_0 \sin(f)$, $E_z = 0$.

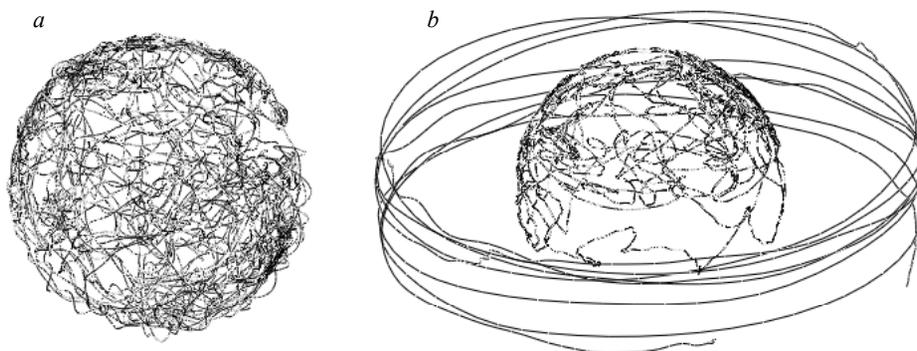


Рис. 8. Динамический портрет несвободного (a) и свободного (b) фуллеренового комплекса
Fig. 8. Dynamic image of the (a) fixed and (b) free fullerene complex

Как видно из рисунка, в этом случае изменился характер колебаний фуллере-на. Колебания получились однородными в отличие от зонного режима, характерного для незаряженных фуллеренов. В случае свободного наноконплекса, в кото-ром заряженным является экзоэдральный фуллерен, периодическое электрическое поле приводит к регулярному вращению C_{80} (рис. 8, b).

Заключение

Основные результаты работы заключаются в нахождении данного характера вращения оболочек. Показано, что в рамках каждой отдельной зоны повороты оболочек имеют характер угловых колебаний. Завершение колебаний в рамках выделенной зоны реализуется в результате поворота в пространстве оси угловых колебаний. Определены средние значения частот колебаний в случае свободного и закрепленного комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Keith E., Whitener Jr. Theoretical Studies of CH₄ Inside an Open-Cage Fullerene: Translation–Rotation Coupling and Thermodynamic Effects // Journal Physical Chemistry. 2010. V. 114(45). P. 12075–12082. DOI: 10.1021/jp104601g.
2. Keith E., Whitener Jr., Cross R.J., Saunders M., Iwamatsu Sho-ichi, Murata S., Nagase S. Methane in open-cage [60] fullene // Journal of the American Chemical Society. 2009. V. 131(18). P. 6338–6339. DOI: 10.1021/ja901383r.
3. Huang T., Zhao J., Feng M., Dunsch L., et al. A multi-state single-molecule switch actuated by rotation of an encapsulated cluster within a fullerene cage // Chemical Physics Letters. 2012. V. 552(12). P. 1–12. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.09.064.
4. Lima R.F., Brandao J., Marcio M., Moraes F. Effects of rotation in the energy spectrum of C₆₀. // The European Physics Journal D. 2014. DOI: 10.1140/epjd/e2014-40570-4.
5. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Khasanov S.S. Transition from free rotation of C₇₀ molecules to static disorder in the molecular C₇₀ complex with covalently linked porphyrin dimers: {(FeIII TPP)₂O}×C₇₀ // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 2010. V. 14(4). P. 293–297. DOI: 10.1142/S1088424610002112.

6. Warner J.H., Ito Y., Zaka M., Ge L., Akachi T., Okimoto H., Porfyrakis K., Watt A.A.R., Shinohara H., Briggs G.A.D. Rotating Fullerene Chains in Carbon Nanopeapods // *Nano Letters*. 2008. V. 8(8). P. 2328–2335. DOI: 10.1021/nl801149z.
7. Glukhova O.E., Zhanov A.I., Rezkov A.G. Rotation of the inner shell in a C20@C80 nanoparticle // *Physics of the Solid State*. 2005. V. 47(2). P. 390–396. DOI: 10.1134/1.1866425.
8. Glukhova O.E. Theoretical study of the structure of the C60@C450 nanoparticle and relative motion of the encapsulated C60 molecule // *Journal of Structural Chemistry*. 2007. V. 48. Suppl. 1. S. 141–146.
9. Dunn J.L., Hands I.D., Bates C.A. Pseudorotation in fullerene anions // *Journal of Molecular Structure*. 2006. V. 838(1–3). P. 60–65. DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.12.066.
10. Yang S., Wey T., Scheurell K., Kemnitz E., Troyanov S.I. Chlorination-promoted skeletal-cage transformations of C88 fullerene by C2 losses and a C-C bond rotation // *Chemistry*. 2015. V. 21(43). P. 15138–15141. <https://doi.org/10.1002/chem.201501549>.
11. MacKenzie R.C.I., Frost J.M., Nelson J. A numerical study of mobility in thin films of fullerene derivatives // *Phys. Chem*. 2010. V. 132(6). DOI: 10.1063/1.3315872.
12. Herman R.M., Lewis J.C. Vibration–rotation–translation spectrum of molecular hydrogen in fullerite lattices around 80 K // *Physica B: Condensed Matter*. 2009. V. 404(8–11). P. 1581–1584. DOI: 10.1016/j.physb.2009.01.029.
13. Lynden-Bell R.M., Michael K.H. Translation-rotation coupling, phase transitions, and elastic phenomena in orientationally disordered crystals // *Reviews of Modern Physics*. 1994. V. 66(3). P. 721. DOI: 10.1103/RevModPhys.66.721.
14. Griadun V.I. Vacancies in nanotubes and fullerenes // *Proceeding of the 16th International Crimean Conference on Microwave and Telecommunication Technology*. 2006. DOI: 10.1109/CRMICO.2006.256150.
15. Jaron-Becker A., Becker A. and Faisal F.H.M. Saturated ionization of fullerenes in intense laser fields // *Phys. Rev. Letters*. 2006. V. 96(143006). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.143006.
16. Stanina Z., Zhao X. Model narrow nanotubes related to C36, C32 and C20: Initial computational structural sampling // *Materials Science and Engineering B*. 2002. V. 96(2). P. 164–168. DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00312-4.
17. Bousige C., Rols S., Cambedouzou J., Verberck B., Pekker S., Kovats E., Durko G., Jalsovsky I., Pellegrini E., Launois P. Lattice dynamics of a rotor-stator molecular crystals: Fullerene-cubane C60 C8H8 // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82(19). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.195413.
18. Yang L., Chen J., Dong J. Stability of single-wall carbon nanotube tori // *Physica Status Solidi (b)*. 2004. V. 241(6). P. 1269–1273. DOI: 10.1002/pssb.200301998.
19. Ruiz A., Hernández-Rojas J., Bretón J., Llorente J.M. Low-temperature dynamics and spectroscopy in exohedral rare-gas C60 fullerene complexes // *J. Phys. Chem*. 2001. V. 114. DOI: 10.1063/1.1350918.
20. Bozhko S.I., Levchenko E.A., Semenov V.N., Bulatov M.F., Shvets I.V. Rotation dynamics of C60 molecules in a monolayer fullerene film on the WO2/W(110) surface near the rotational phase transition // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2015. V. 120(5). P. 831–837. DOI: 10.1134/S1063776115040032.
21. Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A., Mamontov D.V. and Lun-Fu A.V. MD-simulation of fullerene rotations in molecular crystall fullerite // *Crystals*. 2019. V. 9(10).
22. Hosseini-Hashemi S., Sepahi-Boroujeni A., Sepahi-Boroujeni S. Analytical and molecular dynamics studies on the impact loading of single-layered graphene sheet by fullerene // *Applied Surface Science*. 2018. V. 437. P. 366–374.

Bubenchikov M.A., Bubenchikov A.M., Mamontov D.V. (2021) ROTATIONS AND VIBRATIONS OF FULLERENES IN THE MOLECULAR COMPLEX $C_{20}@C_{80}$. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika* [Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics]. 71. pp. 35–48

DOI 10.17223/19988621/71/4

Keywords: nanomaterials, mathematical modeling, molecular dynamics, fullerenes, angular vibrations.

The aim of this work is to apply classical mechanics to a description of the dynamic state of $C_{20}@C_{80}$ diamond complex. Endohedral rotations of fullerenes are of great interest due to the ability of the materials created on the basis of onion complexes to accumulate energy at rotational degrees of freedom. For such systems, a concept of temperature is not specified. In this paper, a closed description of the rotation of large molecules arranged in diamond shells is obtained in the framework of the classical approach. This description is used for $C_{20}@C_{80}$ diamond complex. Two different problems of molecular dynamics, distinguished by a fixing method for an outer shell of the considered bimolecular complex, are solved. In all the cases, the fullerene rotation frequency is calculated. Since a class of possible motions for a single carbon body (molecule) consists of rotations and translational displacements, the paper presents the equations determining each of these groups of motions. Dynamic equations for rotational motions of molecules are obtained employing the moment of momentum theorem for relative motions of the system near the fullerenes' centers of mass. These equations specify the operation of the complex as a molecular pendulum. The equations of motion of the fullerenes' centers of mass determine vibrations in the system, i.e. the operation of the complex as a molecular oscillator.

Financial support. The research is implemented at the expenses of the Russian Science Foundation (project No. 19-71-10049).

Mikhail A. BUBENCHIKOV (Doctor of Physics and Mathematics, Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: michael121@mail.ru

Aleksey M. BUBENCHIKOV (Doctor of Physics and Mathematics, Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: bubenchikov_am@mail.ru

Dmitriy V. MAMONTOV (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: orevaore@mail.ru

REFERENCES

1. Whitener E.K. (2010) Theoretical studies of CH₄ inside an open-cage fullerene: translation–rotation coupling and thermodynamic effects. *The Journal of Physical Chemistry*. 114(45). pp. 2075–12082. DOI: 10.1021/jp104601g.
2. Whitener E.K., Cross R.J., Saunders M., Iwamatsu S-I., Murata S., Nagase S. (2009) Methane in open-cage [60] fullene. *Journal of the American Chemical Society*. 131(18). pp. 6338–6339. DOI: 10.1021/ja901383r.
3. Huang T., Zhao J., Feng M., Popov A.A., Yang S., Dunsch L., Petek H. (2012) A multi-state single-molecule switch actuated by rotation of an encapsulated cluster within a fullerene cage. *Chemical Physics Letters*. 552(12). pp. 1–12. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.09.064.
4. Lima R.F., Brandao J., Marcio M., Moraes F. (2014) Effects of rotation in the energy spectrum of C₆₀. *The European Physics Journal D*. 68(94). DOI: 10.1140/epjd/e2014-40570-4.
5. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Khasanov S.S. (2010) Transition from free rotation of C₇₀ molecules to static disorder in the molecular C₇₀ complex with covalently linked porphyrin dimers: {(FeIII TPP)₂O}×C₇₀. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 14(4). pp. 293–297. DOI: 10.1142/S1088424610002112.
6. Warner J.H., Ito Y., Zaka M., Ge L., Akachi T., Okimoto H., Porfyakis K., Watt A.A.R., Shinohara H., Briggs G.A.D. (2008) Rotating fullerene chains in carbon nanopeapods. *Nano Letters*. 8(8). pp. 2328–2335. DOI: 10.1021/nl801149z.

7. Glukhova O.E., Zhanov A.I., Rezkov A.G. (2005) Rotation of the inner shell in a C₂₀@C₈₀ nanoparticle. *Physics of the Solid State*. 47(2). pp. 390–396. DOI: 10.1134/1.1866425.
8. Glukhova O.E. (2007) Theoretical study of the structure of the C₆₀@C₄₅₀ nanoparticle and relative motion of the encapsulated C₆₀ molecule. *Journal of Structural Chemistry*. 48(1). pp. 141–146. DOI: 10.1007/s10947-007-0157-y.
9. Dunn J.L., Hands I.D., Bates C.A. (2006) Pseudorotation in fullerene anions. *Journal of Molecular Structure*. 838(1). pp. 60–65. DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.12.066.
10. Yang S., Wey T., Scheurell K., Kemnitz E., Troyanov S.I. (2015) Chlorination-promoted skeletal-cage transformations of C₈₈ fullerene by C₂ losses and a C-C bond rotation. *Chemistry*. 21(43). pp. 15138–15141. DOI: 10.1002/chem.201501549.
11. MacKenzie R.C.I., Frost J.M., Nelson J. (2010) A numerical study of mobility in thin films of fullerene derivatives. *Journal of Chemical Physics*. 132(6). DOI: 10.1063/1.3315872.
12. Herman R.M., Lewis J.C. (2009) Vibration–rotation–translation spectrum of molecular hydrogen in fullerite lattices around 80 K. *Physica B: Condensed Matter*. 404(8–11). pp. 1581–1584. DOI: 10.1016/j.physb.2009.01.029.
13. Lynden-Bell R.M., Michael K.H. (1994) Translation-rotation coupling, phase transitions, and elastic phenomena in orientationally disordered crystals. *Reviews of Modern Physics*. 66(3). pp. 721. DOI: 10.1103/RevModPhys.66.721.
14. Griadun V.I. (2006) Vacancies in nanotubes and fullerenes. *Proceeding of the 16th International Crimean Conference on Microwave and Telecommunication Technology*. DOI: 10.1109/CRMICO.2006.256150.
15. Jaron-Becker A., Becker A., Faisal F.H.M. (2006) Saturated ionization of fullerenes in intense laser fields. *Physical Review Letters*. 96(14). Article 143006. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.143006.
16. Slanina Z., Zhao X. (2002) Model narrow nanotubes related to C₃₆, C₃₂ and C₂₀: Initial computational structural sampling. *Materials Science and Engineering B*. 96(2). pp. 164–168. DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00312-4.
17. Bousige C., Rols S., Cambedouzou J., Verberck B., Pekker S., Kovats E., Durko G., Jalsovsky I., Pellegrini E., Launois P. (2010) Lattice dynamics of a rotor-stator molecular crystals: Fullerene-cubane C₆₀ C₈H₈. *Physical Review B*. 82(19). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.195413.
18. Yang L., Chen J., Dong J. (2004) Stability of single-wall carbon nanotube tori. *Physica Status Solidi (b)*. 241(6). pp. 1269–1273. DOI: 10.1002/pssb.200301998.
19. Ruiz A., Hernández-Rojas J., Bretón J., Llorente J. M. (2001) Low-temperature dynamics and spectroscopy in exohedral rare-gas C₆₀ fullerene complexes. *The Journal of Physical Chemistry*. 114(12). DOI: 10.1063/1.1350918.
20. Bozhko S.I., Levchenko E.A., Semenov V.N., Bulatov F., Shvets I.V. (2015) Rotation dynamics of C₆₀ molecules in a monolayer fullerene film on the WO₂/W(110) surface near the rotational phase transition. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 120(5). pp. 831–837. DOI: 10.1134/S1063776115040032.
21. Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A., Mamontov D.V., Lun-Fu A.V. (2019) MD-simulation of fullerene rotations in molecular crystall fullerite. *Crystals*. 9(10). Article 496. pp. 1–17. DOI: 10.3390/cryst9100496.
22. Hosseini-Hashemi S., Sepahi-Boroujeni A., Sepahi-Boroujeni S. (2018) Analytical and molecular dynamics studies on the impact loading of single-layered graphene sheet by fullerene. *Applied Surface Science*. 437. pp. 366–374. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.12.141.

Received: July 23, 2020