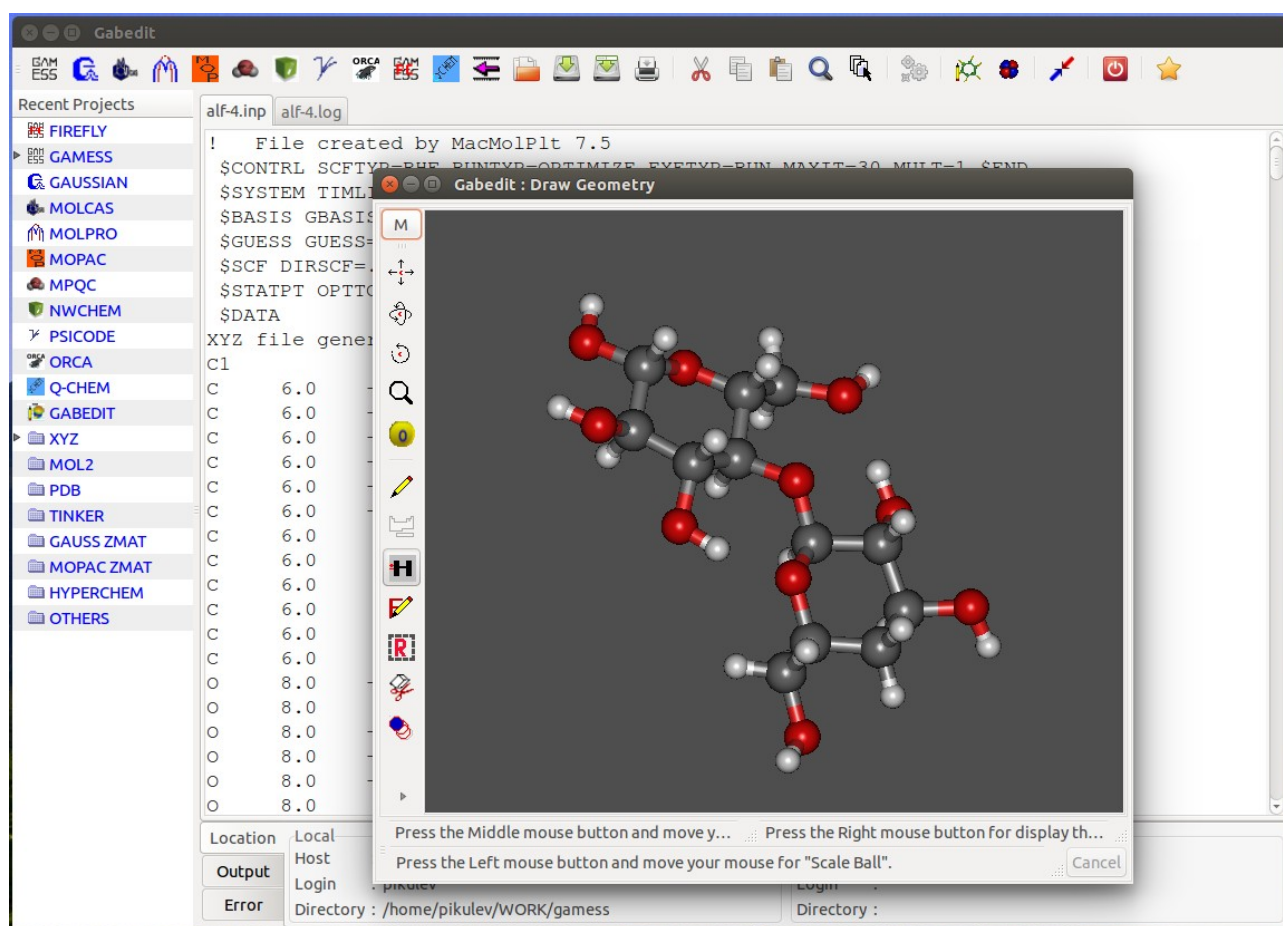


## Нанoeлектроника: квантово-химические вычисления.

### 3. Моделирование углеродных наноструктур (часть 1).

Целью данной работы является приобретение опыта создания моделей углеродных наноструктур с помощью универсального графического редактора GabEdit (свободное программное обеспечение, автор А. R. Allouche) и моделирование поведения углеродных наноструктур в контакте с другими молекулами и атомами. При этом следует иметь в виду, что качество моделирования обычно обратно пропорционально скорости алгоритма, и результаты моделирования в молекулярной механике могут существенно отличаться от результатов, полученных по алгоритмам квантово-химических расчётов.

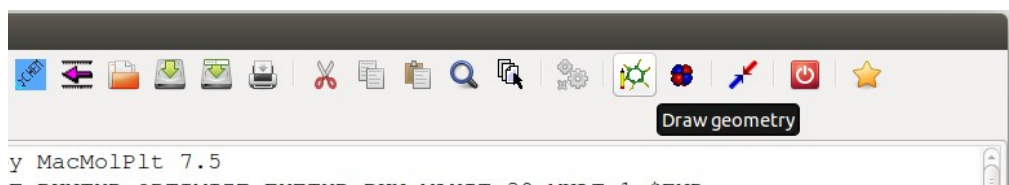
#### 1. Интерфейс программы GabEdit и общие сведения о программе.



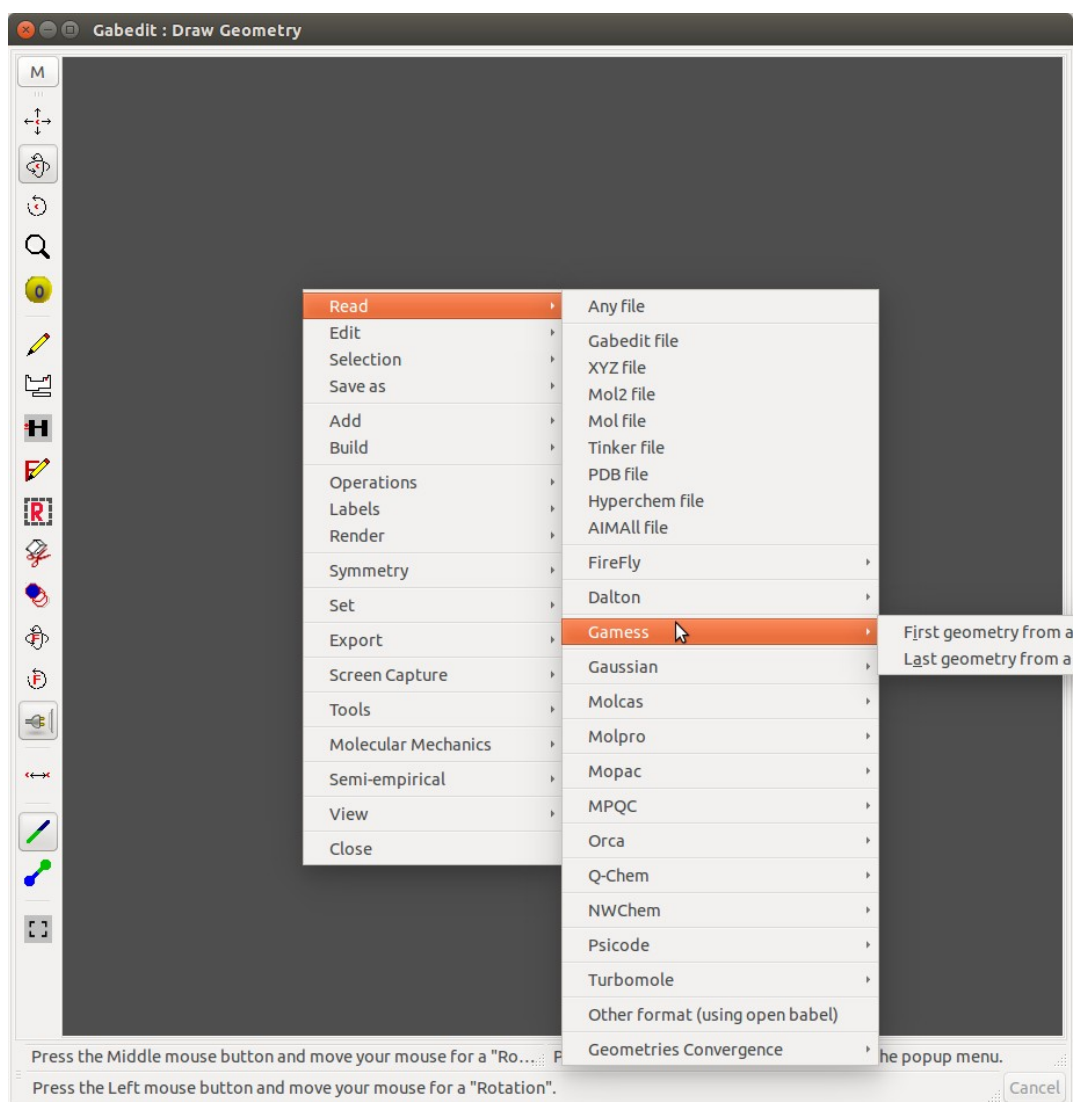
GabEdit является графической надстройкой над рядом широко известных программ квантово-химических расчётов (таких как Gamess либо Firefly, MOPAC, MolPro и других), снабжённая собственными средствами проектирования молекул и наночастиц, редактором для подготовки заданий на моделирование и различными средствами просмотра результатов расчётов. В отличие от ранее рассмотренной программы Ghemical, данный редактор является более функциональным и более популярным программным продуктом.

При старте GabEdit вы попадаете в основное окно программы, где можно формировать задания для программ квантово-химических расчётов. Однако нашей первой задачей будет

освоение графического редактора, т. е. мы будем создавать и редактировать молекулы и наноструктуры. Для перехода в графический редактор нажмите пиктограмму «Draw geometry» (см. рисунок).



С помощью правой кнопки мыши (либо нажав на пиктограмму «M») вызовите выпадающее меню графического редактора:



Используя команду  $M > Read$  из этого меню, попробуйте вывести изображения из файлов различных форматов, содержащих описания молекулярных структур. Рекомендуется прочесть файлы с расширением *.xyz* – это один из самых распространённых форматов хранения структурной информации. Вы можете взять пример такого файла на сайте, где находится данное пособие (ссылка «*полезные файлы*»), либо сконвертировать *.gpr* или *.inp* формат в формат *.xyz* с помощью программы OpenBabel. Можно воспользоваться соответствующим пунктом выпадающего меню, либо же, как раньше, сделать это в терминале:

## obabel СтарыйФайл.gpr -О НовыйФайл.xyz

Обратите внимание: GabEdit без проблем строит изображение молекулы из корректно сформированного log-файла программы Gamess (исходная геометрия либо результат расчёта), но .inp-файлы воспроизводит только в текстовом виде.

Три пиктограммы, находящиеся ниже пиктограммы «М» в графическом редакторе, в соответствии с обозначениями используются (1) для перемещения молекулы в плоскости изображения; (2) для трёхмерного вращения и (3) для поворота молекулы в плоскости изображения. Пиктограмма с изображением лупы выбирается в случае масштабирования изображения. Во всех случаях при работе с изображением молекулы используйте левую кнопку мыши. Поскольку скорость перемещения изображения в программе выбрана крайне неудачно (она уменьшается с увеличением сложности молекулы), часто приходится применять пиктограмму «0» - размещение молекулы автоматически в оптимальном ракурсе, по центру графического окна. Средняя кнопка мыши в любых ситуациях используется для трёхмерного вращения. Используйте *M > Edit > Delete Molecule* для очистки области вывода.

**Bug!** в Ubuntu-версии программы при смене фокуса окна либо при загрузке нового файла перестают работать практически все команды редактирования, перемещения и масштабирования. Всё восстанавливается очень просто – нажмите и отпустите клавишу **Ctrl**.

## 2. Визуализация и редактирование молекулы фуллерена.

Фуллерены являются полыми квазинульмерными системами и представляют собой молекулярные формы  $sp^2$ -углерода. Эти наноаллотропы углерода являются выпуклыми замкнутыми многогранниками с пяти- и шестиугольными гранями. Пятичленные кольца называются пентагонами ( $C_5$ ), шестичленные – гексагонами ( $C_6$ ). Согласно теореме Эйлера для построения таких фигур из  $n$  вершин, необходимо 12 пятиугольных граней и  $(n/2-10)$  шестиугольных граней [1].

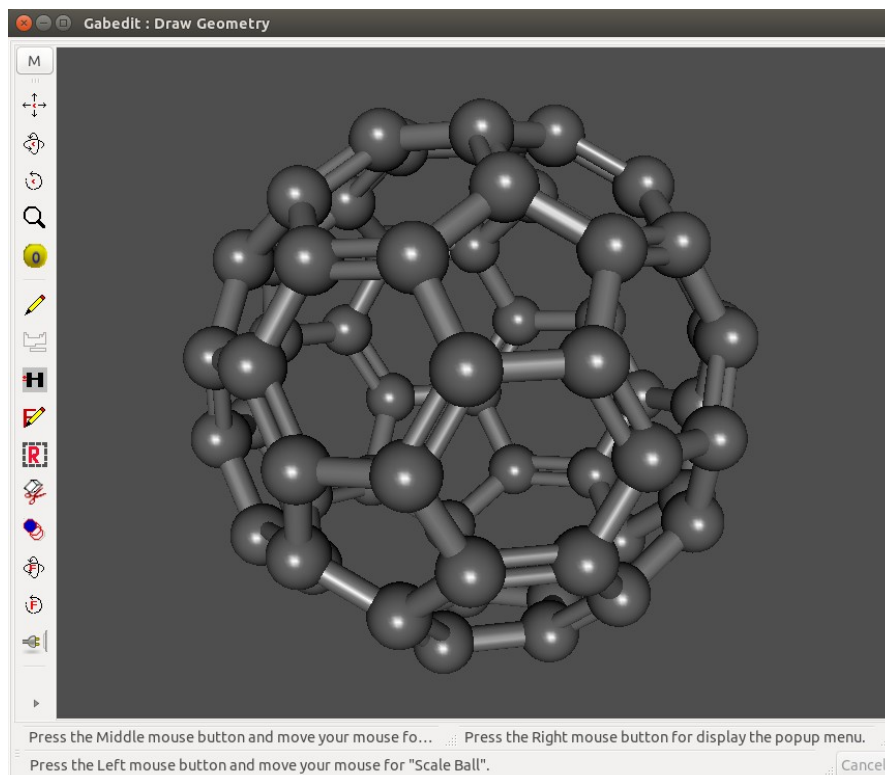
Скопируйте в свой рабочий каталог с сайта файл **c60.hin**. Откройте этот файл в программе **GabEdit** с помощью *M > Read > Hyperchem File*. Перед вами структура молекулы фуллерена  $C_{60}$ : 20 гексагонов и 12 пентагонов. Все атомы углерода в молекуле фуллерена  $C_{60}$  эквивалентны, так как каждый атом принадлежит одновременно двум гексагонам и одному пентагону. Однако с точки зрения химических связей не всё здесь верно. В программе GabEdit напрямую не устанавливается молекулярная связь типа *Conjugated*, поэтому следует отредактировать связи между атомами углерода так, как показано на рисунке: в шестичленных углеродных кольцах должны чередоваться двойные и одинарные связи, в пятичленных кольцах должны остаться только одинарные связи. Для редактирования используйте пиктограмму в виде карандаша (*Insert/Change atoms or bonds*): щелчок по связи циклически изменяет её вид. При переключении между окнами не забывайте про клавишу **Ctrl**.

Проверить «правильность» конструкции молекулы фуллерена можно с помощью команды *M > Add > Add Hydrogens*. Если молекула корректно построена, ни один атом водорода не будет добавлен. Если же водород присоединился, удалите его командой *M > Edit > Remove hydrogens atoms* и откорректируйте связи между атомами углерода. После этого проведите геометрическую оптимизацию молекулы с помощью *M > Molecular Mechanics > Optimization*. Оставьте параметры оптимизации по умолчанию. Сохраните результат командой *M > Save as > GabEdit file*.

Несколько советов по редактированию молекул. Удалять атомы по одному можно с помощью пиктограммы с изображением ножниц и резинки. Удаление связи не удаляет атомы, между которыми эта связь была создана. Существует отмена действия – клавиша «u», возврат

действия – клавиша «U», однако не забывайте, что язык **должен быть установлен в «En»**. Для удаления группы атомов вначале воспользуйтесь пиктограммой с буквой «R» для выделения группы.

У созданной молекулы измерьте диаметр, нажав на пиктограмму в виде отрезка (Measure). При этом на изображении потребуется выделить два или несколько атомов, между которыми будет определено расстояние. Рассчитайте среднее значение по нескольким измерениям. Полученные данные, включая изображение полученного фуллерена (*M > Screen Capture > Copy to clipboard*), занесите в отчёт.

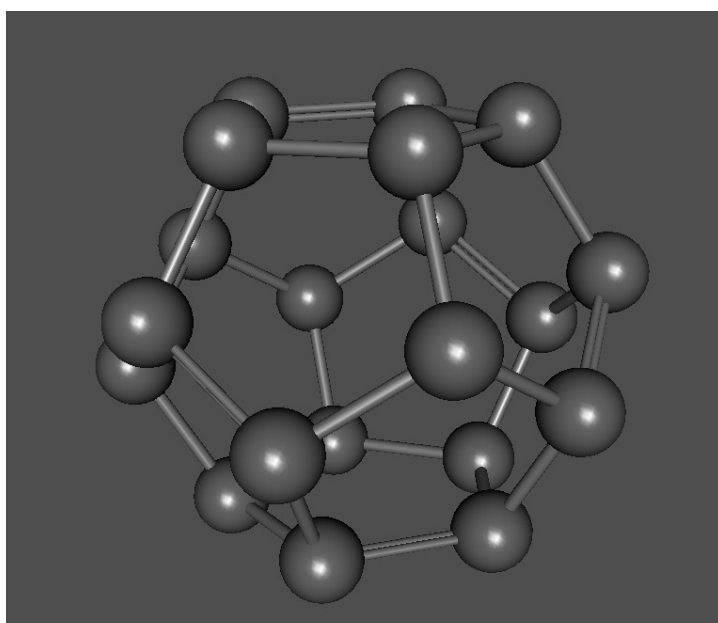
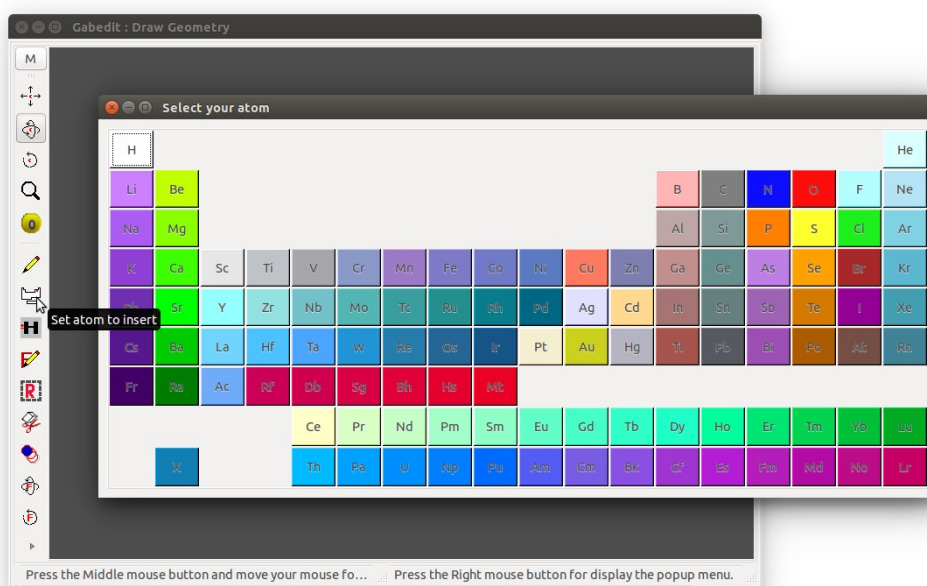


### 3. Создание и расчёт оригинальной молекулы фуллерена.

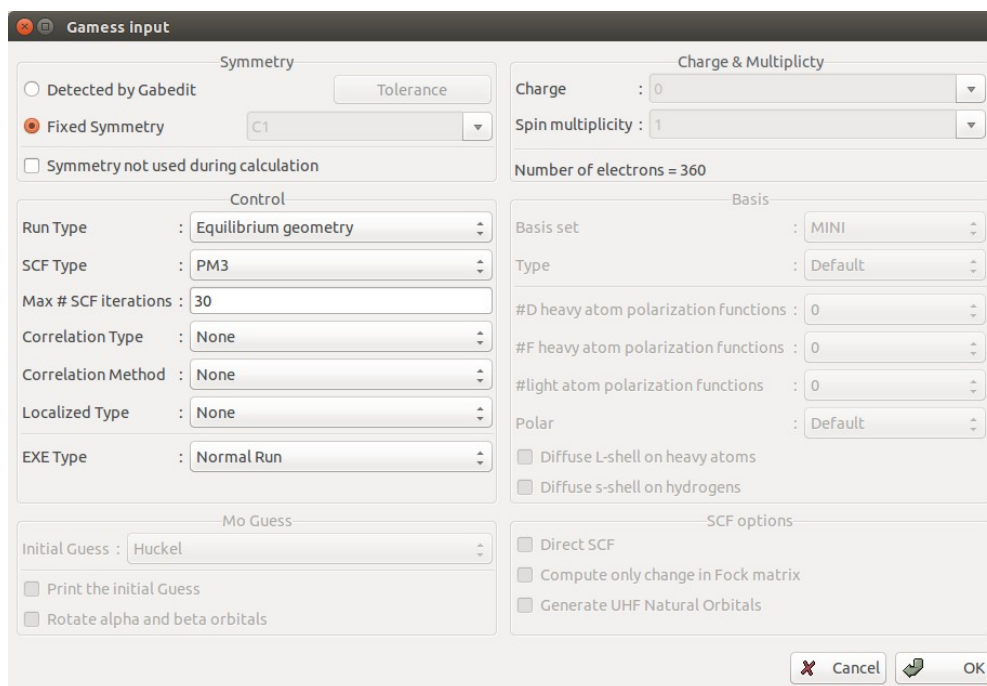
Фуллерены подразделяют на два семейства: низшие и высшие. В низших фуллеренах число вершин  $n$  меньше 60 ( $C_{n<60}$ ), в высших – больше 60.

Попробуйте сами создать молекулу низшего фуллерена  $C_{20}$ , которая пригодится для дальнейших вычислительных экспериментов. Данный простейший фуллерен состоит из 5-членных углеродных колец с одной двойной связью в каждом кольце. Для изображения атома углерода выберите в редакторе геометрии пиктограмму со стилизованной таблицей Менделеева и щёлкните по атому углерода (см. скриншот). Для перехода в режим изображения атомов используется пиктограмма с карандашом.

Для удобства работы установите режим *M > Render > Hide hydrogen atoms*. Проведите оптимизацию геометрии созданной молекулы методом молекулярной механики, измерьте диаметр фуллерена, сохраните результат. Обратите внимание, что в этой молекуле фуллерена останется несколько свободных связей, к которым может присоединиться водород.

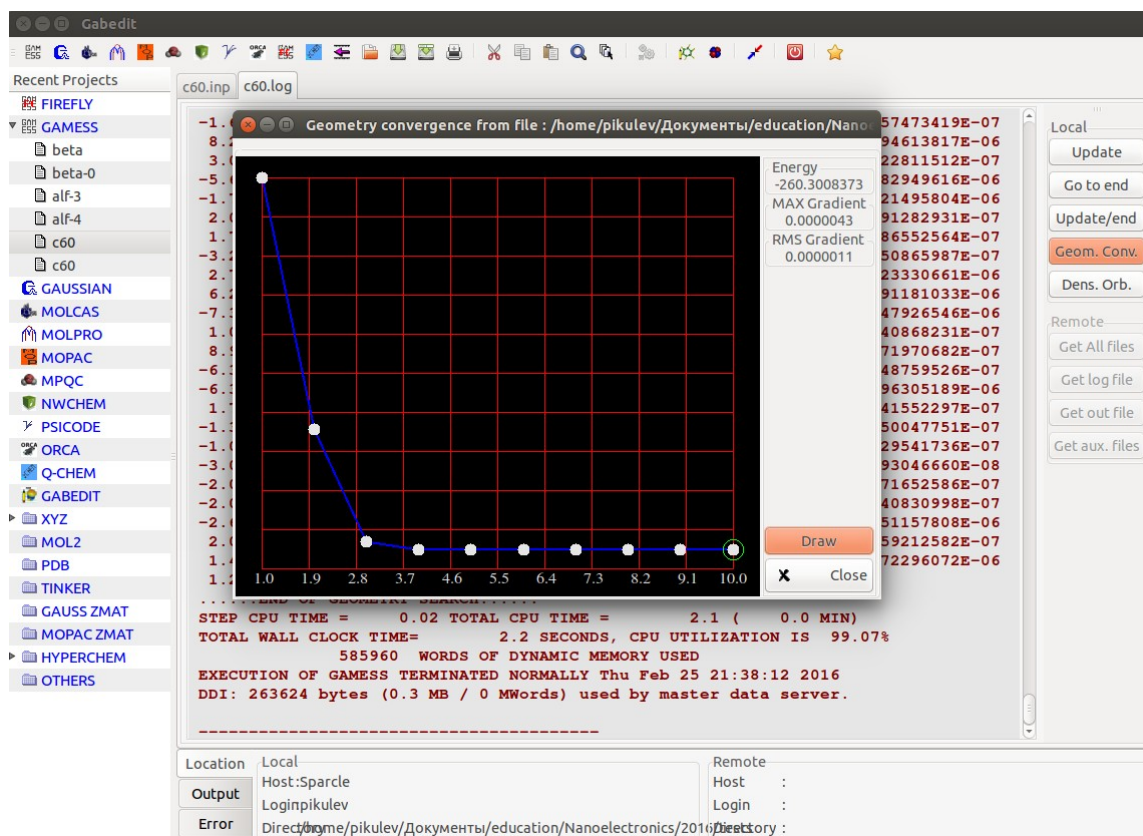


Теперь сформируем внутри программы GabEdit файл для программы Gamess с целью более точной оптимизации геометрии. Для этого в первую очередь закроем окно редактора геометрии, и в главном окне программы GabEdit нажмём на пиктограмму с символами «GAMESS» (первая в ряду). Появится диалоговое окно *Gamess input*, пользуясь которым, можно сформулировать расчётную задачу. Выберите полуэмпирический метод оптимизации геометрии, например так, как показано на рисунке, и нажмите кнопку «OK».



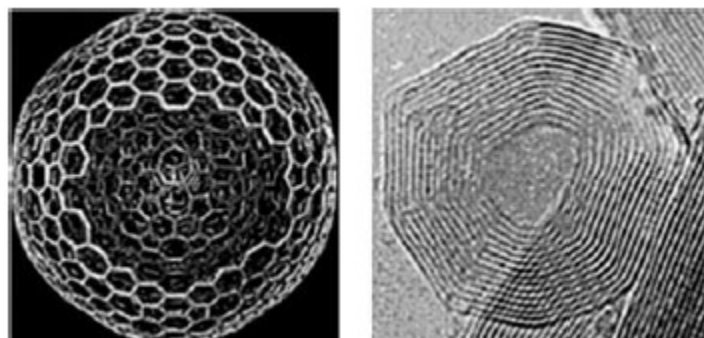
В текстовом окне в программе GabEdit появится текст автоматически сформированного **inp**-файла с координатами атомов, с которыми вы ранее работали в графическом окне. Командой меню *File > Save* сохраните файл, указав расширение **.inp**, и закройте программу GabEdit. Запускать расчётный файл на выполнение в программе *Gamess* (в нашем случае) лучше всего в режиме командной строки так, как было рассмотрено в предыдущем разделе пособия. Итак, проведите оптимизацию геометрии созданной вами молекулы  $C_{20}$ , и после успешного завершения расчёта вновь откройте в программе GabEdit ваш **inp**-файл: автоматически вместе с ним будет загружен и **log**-файл (с тем же именем) с результатами расчёта. Если log-файл не загрузился, значит – произошла ошибка при вычислениях.

С помощью кнопки «Geom. Conv.» можно посмотреть ход изменения энергии молекулы в результате оптимизации (см. скриншот). В окне с графиком энергии можно выбрать любую расчётную точку и нажать кнопку «Draw» – откроется окно редактора геометрии и отобразится структура молекулы в соответствующей точке. В отчёт занесите результаты оптимизации геометрии вместе с изображением полученного фуллера.



#### 4. Создание onions.

Ниже приведены изображения многооболочечного фуллерена – onions (*nano-onion*) [1]. Такие структуры также носят названия *нанолуковиц*. Луковичные формы углерода представляют собой несколько выпуклых углеродных оболочек, вложенных друг в друга.



Постройте модель устойчивого многооболочечного фуллерена. Для этого можно использовать не только существующие у вас файлы  $C_{60}$  и  $C_{20}$ , но и различные модели, предоставляемые редактором GabEdit. Для этого в окне редактора геометрии воспользуйтесь командой  $M > Add\ a\ fragment$ . Корректное добавление фрагмента в структуру молекулы требует довольно изощрённой последовательности действий.

В появившемся дополнительном окне раскройте пункт *Fullerenes*, щёлкните по названию подходящего фуллерена, и, если это первый фрагмент, будет достаточно щёлкнуть левой клавишей мыши по основному окну редактора геометрии. Если же вы хотите прибавить фрагмент к уже существующей молекулярной структуре, сначала нужно в дополнительном

окне с изображением вводимого фрагмента щёлкнуть по красному кружку, символизирующему атом, удаляемый при зацеплении фрагмента (обычно это атом водорода), затем – по зелёному кружку (присоединяемый атом) и, наконец, щёлкнуть в основном окне графического редактора с таким расчётом, чтобы появившаяся молекула фуллерена оказалась бы в свободном пространстве (тогда все появившиеся атомы можно будет легко выделить и переместить). Если бы вы хотели соединить фрагменты в молекулярную цепочку, третий щелчок мышью пришёлся бы, скорее всего, на какой-либо атом водорода, который заместился бы вводимым фрагментом.

Используйте команду  $M > Add > Add hydrogens$ , чтобы моделировать структуру в более реалистичном состоянии. Оптимизируйте геометрию ониона каким-либо из имеющихся в наличии методов молекулярной механики и рассчитайте его энергию. Подберите такие размеры вложенных углеродных оболочек, чтобы в результате оптимизации не наблюдался коллапс системы. Рассчитайте, насколько изменился радиус внешнего и внутреннего фуллерена после превращения в онион. Каково среднее расстояние между оболочками? Насколько оно отличается от длины связи между молекулами углерода? Сохраните результаты вычислений и занесите изображение полученного ониона и ответы на предложенные вопросы в отчёт.

### 5. Создание экзофуллерена и эндофуллерена.

Если фуллерен взаимодействует с какими-либо атомами или молекулами снаружи своей оболочки, то его называют экзофуллереном. А если инородные атомы, молекулы, наночастицы размещаются внутри углеродного многогранника, то образуется эндофуллерен [1]. Создайте экзофуллерен путем размещения вблизи его оболочки сначала одного атома или молекулы, затем нескольких. В качестве возможных вариантов можно построить экзофуллерены серии  $C_{60}F_x$  с  $x = 2 \div 60$ , существование которых экспериментально доказано [2]. Наиболее стабильными фторированными фуллеренами являются соединения  $C_{60}F_{18}$ ,  $C_{60}F_{36}$ ,  $C_{60}F_{48}$ . Интересной особенностью этих экзофуллеренов является то, что атомы фтора присоединяются только к одной части фуллерена. Такой характер расположения атомов фтора должен приводить к искажению сферической формы исходного полого фуллерена.

Для выполнения этого задания попробуйте разбросать атомы фтора в непосредственной близости от молекулы фуллерена  $C_{60}$ , и проведите оптимизацию геометрии. Попробуйте искусственно заменить ряд двойных связей в молекуле  $C_{60}$  одинарными, а появившиеся свободные связи занять фтором. Результаты занесите в отчёт.

Широко известно использование фуллеренов в качестве контейнеров для транспорта лекарственных препаратов или вакцин. Постройте такой эндоэдральный фуллерен путем заполнения его внутреннего пространства вашей молекулой, созданной на первом занятии, либо молекулой из раздела  $M > Add a fragment \rightarrow Drugs$ . Проведите оптимизацию геометрии, полученное изображение и описание к нему поместите в отчёт, сделайте выводы.

---

### Цитированная литература:

1. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. – УроРАН, 2008. – 168 с.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.