**Практическая работа 2**

**«Атомная структура и форма наночастиц»**

Наночастицы являются особым состоянием конденсированного вещества и характеризуются своей структурой и внешней формой.

В данной работе мы покажем, как структура и форма наночастицы, ее геометрические, электронные и энергетические характеристики могут изменяться в зависимости от размера наночастицы, т.е. от количества входящих в нее атомов.

Для моделирования будем использовать полуэмпирические методы ab initio Хартри-Фока. Углеродные и кремниевые системы хорошо моделируются этими методами.

Цель расчетов – оценить геометрические, электронные и энергетические характеристики наносистемы, в зависимости от ее формы и размера.

Энергию связи частиц в наносистеме вычисляем по формуле

,

где E(atom) – энергия свободного атома, E(cluster, N) – энергия N-атомного кластера.

**Вариант 1.** **Моделирование углеродных нанокластеров**

Проведем сравнительное изучение энергии линейных углеродных кластеров (цепочек) и плоских кластеров, имеющих графеноподобную структуру (состоящих их гексагональных ячеек). Расчет линейных кластеров мы начинаем с N=2, а гексагональных с N=6, потому что для построения минимальной гексагональной частицы необходимо именно 6 атомов. Примеры наноструктур (для моделирования) показаны на рис.1.



Рис. 1. Атомные схемы линейной углеродной цепочки (слева) и графеноподобного плоского кластера (справа).

Результаты расчета энергии связи в наночастице должны быть представлены в виде таблицы и графика (рис. 2).



Рис. 2. Зависимость энергии связи (по абсолютной величине) для углеродных частиц. 1- линейные цепочки, 2 - графеноподобные кластеры.

Необходимо выполнить:

1. Установить на компьютере необходимое программное обеспечение: программу pcgamess.exe и программу-просмортщик ChemCraft.
2. Провести квантово-химические расчеты для одного атома углерода.
3. Провести квантово-химические расчеты состояний наночастиц и рассчитать значение энергии связи между атомами в наночастице.

Первый расчет проводится для одного атома углерода. Затем проводятся расчеты для систем с увеличивающимся числом атомов углерода, варьируется форма наночастиц (цепочка, графеноподбный кластер).

Заполняется таблица:

Таблица 1. Энергия связи в кластере (в эВ) для различных форм кластера.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| КластерС(N) | Цепочечный кластер | Графеноподобный кластер |
| ***E(cluster, N)*** | ***Еb*** | ***E(cluster, N)*** | ***Еb*** |
| C |  |  |  |  |
| C2 |  |  |  |  |
| C4 |  |  |  |  |
| C6 |  |  |  |  |
| C10 |  |  |  |  |
| C14 |  |  |  |  |
| C17 |  |  |  |  |
| C19 |  |  |  |  |
| C22 |  |  |  |  |

По данным таблицы построить графики зависимости Еb(N), сделать вывод.

**Вариант 2. Моделирование алмазоподобных нанокластеров**

Алмазоподобные кластеры предполагают содержание в себе атомов углерода в sp3-гибридном состоянии, что отражается в геометрии наночастицы: углы между связями ~109º, длина связи ~1,5 Å.

Для моделирования алмазоподобных кластеров нужно построить частицы, схемы которых показаны на рис. 3. Из расчета оптимизации геометрии наночастиц извлечь данные о геометрических параметрах наночастиц и заполнить таблицу (табл. 2)



Рис. 3. Схема алмазоподобных наносластеров. Белые кружки - атомы углерода, черные - атомы металла (или водорода).

Таблица 2. Геометрические параметры (d, din, dout, θ, θin, θout) для алмазоподобных кластеров C5 и C8, терминированных атомами H, Li.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Кластер | Параметр  | H | Li |
| C5 | d, Å θ, º  |  |  |
| С8 | din, Å dout, Åθin, º θout, º  |  |  |

Интересно также сравнить энергетические характеристики углеродных кластеров с различным терминированием, а именно: сравнить энергии адгезии (***Eadh***) для атомов металла (или водорода, хлора), насыщающих связи краевых атомов углерода:

$$Eadh=\frac{E\left(system\right)-A\*E\left(carbon\right)-N\*E(met,Н,Cl)}{N(met,H,Cl)},$$

где ***E***(system) – энергия релаксированной системы, состоящей из углеродного нанокластера и атомов металла (или водорода), терминирующих его; ***E***(carbon) и ***E***(Me H или Cl) – энергии отделенных друг от друга углеродного кластера и группы терминирующих атомов, геометрии которых взяты из релаксированной системы; ***A*** – количество атомов углерода; ***N***(Me или H,Cl) – число атомов металла (или водорода, галогена), использованных для терминирования.

Таблица 3. Энергия адгезии (в эВ) для различных типов атомов.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | H | Li |
| C5 |  |  |
| C8 |  |  |

**Задание:**

1. В программе ChemCraft построить нанокластеры, имеющие определенный состав и геометрию (рис. 3): два кластера С5Х12  и два кластера С8Х18. Х – атомы водорода и лития. Сохранить геометрии кластеров файлами с расширением xyz.
2. Создать файлы-задания для расчетов оптимизации геометрии построенных нанокластеров в программе PC GAMESS.
3. Провести квантово-химические расчеты для одного атома углерода, одного атома водорода и одного атома лития.
4. Провести расчеты оптимизации геометрии нанокластеров в программе PC GAMESS.
5. Заполнить таблицы 2 и 3, сделав предварительные расчеты значений энергии адгезии.
6. Сделать выводы по работе.

Оформить отчет по практической работе.

**Вариант 3. Моделирование химической реакции**

Наноалмазные часицы имеют перспективы применения в медицине и фармакологии. Например, наноуглеродная частица кубан С8Н8 имеет запасенную энергию (геометрия частицы не отвечает ни одному из видов гибридизации АО углерода) и эта энергия может быть выделена при сообщении кубану энергии извне для активации реакции перехода в другую более стабильную частицу.

Преобразоваться кубан может в углеродную наночастицу, например, в адамантан С10Н16. Адамантан – стабильный наноалмаз, атомы углерода в нем имеют sp3 гибридизацию.



а) б) в)

Рис. 4. а) кубан; б) молекула воды; в) адамантан.

**Задание:**

1. Построить молекулы кубана, наноалмаза, воды и кислорода. Рассчитать в программе PC GAMESS их оптимальную геометрию и полную энергию.
2. Cогласно реакции: + ΔE

Рассчитать ее тепловой эффект ΔE.

1. Заполнить таблицу и сделать вывод.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Молекула | Etot,eV | E1= | E2= | ΔE,eV |
|  | ??? | ??? |  | ??? |
|  | ??? |  |
|  | ??? |  | ??? |
|  | ??? |  |

Варианты

|  |  |
| --- | --- |
| 1 | Шулика, Емельянченко, Корнеева, Кущ. |
| 2 | Жаркова, Рибалко, Голобоков, Горбенко, Боклаг |
| 3 | Моргун, Костусяк, Колода, Шостак, Лазаренко |