

Устойчивость цепочек из фуллеренов C_{20}

Л. А. Опенов¹⁾, И. В. Давыдов, А. И. Подливаев

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет), 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 марта 2007 г.

Устойчивость метастабильных цепочек $(C_{20})_N$, в которых фуллерены C_{20} соединены друг с другом прочными ковалентными связями, исследована путем численного моделирования с использованием потенциала сильной связи. Определены различные каналы утраты комплексами $(C_{20})_N$ своей цепочно-кластерной структуры, включая распад кластеров C_{20} , их слияние друг с другом, а также отделение одного фуллерена C_{20} от цепочки. Методом молекулярной динамики непосредственно рассчитаны времена жизни цепочек $(C_{20})_N$ с $N = 3–7$ при $T = (2000–3500)$ К. Показано, что устойчивость цепочек хотя и понижается с ростом N , но остается достаточно высокой даже при $N \gg 1$. Интересным побочным результатом работы стало обнаружение новых изомеров $(C_{20})_N$ с комбинацией межкластерных связей различного типа и с максимальной энергией связи фуллеренов в цепочке.

PACS: 36.40.Qv, 61.48.+c, 71.15.Pd

После экспериментального обнаружения в 2000 г. наименьшего возможного фуллерена C_{20} [1], см. рис.1а, значительное внимание привлекает вопрос о

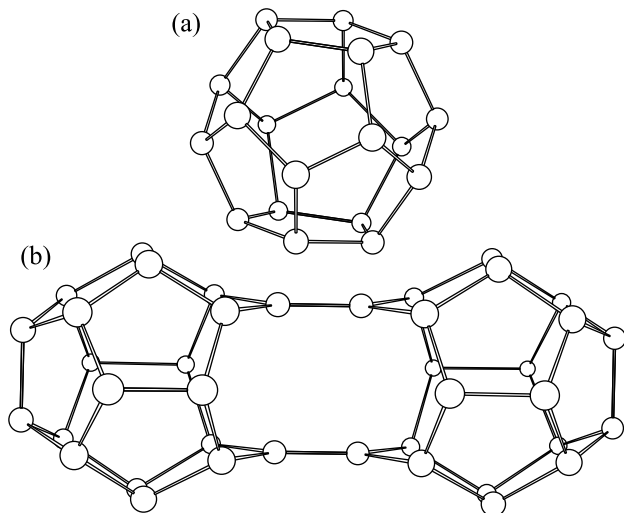


Рис.1. (а) Фуллерен C_{20} ; (б) Изомер *ореп*-[2+2] кластерного димера $(C_{20})_2$. Энергия связи фуллеренов в димере $\Delta E = 2.470$ эВ/ C_{20}

существовании твердого вещества – фуллерита – на его основе (по аналогии с фуллеритом, состоящим из фуллеренов C_{60} [2, 3]). Теоретические расчеты [4–7] свидетельствуют о возможности формирования конденсированного состояния из фуллеренов C_{20} , хотя согласия по поводу кристаллической структуры этого гипотетического кластерного вещества пока нет

[5–7]. Экспериментально, помимо фуллерена C_{20} , наблюдались лишь заряженные димеры $(C_{20})_2^+$, а также комплексы $(C_{20})_N^+$ с $N = 3–13$ [8]. Сообщения [9, 10] о синтезе кристаллов C_{20} остаются неподтвержденными. В отличие от фуллерита C_{60} , в котором отдельные кластеры связаны друг с другом за счет слабого ван-дер-ваальсовского притяжения, межкластерные связи в фуллерите C_{20} должны иметь, согласно теории [4–7], ковалентную природу, и поэтому быть очень прочными. С одной стороны, это может способствовать устойчивости твердой фазы. С другой стороны, сильное взаимодействие между кластерами способно привести к переходу в другую атомную конфигурацию (даже не кристаллическую, а аморфную).

Ранее мы показали [11], что при высокой температуре потеря изолированным фуллереном C_{20} своей сферической формы происходит не путем его перехода в равновесный изомер “чаша” с минимальной полной энергией E , а путем распада в различные энергетически невыгодные квазиодномерные или квазидвумерные конфигурации. Утрата молекулярной структуры димером $(C_{20})_2$, см. рис.1б, может происходить уже как из-за распада одного из фуллеренов C_{20} , так и из-за слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} [12, 13]. При этом высота U наименьшего энергетического барьера, ограничивающего исходную метастабильную конфигурацию, уменьшается от ≈ 5 эВ до ≈ 2.5 эВ [12], что влечет за собой уменьшение энергий активации соответствующих процессов и, как следствие, уменьшение времени жизни при данной температуре [13]. При увеличении числа фуллеренов в комплексах $(C_{20})_N$ с $N > 2$ можно ожидать

¹⁾e-mail: LAOpenov@mephi.ru

как стабилизации метастабильного состояния за счет увеличения числа ближайших соседей у каждого фуллерена, так и возникновения новых механизмов потери устойчивости.

В качестве первого шага к анализу устойчивости макроскопических трехмерных кластерных структур на основе фуллеренов C_{20} в настоящей работе теоретически исследована термическая устойчивость квазиодномерных цепочек $(C_{20})_N$. Ранее такие метастабильные цепочки с различными типами связей между фуллеренами (рис.2а-с) рассматривались

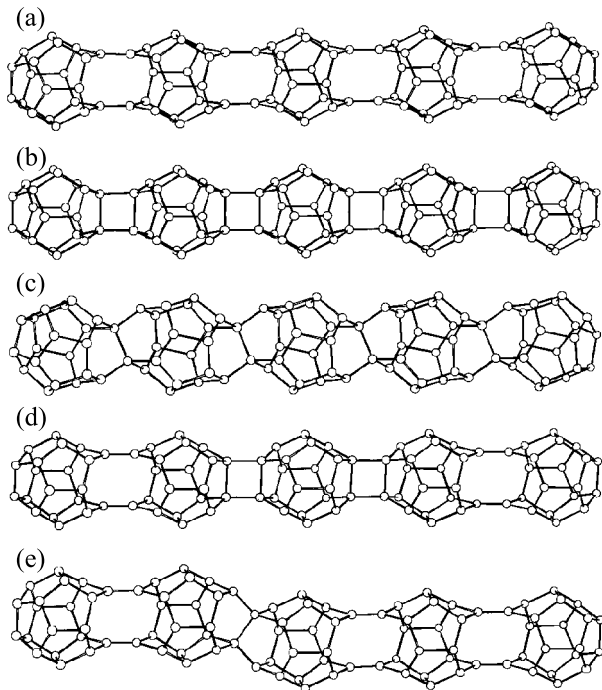


Рис.2. Цепочки $(C_{20})_5$ с межкластерными связями *open*-[2+2] (а), [2+2] связями (b) и “искривленными” связями (с), а также цепочки с комбинацией *open*-[2+2] и [2+2] связей (d) и *open*-[2+2] и “искривленных” связей (е). Энергии связи ΔE фуллеренов в цепочках равны 3.598 эВ/ C_{20} (а), 2.298 эВ/ C_{20} (b), 3.511 эВ/ C_{20} (с), 2.973 эВ/ C_{20} (d), 3.630 эВ/ C_{20} (е)

в рамках теории функционала плотности (DFT) и путем комбинации приближения сильной связи с DFT (метод DFTB) [4, 7]. Было показано, что при фиксированном N максимальную величину энергии связи фуллеренов $\Delta E = E(C_{20}) - E[(C_{20})_N]/N$ (то есть наименьшую полную энергию $E[(C_{20})_N]$) имеют цепочки со всеми межкластерными связями *open*-[2+2], как и в изомере $(C_{20})_2$ с минимальной величиной $E[(C_{20})_2]$, см. рис.1b.

Мы использовали для расчетов метод сильной связи [14], который хорошо зарекомендовал себя при мо-

делировании как малых кластеров, так и макроскопических структур углерода (ранее мы с успехом применили его для исследования различных характеристик фуллеренов C_{20} , C_{60} и других углеродных систем [11–13, 15, 16]). Прежде всего мы убедились, что этот метод приводит к такой же последовательности в расположении цепочек $(C_{20})_N$ по степени их “энергетической выгодности” (то есть по величине ΔE), как и более строгие расчеты на основе DFT [4, 7]. В соответствии с данными работ [4, 7] мы нашли, что величина ΔE максимальна в цепочках со связями *open*-[2+2] и несколько меньше в цепочках с “искривленными” (*twisted*, по терминологии авторов [7]) связями. Экстраполяция данных, полученных для $N = 3–12$, к $N \rightarrow \infty$ дает $\Delta E = 4.341$ эВ/ C_{20} , 4.338 эВ/ C_{20} и 2.744 эВ/ C_{20} для *open*-[2+2], “искривленных” и [2+2] связей, соответственно, см. рис.3.

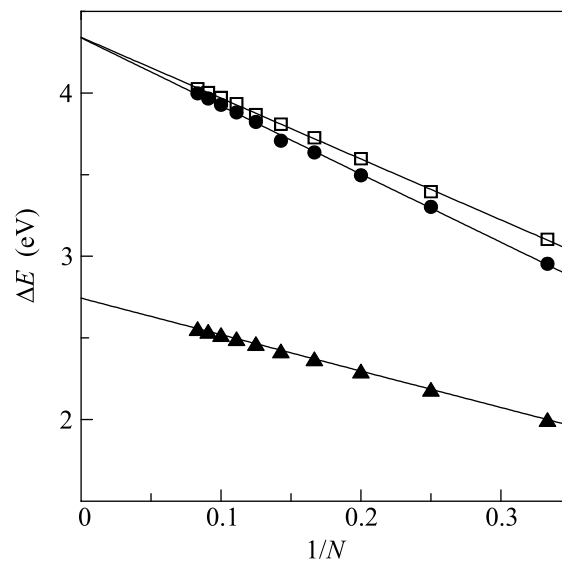


Рис.3. Зависимости энергии связи ΔE фуллеренов C_{20} в цепочках $(C_{20})_N$ с различными межкластерными связями от $1/N$. Треугольники – все связи [2+2], квадраты – все связи *open*-[2+2], кружки – все связи “искривленные”, см. рис.2а-с. Сплошные линии – аппроксимации методом наименьших квадратов

Кроме того, мы обнаружили, что возможны комбинации различных типов межкластерных связей, см. рис.2d,e. Энергии связи ΔE при этом, как правило, лежат между соответствующими значениями ΔE для цепочек с одним типом связи (рис.2d). Но есть и интересное исключение. При $N \geq 4$ наличие одной или нескольких “искривленных” связей в цепочке с *open*-[2+2] связями может приводить к увеличению ΔE , то есть к понижению полной энергии.

Таким образом, с энергетической точки зрения, наиболее выгодна комбинация *ореп*-[2+2] и “искривленных” связей. При этом, однако, выигрыш в энергии оказывается настолько мал (ср. рис.2а,е), что конфигурации с одними лишь *ореп*-[2+2] связями и комбинацией *ореп*-[2+2] и “искривленных” связей являются почти вырожденными по энергии.

Для исследования термической устойчивости цепочек $(C_{20})_N$ мы использовали метод молекулярной динамики. В качестве исходных выбирались конфигурации со всеми связями *ореп*-[2+2]. В начальный момент времени каждому атому сообщались случайные скорости и смещения так, чтобы импульс и момент импульса всей системы были равны нулю. Затем вычислялись действующие на атомы силы, после чего классические уравнения движения Ньютона решались численно с шагом по времени $t_0 = 2.72 \times 10^{-16}$ с. Полная энергия системы (сумма потенциальной и кинетической энергий) оставалась неизменной в процессе моделирования, что отвечает ситуации, когда система не находится в состоянии теплового равновесия с окружением [15]. При этом динамическая температура T является мерой энергии относительного движения атомов и вычисляется по формуле [17,18] $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} k_B T (3n - 6)$, где $\langle E_{kin} \rangle$ – усредненная по времени кинетическая энергия всей системы, k_B – постоянная Больцмана, $n = 20N$ – число атомов в цепочке из N фуллеренов C_{20} . Поскольку времена жизни τ комплексов $(C_{20})_N$ до момента утраты ими своей кластерно-цепочечной структуры экспоненциально возрастают при понижении T и, кроме того, время, необходимое для проведения численных расчетов при данной величине T , увеличивается с ростом N пропорционально N^3 , мы ограничились моделированием цепочек с $N \leq 7$ при $T = (2000-3500)$ К. Тем не менее, нам удалось проследить эволюцию этих цепочек в течение $t > 1$ нс (и даже $t > 10$ нс при $N = 3$), тогда как при расчетах из первых принципов обычно $t < 0.1$ нс.

Начнем с того, что в процессе “жизни” цепочек $(C_{20})_N$ при $t < \tau$ мы наблюдали очень частую (за времена 0.1–1 пс) смену одной или нескольких *ореп*-[2+2] связей между фуллеренами C_{20} на “искривленные” и обратно. Это обусловлено, во-первых, близостью энергий соответствующих конфигураций (см. рис.2) и, во-вторых, малой величиной разделяющего их потенциального барьера ($U \approx 0.6$ эВ для $N = 2$ [12]), легко преодолеваемого при $T > 2000$ К. Такие изменения межкластерных связей не приводят ни к потере фуллеренами C_{20} в цепочке своей сферической формы, ни к нарушению целостности цепочки.

Неожиданно для себя мы обнаружили и еще один путь “переорганизации” связей между кластерами C_{20} , в результате которого цепочечная форма комплексов $(C_{20})_N$ также в целом не изменяется. При этом одна из *ореп*-[2+2] связей сначала разрывается, а затем за очень короткое время (0.1 пс) вновь восстанавливается, но уже между другими атомами, оказываясь повернутой относительно остальных *ореп*-[2+2] связей в цепочке на угол около 70° , см. рис.4а. Такие изменения межкластерных связей про-

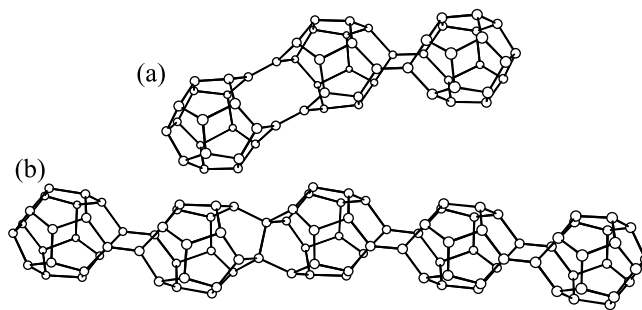


Рис.4. (а) Изомер $(C_{20})_3$ с повернутыми относительно друг друга *ореп*-[2+2] связями. (б) Изомер $(C_{20})_5$, образующийся в результате поворота и последующего “искривления” *ореп*-[2+2] связи между вторым и третьим фуллеренами C_{20} . Энергии связей фуллеренов в цепочках $\Delta E = 3.122$ эВ/ C_{20} (а), 3.624 эВ/ C_{20} (б)

исходят довольно редко (по-видимому, из-за сравнительно большой величины соответствующего энергетического барьера), но тем не менее неоднократно наблюдались нами в цепочках с различными N . Самое интересное, что энергии связи ΔE образующихся при этом изомеров $(C_{20})_N$ оказываются, пусть и не намного, но больше соответствующих значений ΔE в изомерах с *ореп*-[2+2] связями или комбинацией *ореп*-[2+2] и “искривленных” связей (например, ΔE увеличивается на 0.017 эВ/ C_{20} при $N = 3$ и на 0.015 эВ/ C_{20} при $N = 5$, если поворачивается *ореп*-[2+2] связь между первым и вторым фуллеренами C_{20} в цепочке). Мы наблюдали также образование изомеров, в которых одна из связей, *ореп*-[2+2], не только поворачивается, но и “искривляется”, см. рис.4б. Их энергии связи, как правило, еще выше, хотя тоже на очень небольшую величину 0.01 эВ/ C_{20} . Следовательно, эти изомеры отвечают энергетически более выгодным конфигурациям при соответствующих N . Нам неизвестны работы, в которых сообщалось бы о таких изомерах $(C_{20})_N$.

Вопрос о поиске оптимального (с точки зрения минимума полной энергии) числа повернутых и “искривленных” связей и порядка их чередования друг с другом и с *ореп*-[2+2] связями требует отдельного

рассмотрения, что выходит за рамки данной статьи. Этот вопрос не является существенным для основной цели настоящей работы – исследования термической устойчивости цепочек $(C_{20})_N$, поскольку все найденные изомеры почти вырождены по энергии и сохраняют цепочечную структуру. Тем не менее, отметим, что полученные нами результаты являются иллюстративным примером того, как моделирование динамики сложной многочастичной системы позволяет “автоматически” находить новые метастабильные конфигурации, существование которых заранее не очевидно и которые могут быть пропущены при их поиске из каких-либо других (например, симметричных) соображений. В дальнейшем было бы интересно провести расчеты энергий связи найденных нами новых изомеров $(C_{20})_N$ методами *ab initio*.

Как и при моделировании термической устойчивости кластерного димера $(C_{20})_2$ [12, 13], мы наблюдали акты распада одного из фуллеренов в цепочке, см. рис.5. При этом энергия связи ΔE уменьша-

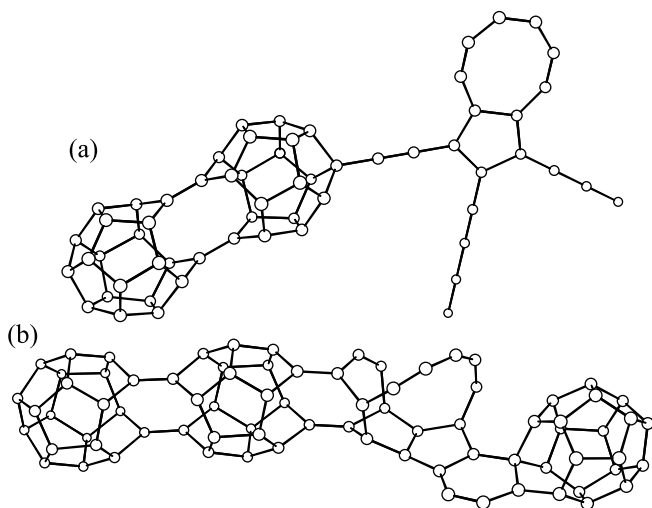


Рис.5. Метастабильные конфигурации, образующиеся после распада одного из фуллеренов C_{20} в цепочках $(C_{20})_3$ (a) и $(C_{20})_4$ (b). Начальная температура $T = 3070$ К (a), 3280 К (b). Время жизни до распада $\tau = 11.6$ пс (a), 0.8 пс (b). Энергия связи после релаксации $\Delta E = 0.790$ эВ/ C_{20} (a), 1.772 эВ/ C_{20} (b)

ется на $(1.5-2.5)$ эВ, то есть система всякий раз переходит в энергетически менее выгодную конфигурацию, что сопровождается понижением ее температуры вследствие постоянства полной энергии. При распаде крайнего фуллерена (рис.5а) оставшиеся в цепочке фуллерены сохраняют свою индивидуальность несколько дольше, чем при распаде одного из центральных фуллеренов (рис.5б). Отчасти это обусловлено более значительным уменьшением ΔE (то есть

более сильным охлаждением системы), а отчасти – меньшим числом напряженных ковалентных связей у оставшихся фуллеренов. Как бы то ни было, вскоре за распадом одного фуллерена следует полная утрата комплексом $(C_{20})_N$ своей цепочечной структуры и его переход в различные (как правило, квазидвумерные) конфигурации с более низкой энергией связи.

Как и в димере $(C_{20})_2$ [12, 13], помимо распада существует также принципиально другой механизм потери фуллеренами C_{20} в цепочке своей индивидуальности – слияние двух соседних фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} , см. рис.6. При этом энергия связи ΔE по-

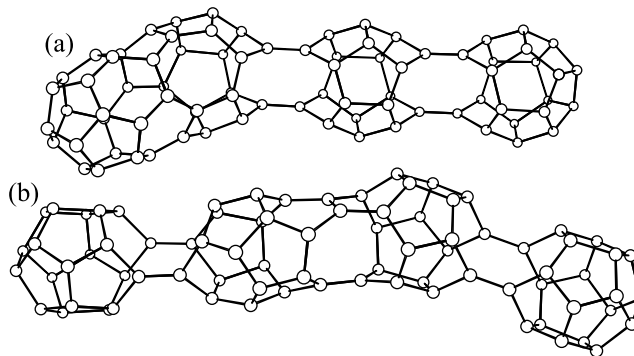


Рис.6. Различные конфигурации цепочки $(C_{20})_4$, образующиеся после слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} . Начальная температура $T = 2720$ К (a), 2460 К (b). Время жизни до слияния $\tau = 0.17$ нс (a), 26.9 пс (b). Энергия связи после релаксации $\Delta E = 5.059$ эВ/ C_{20} (a), 3.880 эВ/ C_{20} (b)

вышается на $(0.5-1.5)$ эВ – тем больше, чем ближе по своей структуре оказывается кластер C_{40} к идеальному фуллерену C_{40} . Увеличение ΔE приводит к повышению температуры системы, что влечет за собой быстрый распад как кластера C_{40} , так и оставшихся в цепочке фуллеренов C_{20} . В итоге также обычно образуется какая-либо квазидвумерная конфигурация.

Новым, отсутствующим в димере $(C_{20})_2$, каналом нарушения целостности цепочки $(C_{20})_N$ является отрыв от нее одного фуллерена C_{20} , см. рис.7. Справедливости ради следует сказать, что такой отрыв мы наблюдали всего один раз для цепочки с $N = 3$. По-видимому, это связано с малым частотным фактором A соответствующего процесса. Интересно, что отделение фуллерена C_{20} от цепочки произошло после ее перехода в изомер с повернутой связью *open*-[2+2], ср. рис.4а и рис.7.

Чтобы определить из численного эксперимента значения энергий активации E_a процессов распада и слияния по формуле Аррениуса для $\tau(T)$, необходимо при каждом N набрать достаточно большую ста-

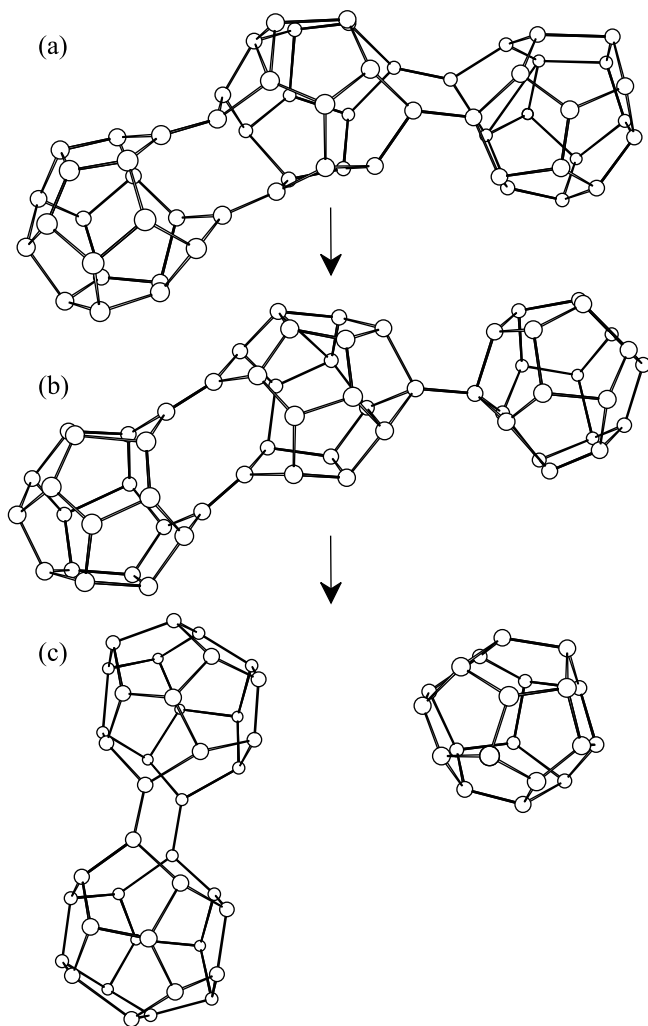


Рис.7. Моментальные снимки цепочки $(C_{20})_3$ перед отделением от неё фуллерена C_{20} (а), в промежуточной стадии (б) и после отделения (с). Начальная температура $T = 2200$ К. Время жизни до отделения $\tau = 1.76$ нс. Промежуток времени между первым и третьим снимками $\Delta t = 3.8$ пс

тистику, как это было сделано нами ранее для фуллерена C_{60} [15] и димера $(C_{20})_2$ [13]. Поскольку соответствующие расчеты требуют очень больших затрат компьютерного времени, мы поступили следующим образом: сравнили полученные при некоторых температурах в интервале $T = (2000-3500)$ К значения τ с найденными нами ранее [13] зависимостями $\tau(T)$ для распада и слияния фуллеренов C_{20} в димере $(C_{20})_2$, см. рис.8. При этом, как и в [13], мы учитывали поправку на конечные размеры теплового резервуара (finite-heat-bath correction) [19, 20], полагая $\tau^{-1}(T) = A \exp(-E_a/k_B T^*)$, где $T^* = T - E_a/2C$ (микростатическую теплоемкость мы считали равной $C = (3n - 6)k_B$, где $n = 20N$). Как видно из

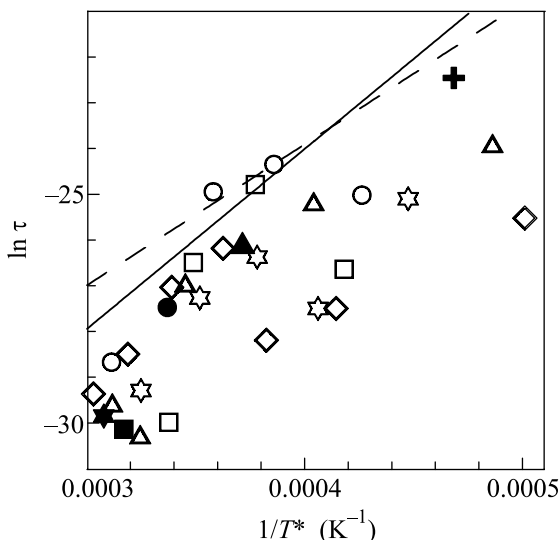


Рис.8. Зависимости логарифма времени жизни τ (в секундах) цепочек $(C_{20})_N$ до момента распада одного из фуллеренов C_{20} (закрашенные символы) или слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} (светлые символы) от обратной начальной температуры T^* (в Кельвинах) с учетом поправок на ограниченные размеры теплового резервуара, см. текст. $N = 3$ (кружки), 4 (квадраты), 5 (треугольники), 6 (ромбики), 7 (звездочки). Крестик – отделение от цепочки одного фуллерена C_{20} при $N = 3$. Сплошная и штриховая линии – зависимости $\ln(\tau)$ от $1/T^*$ для процессов, соответственно, распада и слияния фуллеренов C_{20} в димере $(C_{20})_2$ (из работы [13])

рис.8, при $T < 2500$ К потеря цепочками устойчивости обусловлена только слиянием фуллеренов C_{20} , а при $T > 2500$ К – и слиянием, и распадом, хотя акты распада случаются значительно реже. Несмотря на то что увеличение N приводит к уменьшению τ , цепочки $(C_{20})_N$ остаются достаточно устойчивыми и при $N \gg 1$. Если для димера $(C_{20})_2$ средняя энергия активации процесса слияния составляет $E_a = 2.7$ эВ [13], то для цепочек $(C_{20})_N$ с $N > 2$, как показывает анализ полученных данных, она уменьшается всего лишь примерно в 2 раза. Тогда, полагая $A \sim 10^{16} \text{ с}^{-1}$ [13], при $T = 300$ К получим макроскопически большое время жизни $\tau \sim 10^7$ с.

Нашей следующей задачей является исследование устойчивости двумерных и трехмерных систем на основе фуллеренов C_{20} , что предполагается сделать в ходе дальнейшей работы.

1. Н. Prinzbach, А. Weller, P. Landenberger et al., Nature **407**, 60 (2000).
2. Н. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al., Nature **318**, 162 (1985).
3. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, УФН **165**, 977 (1995).

4. Y. Miyamoto and M. Saito, *Phys. Rev. B* **63**, 161401 (2001).
5. S. Okada, Y. Miyamoto, and M. Saito, *Phys. Rev. B* **64**, 245405 (2001).
6. I. Spagnolatti, M. Bernasconi, and G. Benedek, *Europhys. Lett.* **59**, 572 (2002).
7. Z. Chen, T. Heine, H. Jiao et al., *Chem. Eur. J* **10**, 963 (2004).
8. R. Ehlich, P. Landenberger, and H. Prinzbach, *J. Chem. Phys.* **115**, 5830 (2001).
9. Z. Wang, X. Ke, Z. Zhu et al., *Phys. Lett. A* **280**, 351 (2001).
10. Z. Iqbal, Y. Zhang, H. Grebel et al., *Eur. Phys. J. B* **31**, 509 (2003).
11. И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенев, *ФТТ* **47**, 751 (2005).
12. А. И. Подливаев, Л. А. Опенев, *ФТТ* **48**, 2104 (2006).
13. Л. А. Опенев, А. И. Подливаев, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 217 (2006).
14. С. Н. Ху, С. З. Ванг, С. Т. Чан, and К. М. Хо, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6047 (1992).
15. Л. А. Опенев, А. И. Подливаев, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 73 (2006).
16. А. И. Подливаев, Л. А. Опенев, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 656 (2005).
17. С. Ху and Г. Е. Скусерия, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 669 (1994).
18. J. Jellinek and A. Goldberg, *J. Chem. Phys.* **113**, 2570 (2000).
19. С. Е. Клотс, *Z. Phys. D* **20**, 105 (1991).
20. J. V. Andersen, E. Bonderup, and K. Hansen, *J. Chem. Phys.* **114**, 6518 (2001).