

Конкуренция различных механизмов потери устойчивости кластерным димером $(C_{20})_2$

Л. А. Опен¹⁾, А. И. Подливаев

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

Поступила в редакцию 4 июля 2006 г.

Методом сильной связи численно исследована термическая устойчивость кластерного димера $(C_{20})_2$, состоящего из двух фуллеренов C_{20} . Моделирование динамики димера $(C_{20})_2$ при температуре $T = (2000–3500)$ К показало, что конечное время жизни τ этой метастабильной системы определяется двумя принципиально различными процессами: 1) распадом одного из фуллеренов C_{20} и 2) слиянием двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} . Путем анализа зависимости $\tau(T)$ определены энергии активации этих процессов $E_a \approx 3.4$ эВ и $E_a \approx 2.7$ эВ, соответственно, а также их частотные факторы.

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

После экспериментальной регистрации в 2000 г. [1] самого маленького фуллерена C_{20} , на “поверхности” которого связи С-С образуют только 5-угольники, а 6-угольники (в отличие от фуллеренов C_N с $N > 20$) отсутствуют (рис.1а), встал вопрос

подогревается тем, что фуллерит C_{20} может оказаться высокотемпературным сверхпроводником [4–6]. Предварительные теоретические расчеты действительно свидетельствуют о возможности образования трехмерных кристаллов из фуллеренов C_{20} [4–6]. Пока имеются разногласия относительно кристаллической структуры такого гипотетического кластерного вещества [5, 6], но все авторы сходятся во мнении, что в нем кластеры C_{20} связаны друг с другом прочными ковалентными связями. Это принципиально отличает фуллерит C_{20} от фуллерита C_{60} , в котором связь между кластерами осуществляется за счет слабого ван-дер-ваальсовского притяжения.

Сильное межкластерное взаимодействие может привести к существенному искажению формы кластеров C_{20} в фуллерите по сравнению со сферообразной формой фуллерена C_{20} и, как следствие, к переходу в другую кристаллическую (или даже аморфную) модификацию. Изучение устойчивости фуллерита C_{20} представляется разумным начать с анализа устойчивости простейшей системы из взаимодействующих фуллеренов C_{20} – кластерного димера $(C_{20})_2$. Экспериментальные указания на существование в газовой фазе заряженных димеров $(C_{20})_2^+$ (а также комплексов $(C_{20})_k^+$ с $k = 3–13$) были получены в работе [7]. Теоретически димеризация нейтральных фуллеренов C_{20} исследована в работе [4] и – наиболее подробно – в работе [8], где были найдены восемь различных изомеров $(C_{20})_2$, рассчитаны их структурные и энергетические характеристики и показано, что наименьшую энергию имеет так называемый *ореп*-[2+2] изомер, см. рис.1б (цифры в квадратных скобках означают число атомов каждого фуллерена, участвующих в образовании межкластерных связей).

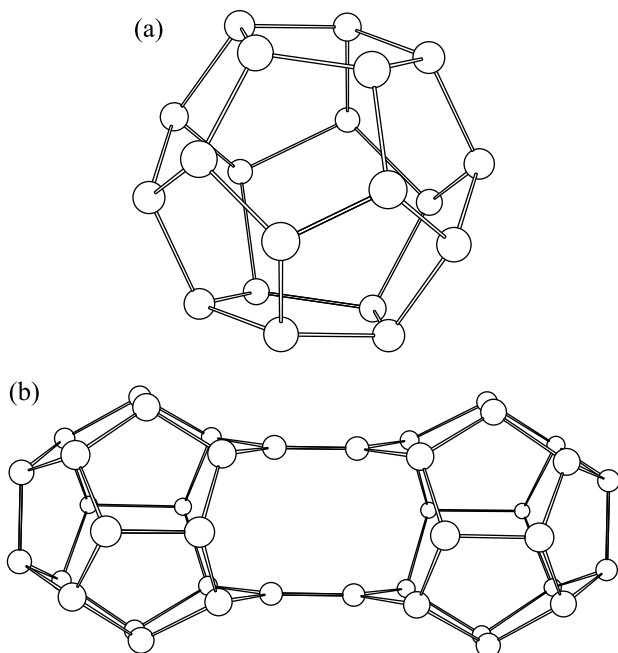


Рис.1. (а) Фуллерен C_{20} . Энергия связи $E_b = 6.08$ эВ/атом. (б) Кластерный димер $(C_{20})_2$. Энергия связи $E_b = 6.20$ эВ/атом

о синтезе конденсированной фазы (фуллерита) на его основе – по аналогии с известным фуллеритом из фуллеренов C_{60} [2, 3]. Интерес к этой проблеме

¹⁾e-mail: LAOpenov@mephi.ru

Целью настоящей работы является теоретическое исследование устойчивости димера $(C_{20})_2$ относительно его перехода в другую атомную конфигурацию. Известно (см., например, [9]), что удельная (в расчете на один атом) энергия связи кластеров углерода, определяемая как разность между энергией изолированного атома углерода и удельной потенциальной энергией основного состояния N -атомного кластера, $E_b(N)/N = E(1) - E_{\text{pot}}(N)/N$, увеличивается с ростом N (этим свойством обладают кластеры подавляющего большинства элементов Периодической системы, за исключением метастабильных кластеров азота, гелия и некоторых других элементов [10, 11]). Поэтому с термодинамической точки зрения двум (или нескольким) кластерам углерода выгодно слиться в один большой кластер, повысив тем самым энергию связи [10] (то есть понизив потенциальную энергию) – по аналогии с синтезом легких атомных ядер. Но, в то же время, выполненное нами ранее исследование термической устойчивости изолированного фуллерена C_{20} показало [12], что при нагревании он переходит не в более устойчивый изомер с максимальной энергией связи (“чашу”), а в различные энергетически невыгодные (имеющие меньшую величину E_b) конфигурации. Это связано с присутствием углеродным структурам способностью формировать большое количество “промежуточных” метастабильных состояний, отделенных высокими энергетическими барьерами от конфигураций с более низкой потенциальной энергией.

Поскольку в димере $(C_{20})_2$ фуллерены C_{20} , с одной стороны, находятся друг от друга на небольшом расстоянии и сильно взаимодействуют, а с другой, – оба в целом сохраняют сферообразную форму (см. рис.1b), то утрата димером $(C_{20})_2$ своей “молекулярной” структуры возможна, в принципе, как путем слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} , так и путем распада одного из них [12]. Возникает вопрос: какой же из двух факторов – термодинамический (минимальность энергии конечного продукта при слиянии) или кинетический (термоактивированный переход в метастабильную конфигурацию с высокой энергией при распаде) – определяет в конечном счете устойчивость димера $(C_{20})_2$? Для ответа на этот вопрос в настоящей работе выполнено численное моделирование динамики димера $(C_{20})_2$ при высокой (достаточной для преодоления соответствующих потенциальных барьеров $U \sim 5$ эВ [12]) температуре.

Для расчета энергий произвольных атомных конфигураций мы использовали метод сильной связи [13], который представляет собой разумный компромисс между более строгими первопринципными и

чрезмерно упрощенными эмпирическими подходами с классическими потенциалами межатомного взаимодействия. Этот метод хорошо описывает как малые кластеры, так и макроскопические структуры углерода. Ранее мы с успехом использовали его для моделирования фуллеренов C_{20} , C_{60} и других углеродных систем [10, 12, 14–18]. Для энергии связи изолированного фуллерена C_{20} он дает $E_b = 6.08$ эВ/атом [12] (в неплохом соответствии с величиной $E_b = 6.36$ эВ/атом, полученной путем расчетов *ab-initio* [19]), а для энергии связи изомера *open*-[2+2] димера $(C_{20})_2$, см. рис.1b, $E_b = 6.20$ эВ/атом (это отвечает энергии коагуляции двух фуллеренов $\Delta E = 2E_{\text{pot}}[C_{20}] - E_{\text{pot}}[(C_{20})_2] = 4.9$ эВ, что не сильно отличается от величины $\Delta E = 6.3$ эВ, полученной методом функционала плотности [8]).

Для исследования термической (можно также сказать – кинетической) устойчивости димера $(C_{20})_2$ мы выполнили численное моделирование его динамики при начальной температуре $T_{\text{ini}} = (2000–3500)$ К и фиксированной полной энергии $E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \text{const}$, где E_{kin} – кинетическая энергия в системе центра масс. При такой постановке задачи температура системы T является мерой энергии относительного движения атомов (подробнее см. [12, 17, 18]). Она рассчитывалась по формуле $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} k_B T (3n - 6)$, где k_B – постоянная Больцмана, $N = 40$ – число атомов в димере $(C_{20})_2$, угловые скобки означают усреднение по $10^3–10^4$ шагам молекулярной динамики (время одного шага $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16}$ с).

Мы наблюдали два принципиально различных типа зависимости $T(t)$. Они приведены на рис.2. В первом случае (рис.2a) температура димера при $t \approx 4.4$ нс скачком падает на $\Delta T \approx 200$ К. Уменьшение температуры свидетельствует об уменьшении кинетической энергии, а значит (поскольку $E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \text{const}$), – об увеличении потенциальной энергии. Следовательно, димер $(C_{20})_2$ переходит в энергетически менее выгодную конфигурацию. Анализ показал, что этот переход обусловлен распадом одного из фуллеренов C_{20} , тогда как другой фуллерен сохраняет форму “клетки”, см. рис.3a. Энергия связи метастабильного состояния, образующегося в результате распада, составляет (после релаксации к локальному минимуму потенциальной энергии) $E_b = 6.14$ эВ/атом, что на $\Delta E_b = 0.06$ эВ/атом меньше, чем у исходного димера $(C_{20})_2$. Это значение ΔE_b согласуется с величиной $\Delta T \approx 200$ К, если учесть, что при тепловых колебаниях вблизи локального минимума потенциальной энергии $E_{\text{pot}}^{\text{min}}$ средняя кинетическая энергия системы приближенно (с точностью до ангармонических поправок) равна среднему

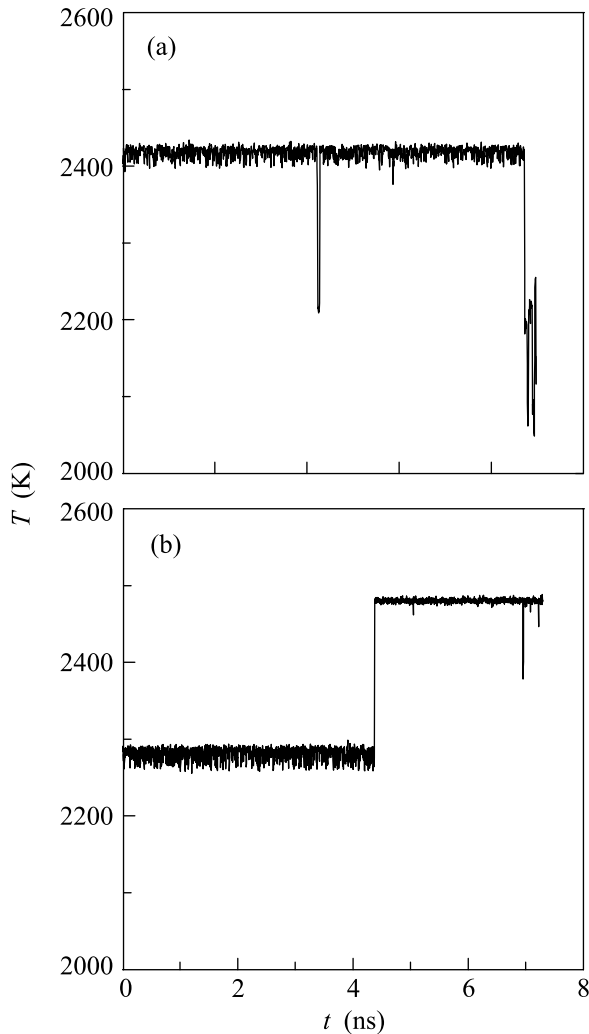


Рис.2. Зависимости температуры T кластерного димера $(C_{20})_2$ от времени t , полученные путем численного моделирования методом молекулярной динамики. Полная энергия системы постоянна. Время одного шага $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16}$ с. Значения T рассчитаны путем усреднения кинетической энергии по 10^4 шагам. Начальная температура $T_{ini} = (2415 \pm 10)$ К (а), (2285 ± 10) К (б)

увеличению потенциальной энергии $\Delta E_{pot} = E_{pot} - E_{pot}^{min}$, так что в силу постоянства полной энергии $E_{pot} + E_{kin} = E_{pot}^{min} + \Delta E_{pot} + E_{kin} \approx E_{pot}^{min} + 2E_{kin} \approx E_{pot}^{min} + 3Nk_B T$ мы имеем при переходе $1 \rightarrow 2$ из окрестности одного локального минимума в окрестность другого локального минимума следующее соотношение: $E_{pot}^{min,1} + 3Nk_B T_1 \approx E_{pot}^{min,2} + 3Nk_B T_2$, откуда при $E_{pot}^{min,2} > E_{pot}^{min,1}$ с учетом определения энергии связи E_b следует $\Delta T = T_1 - T_2 \approx \Delta E_b / 3k_B$.

Во втором случае (рис.2б) температура при $t \approx 4.4$ нс, напротив, скачком повышается на $\Delta T \approx 200$ К. Это говорит об увеличении кинетической энергии, то есть – о понижении потенциальной. Сле-

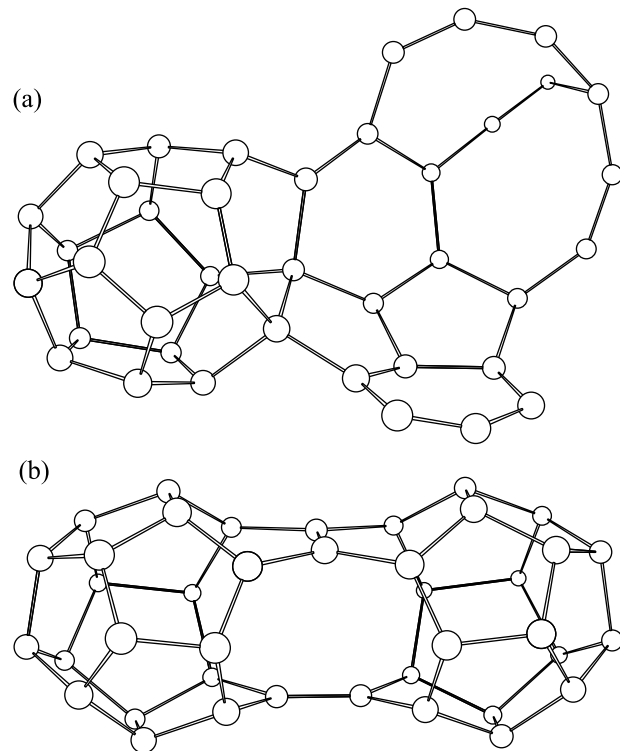


Рис.3. (а) Атомная конфигурация после распада одного из фуллеренов C_{20} в димере $(C_{20})_2$, см. рис.2а. Энергия связи после релаксации $E_b = 6.14$ эВ/атом. (б) Кластер C_{40} , образующийся при слиянии двух фуллеренов C_{20} в димере $(C_{20})_2$, см. рис.2б. Энергия связи после релаксации $E_b = 6.25$ эВ/атом

довательно, система переходит в энергетически более выгодную конфигурацию. Но поскольку исходный изомер *orel*-[2+2] имеет минимальную из всех димеров $(C_{20})_2$ энергию, то такой переход свидетельствует об утрате фуллеренами C_{20} своей индивидуальности и их слиянии в кластер C_{40} . Анализ атомной структуры после скачка температуры показал, что это действительно так. Кластер C_{40} , образовавшийся в результате слияния, изображен на рис.3б. Его можно рассматривать как один из неклассических сильно дефектных изомеров фуллерена C_{40} : в нем связи С-С, помимо 5- и 6-угольников, образуют два 9-угольника. Энергия связи этого кластера после релаксации $E_b = 6.25$ эВ/атом на $\Delta E_b = 0.05$ эВ/атом больше, чем у димера $(C_{20})_2$, что согласуется с величиной $\Delta T \approx 200$ К при слиянии.

Мы наблюдали слияние фуллеренов C_{20} и в изомеры, имеющие более высокие энергии связи. На рис.4 представлена зависимость $T(t)$ для случая, когда после слияния при $t \approx 0.34$ нс образуется дефектный изомер фуллерена C_{40} с одним 7-угольником и $E_b = 6.49$ эВ/атом. При $t \approx 0.46$ нс происходит отжига дефекта и формируется фуллерен C_{40} с

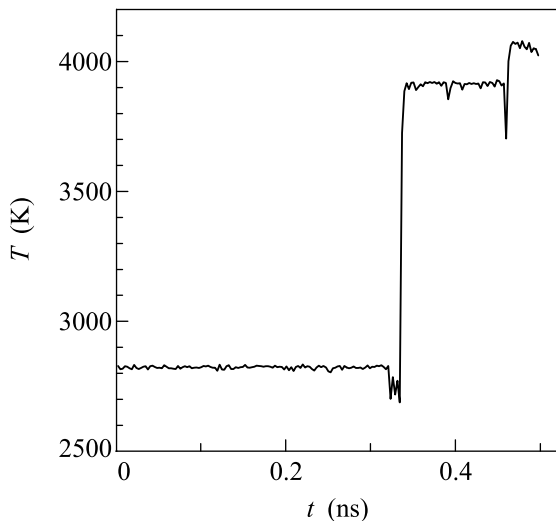


Рис.4. То же, что на рис.2, при $T_{\text{ini}} = (2820 \pm 10)$ К

$E_b = 6.53$ эВ/атом, на “поверхности” которого связи С-С образуют двенадцать 5-угольников и десять 6-угольников, см. рис.5 (указаны значения E_b после релаксации кластера к соответствующему минимуму E_{pot}). При этом температура последовательно повышается на $\Delta T \approx 1100$ К и $\Delta T \approx 150$ К, что согласуется с изменениями ΔE_b , см. выше. Имели место также переходы димера $(C_{20})_2$ в другие изомеры фуллерена C_{40} . Общая статистика такова (ниже N_k означает число k -угольников с $k > 6$ в изомере C_{40}). Из 57 рассмотренных нами наборов начальных смещений и скоростей атомов, соответствующих различным начальным температурам T_{ini} , чаще всего (шестнадцать раз) имело место слияние в кластер C_{40} с $N_9=2$ (рис.3б). Кроме этого, образовывались кластеры с $N_{10}=2$, $N_8 = 1$ (шесть раз); $N_9 = 1$, $N_8 = 1$, $N_7 = 1$ (один раз); $N_8 = 2$ (два раза); $N_8 = 1$, $N_7 = 1$ (один раз); $N_7 = 4$ (один раз); $N_7 = 1$ (один раз). В остальных 29 случаях происходил распад одного из фуллеренов C_{20} (рис.3а). Что касается дальнейшей “жизни” системы после утраты ею своей молекулярной структуры, то за распадом одного из фуллеренов в димере $(C_{20})_2$ следует распад и второго фуллерена, а за слиянием двух фуллеренов в кластер C_{40} – распад этого кластера, так что конечным продуктом всегда является квазидвумерная или квазиодномерная конфигурация, как и при распаде изолированного фуллерена C_{20} [12]. Мы ни разу не наблюдали возврата системы в исходную конфигурацию *open*-[2+2]. Деление димера $(C_{20})_2$ на два изолированных фуллерена C_{20} также не наблюдалось.

Существует корреляция между величиной T_{ini} и механизмом потери димером $(C_{20})_2$ своей устойчи-

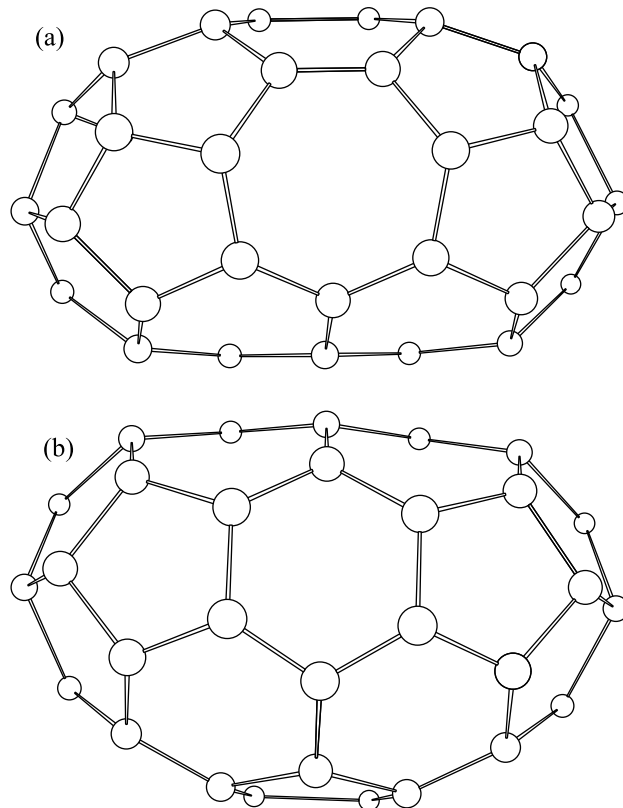


Рис.5. (а) Дефектный изомер фуллерена C_{40} , образующийся после слияния двух фуллеренов C_{20} в димере $(C_{20})_2$, см. рис.4. Энергия связи после релаксации $E_b = 6.49$ эВ/атом. (б) Фуллерен C_{40} , образующийся после отжига дефектного изомера. Энергия связи после релаксации $E_b = 6.53$ эВ/атом. Для наглядности атомы дальнего плана не изображены

вости. При $T_{\text{ini}} < 2500$ К утрата молекулярной структуры димера происходит преимущественно из-за слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} , при $T_{\text{ini}} > 3000$ К – из-за распада одного из них, а при $2500 \text{ К} < T_{\text{ini}} < 3000$ К оба механизма работают примерно в равной степени, см. рис.6. Для определения энергии активации E_a процессов распада и слияния мы проанализировали температурную зависимость времени жизни τ димера $(C_{20})_2$, используя формулу Аррениуса с поправкой на конечные размеры теплового резервуара (finite-heat-bath correction) [18, 20, 21],

$$\tau^{-1}(T) = A \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{k_B T (1 - E_a/2CT)} \right], \quad (1)$$

где A – частотный фактор, C – микроканоническая теплоемкость, которую мы полагали равной $C = (3N - 6)k_B$, где $N = 40$ (как будет видно из дальнейшего, $E_a/2CT \approx 0.05 \ll 1$ при $T \approx 3000$ К). На рис.6 представлена расчетная зависимость логарифма τ от $(T_{\text{ini}}^*)^{-1}$, где $T_{\text{ini}}^* = T_{\text{ini}}(1 - E_a/2CT_{\text{ini}})$, см.

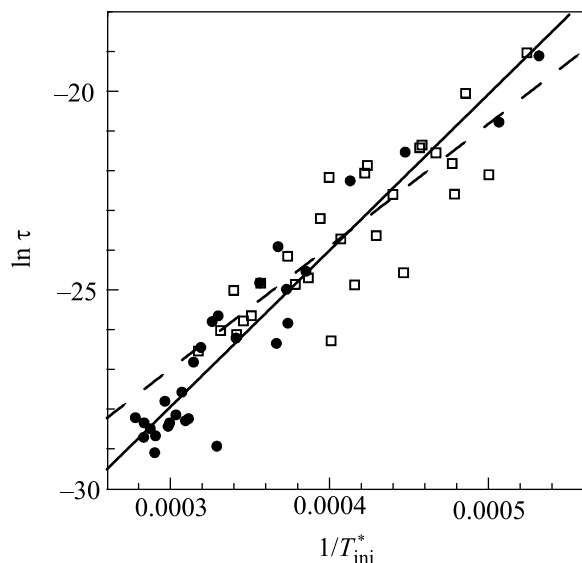


Рис. 6. Зависимость времени жизни τ (в секундах) кластерного димера $(C_{20})_2$ до момента распада одного из фуллеренов C_{20} (кружки) или слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} (квадраты) от обратной температуры (в Кельвинах) с учетом поправки на ограниченные размеры теплового резервуара, см. текст. Сплошная и штриховая линии – линейные аппроксимации для распада и слияния, соответственно

(1). Видно, что в достаточно широком диапазоне $T_{ini} = (2000-3000)$ К эта зависимость в первом приближении аппроксимируется прямой линией как для процессов распада, так и для процессов слияния, то есть $A(T) \approx \text{const}$ (достаточно сильный, особенно для процессов слияния, разброс точек не позволяет надежно определить температурную зависимость A). По углам наклона этих прямых и точкам их пересечения с осью ординат мы нашли значения энергий активации $E_a = (3.4 \pm 0.2)$ эВ и $E_a = (2.7 \pm 0.3)$ эВ, а также частотные факторы $A = (1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{17} \text{ c}^{-1}$ и $A = (5.6 \pm 1.1) \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ для процессов распада и слияния, соответственно (поскольку величина E_a входит как в числитель показателя экспоненты в формуле (1), так и в “перенормированную” начальную температуру T_{ini}^* , она определялась самосогласованно путем последовательных итераций). Найденные значения E_a в 3–4 раза меньше энергии активации фрагментации фуллерена C_{60} (частотные факторы меньше на 2–4 порядка) [18]. Заметим, что они представляют собой, вообще говоря, усредненные по разным каналам распада или слияния величины.

В заключение подчеркнем, что значение $E_a \approx 3.4$ эВ для распада одного фуллерена C_{20} в димере $(C_{20})_2$ примерно в два раза меньше, чем величина $E_a \approx 7$ эВ для распада изолированного фуллерена C_{20} [12]. Вкупе с появлением еще одного механиз-

ма утраты молекулярной структуры (слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40}) с более низкой величиной $E_a \approx 2.7$ эВ это свидетельствует об уменьшении устойчивости при образовании димера $(C_{20})_2$ из двух “клеток” C_{20} . В трехмерных кластерных структурах на основе фуллеренов C_{20} можно ожидать, с одной стороны, стабилизации метастабильного состояния за счет увеличения числа ближайших соседей у каждого фуллерена C_{20} , а с другой – появления новых каналов потери устойчивости. Мы предполагаем изучить этот вопрос в ходе дальнейшей работы.

Работа поддержана фондом CRDF, проект “НОЦ фундаментальных исследований материи в экстремальных состояниях”.

1. H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger et al., *Nature* **407**, 60 (2000).
2. H. 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. R. Ehlich, P. Landenberger, and H. Prinzbach, *J. Chem. Phys.* **115**, 5830 (2001).
8. C. H. Choi and H.-I. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 446 (2002).
9. D. Tománek and M. A. Schluter, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2331 (1991).
10. В. Ф. Елесин, Н. Н. Дегтяренко, Л. А. Опенов, *Инженерная физика* **3**, 2 (2002).
11. В. Ф. Елесин, Н. Н. Дегтяренко, Н. В. Матвеев, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *ЖЭТФ* **128**, 54 (2005).
12. И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *ФТТ* **47**, 751 (2005).
13. С. Н. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6047 (1992).
14. L. A. Openov and V. F. Elesin, *Письма в ЖЭТФ* **68**, 695 (1998).
15. V. F. Elesin, A. I. Podlivaev, and L. A. Openov, *Phys. Low-Dim. Struct.* **11/12**, 91 (2000).
16. Н. Н. Дегтяренко, В. Ф. Елесин, Н. Е. Львов, Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, *ФТТ* **45**, 954 (2003).
17. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 656 (2005).
18. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 73 (2006).
19. R. O. Jones and G. Seifert, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 443 (1997).
20. C. E. Klots, *Z. Phys. D* **20**, 105 (1991).
21. J. V. Andersen, E. Bonderup, and K. Hansen, *J. Chem. Phys.* **114**, 6518 (2001).