

# О путях трансформации Стоуна–Валеса в фуллерене $C_{60}$

А. И. Подливаев, Л. А. Опенов<sup>1)</sup>

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

Поступила в редакцию 28 апреля 2005 г.

Теоретически исследованы механизмы образования метастабильного дефектного изомера фуллерена  $C_{60}$  за счет трансформации Стоуна–Валеса. Показано, что пути “динамической” трансформации Стоуна–Валеса при высокой (достаточной для преодоления потенциальных барьеров) температуре могут отличаться от двух обсуждавшихся в литературе путей “адиабатической” трансформации. Это связано с наличием большого почти плоского участка поверхности потенциальной энергии в окрестности метастабильных состояний. Кроме того, последовательность разрыва и формирования межатомных связей оказывается не такой, как в случае “адиабатической” трансформации.

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

К настоящему времени предложено несколько различных моделей роста фуллеренов [1]. Поскольку в реальных условиях сферообразный кластер  $C_{60}$  образуется при высокой температуре, то непосредственно после формирования кластера его структура может существенно отличаться от структуры идеально-го бакминстерфуллера (BF) с симметрией икосаэдра  $I_h$ , на “поверхности” которого атомы углерода расположены в вершинах двадцати 6-угольников и двенадцати изолированных друг от друга 5-угольников. Поэтому, независимо от механизма образования такого сфероидального кластера из графитовых фрагментов и/или димеров углерода, встает вопрос о путях его эволюции в равновесную конфигурацию BF, то есть вопрос о путях отжига дефектов, в результате которого потенциальная энергия кластера  $E_{pot}$  понижается.

Отжиг дефектов происходит посредством локальных перестановок связей C-C и является обратным по отношению к процессу образования дефектов. Дефектный изомер, наиболее близкий по энергии к BF, получается из последнего в результате так называемой трансформации Стоуна–Валеса [2], которая заключается в перестановке двух связей C-C, см. рис.1. Этот метастабильный изомер (далее MI – metastable isomer) имеет симметрию  $C_{2v}$  и содержит две пары 5-угольников с общими сторонами. Из большого числа других изомеров он выделяется тем, что представляет собой последнее (перед BF) звено в цепочке последовательного понижения энергии кластера  $C_{60}$  при отжиге дефектов [3].

В силу сказанного выше, большое внимание уделялось изучению характера изменения взаимного

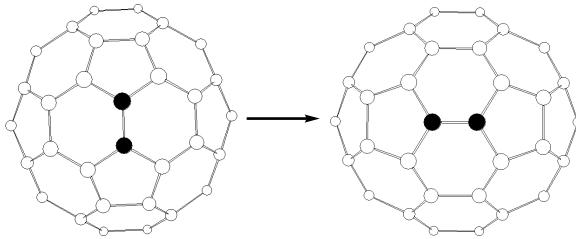


Рис.1. Образование двух пар 5-угольников с общими сторонами при перестановке двух связей C-C в фуллерене  $C_{60}$  (трансформация Стоуна–Валеса). Для наглядности атомы дальнего плана не изображены

расположения атомов при трансформации Стоуна–Валеса и определению высоты  $U$  препятствующего ей минимального энергетического барьера [4–10]. При этом обсуждались два различных пути трансформации: (I) поворот общей для двух 6-угольников связи C-C на угол  $90^\circ$  таким образом, что в процессе поворота все атомы остаются на “поверхности” кластера, и (II) разрыв общей для 5- и 6-угольников связи C-C, после чего один из атомов сначала поднимается над “поверхностью” кластера, а затем опускается, формируя новые связи. Согласно расчетам  $E_{pot}$  как функции координат атомов  $\{\mathbf{R}_i\}$ , выполненным в рамках теории функционала плотности [5–10], для пути I высота барьера составляет  $U_I = (6–8)$  эВ, тогда как  $U_{II} = (6.64–7.6)$  эВ для пути II. Довольно большой разброс значений  $U_I$  и  $U_{II}$  не позволяет сделать однозначный вывод о том, для какого из двух путей барьер ниже и, следовательно, по какому пути происходит трансформация Стоуна–Валеса. Даже при использовании для расчета  $U_I$  и  $U_{II}$  одного и того же обменно-корреляционного функционала и одинакового набора базисных функций (или одна-

<sup>1)</sup>e-mail: opn@supercon.mephi.ru

ковой энергии обрезания в базисе плоских волн) результаты получаются разными:  $U_I = U_{II} = 7.27 \text{ эВ}$  [10],  $U_I = 6.30 \text{ эВ} < U_{II} = 6.64 \text{ эВ}$  [9],  $U_I = 8.1 \text{ эВ} > U_{II} = 7.6 \text{ эВ}$  [6, 7].

Здесь необходимо отметить, что определение высоты барьера и типа переходного состояния (“transition state”) на основании анализа формы поверхности потенциальной энергии подразумевает адиабатический характер перехода кластера из одного состояния в другое, то есть такой переход, при котором одно или несколько выбранных соответствующим образом межатомных расстояний изменяются по определенному закону с небольшим шагом вдоль координаты реакции, а по всем другим степеням свободы на каждом шаге проводится релаксация до минимальной (с учетом сделанных ограничений) величины полной энергии. С физической точки зрения адиабатический переход соответствует принудительной деформации кластера при  $T = 0$  и вовсе не обязан протекать в точности так же, как и переходы при конечной (тем более высокой) температуре. В настоящей работе пути трансформации Стоуна–Валеса изучены как при адиабатическом переходе, так и посредством моделирования “жизни” BF при высокой (достаточной для преодоления потенциального барьера) температуре методом молекулярной динамики. Сопоставление полученных результатов позволяет, с одной стороны, установить общие для “низкотемпературного” и “высокотемпературного” переходов  $\text{BF} \rightarrow \text{MI}$  особенности, а с другой – выявить существенные различия между ними.

Для расчетов мы использовали потенциал сильной связи, который в явном виде учитывает вклад всех валентных электронов (по четыре от каждого атома) в полную энергию и фактически является  $n$ -частичным, где  $n$  – число атомов в кластере, что выгодно отличает его от простых, но менее достоверных эмпирических потенциалов. Хотя этот метод и не является таким строгим, как *ab initio* подходы, он практически не уступает им в точности описания углеродных систем [11] и, кроме того, существенно облегчает моделирование динамических процессов, поскольку не требует больших затрат компьютерных ресурсов. Ранее мы использовали его для анализа термической устойчивости метастабильных кластеров  $C_8$  и  $C_{20}$  [12–14]. Для BF он дает значения энергии связи  $E_b = 60E(C_1) - E(C_{60}) = 6.86 \text{ эВ/атом}$  и длины связи  $l = 1.396 \text{ \AA}$ ,  $1.458 \text{ \AA}$ , которые находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями  $E_b = (6.97–7.01) \text{ эВ/атом}$  [15] и  $l = 1.402 \text{ \AA}$ ,  $1.462 \text{ \AA}$  [16]. Величина щели HOMO-LUMO,  $\Delta =$

$1.62 \text{ эВ}$ , также согласуется с экспериментальной величиной  $\Delta = (1.6–1.8) \text{ эВ}$  [17].

Вначале мы изучили механизмы изомеризации  $\text{BF} \rightarrow \text{MI}$  при адиабатических переходах. С этой целью мы рассчитали “потенциальный рельеф”  $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$  кластера  $C_{60}$  в окрестности равновесной (BF) и ближайшей к ней по энергии метастабильной (MI) атомных конфигураций для двух описанных выше путей трансформации Стоуна–Валеса. Результаты расчета приведены на рис.2. Энергия MI выше энергии BF на  $\Delta E = 1.42 \text{ эВ}$ , что согласуется

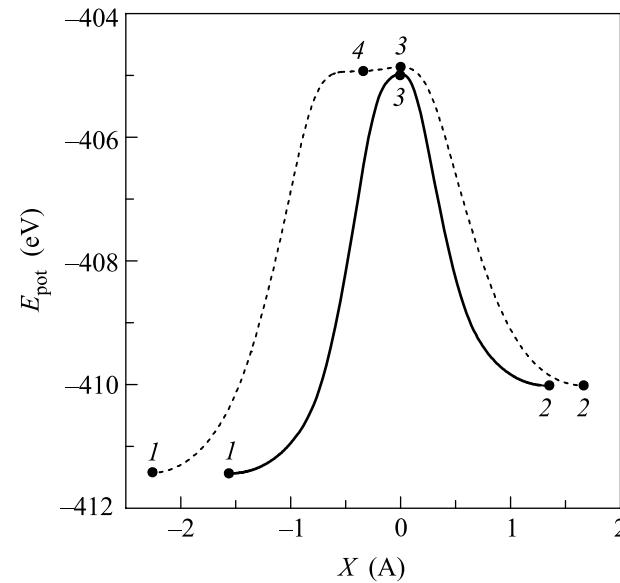


Рис.2. Зависимость потенциальной энергии  $E_{\text{pot}}$  кластера  $C_{60}$  от координаты реакции  $X$  в окрестности равновесной (1) и метастабильной (2) атомных конфигураций при трансформации Стоуна–Валеса (рис.1). За начало отсчета энергии принята энергия 60-ти изолированных атомов углерода. Сплошная линия – путь I, пунктирная линия – путь II (см. текст), 3 – точки максимума  $E_{\text{pot}}(X)$  (седловые точки для  $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ ); 4 – точка минимума величины  $d^2E_{\text{pot}}/dX^2$  для пути II. В качестве координаты реакции выбрана длина пути по траектории, проходящей через соответствующую седловую точку в  $(3n-6)$ -мерном пространстве и соединяющей BF с MI.  $X = 0$  в седловых точках

с величиной  $\Delta E = (1.4–1.7) \text{ эВ}$ , полученной методом функционала плотности [5–10]. Как для пути I, так и для пути II на зависимости  $E_{\text{pot}}$  от координаты реакции  $X$  имеется единственная стационарная точка (максимум), являющаяся седловой для поверхности  $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$  и определяющая высоту барьера. Согласно нашим расчетам, величина  $U_I = 6.46 \text{ эВ}$  несколько меньше, чем  $U_{II} = 6.58 \text{ эВ}$ .

Атомная конфигурация переходного состояния для пути I изображена на рис.3а. Она является “симметричной” – в согласии с имеющимися в ли-

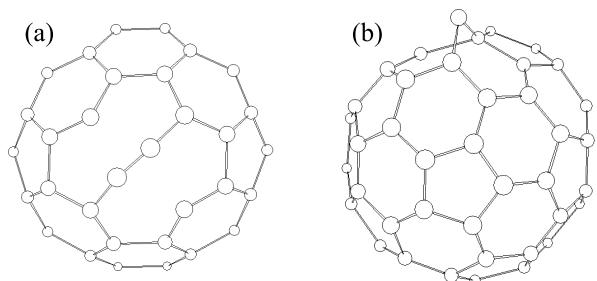


Рис.3. Атомные конфигурации переходных состояний (3) на рис.2 при трансформации Стоуна–Валеса (а) по пути I (симметричное переходное состояние) и (б) по пути II (асимметричное переходное состояние). Атомы дальнего плана и связи С–С длиной более 2 Å не изображены

тературе данными [6–10]. Напротив, переходное состояние для пути II асимметрично, см. рис.3б. Один из атомов расположен над “поверхностью” кластера и образует две связи (*sp*-гибридизация). При этом другой (“поверхностный”) атом имеет четырех соседей (*sp<sup>3</sup>*-гибридизация). О таком переходном состоянии сообщалось в работах [4, 6, 7, 9, 10]. Заметим, что для пути II вблизи максимума кривой  $E_{\text{pot}}(X)$  имеется почти горизонтальный участок. Атомная конфигурация, отвечающая величине  $X$ , при которой вторая производная  $d^2E_{\text{pot}}(X)/dX^2$  минимальна (точка 4 на рис.2), визуально похожа на переходное состояние (рис.3б). В работах [6, 7] утверждалось, что эта конфигурация соответствует локальному минимуму  $E_{\text{pot}}$  (то есть фактически – еще одному метастабильному состоянию). В последующих публикациях [9, 10] никакого дополнительного минимума  $E_{\text{pot}}$  обнаружено не было.

Как бы то ни было, мы показали, что оба рассмотренных пути трансформации Стоуна–Валеса характеризуются примерно одинаковыми по высоте барьерами  $U_I = 6.46$  эВ и  $U_{II} = 6.58$  эВ – в хорошем соответствии с расчетами из первых принципов [5–10], которые дают для  $U_I$  и  $U_{II}$  близкие значения в диапазоне  $(7 \pm 1)$  эВ. Казалось бы, можно ожидать, что трансформация Стоуна–Валеса в условиях реального эксперимента (то есть за счет термоактивированных процессов) будет осуществляться по обоим этим путям с приблизительно равными вероятностями. Для проверки этого предположения мы выполнили численное моделирование динамики BF при  $T = (4000–5000)$  К и фиксированной полной энергии кла-

тера  $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \text{const}$ . Температура кластера определялась по формуле [18]  $\frac{1}{2}k_B T(3n - 6) = E_{\text{kin}}$ , где  $n = 60$ ,  $E_{\text{kin}}$  – кинетическая энергия в системе центра масс, усредненная по  $10^3$  шагам молекулярной динамики (время одного шага  $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16}$  с составляло около 0.01 периода самой высокочастотной моды колебаний кластера). При такой постановке задачи температура  $T$  является мерой энергии относительно движения атомов [18], причем величина  $E_{\text{kin}} = (30–40)$  эВ достаточна для преодоления потенциальных барьеров  $U_{I,II} \approx 6.5$  эВ (несмотря на то, что  $E_{\text{kin}} \gg U_{I,II}$ , процессы изомеризации BF при  $T \approx 4500$  К происходят достаточно редко, примерно один раз за время  $10^6 t_0$ ).

Мы детально проанализировали 45 переходов BF → MI и обратно. Оказалось, что в подавляющем большинстве случаев (37) трансформация Стоуна–Валеса осуществлялась по пути I (или визуально очень близкому к нему), см. рис.4, и лишь в трех случаях – по пути II, см. рис.5. Таким образом, несмотря на почти одинаковую “энергетическую выгодность” обоих путей (см. рис.2), путь I оказывается гораздо предпочтительнее с динамической точки зрения. Мы полагаем, что это связано с сильным различием частотных факторов  $A_I$  и  $A_{II}$  в аррениусовых температурных зависимостях скоростей переходов  $k_{I,II} = A_{I,II} \exp(-U_{I,II}/k_B T)$ . Следовательно, при обсуждении механизмов трансформации Стоуна–Валеса основное внимание нужно, по-видимому, уделять не столько дальнейшему повышению точности расчета высоты барьеров  $U_{I,II}$  (и выяснению, какой же из них все-таки ниже – пусть и на доли эВ), а анализу частотных факторов для переходов по этим двум путям.

Помимо трансформации BF по путям I и II, мы наблюдали также переходы, сопровождающиеся образованием либо одного большого “окна”, либо трех примыкающих друг к другу “окон”, а также появлением “ветки”, состоящей из трех атомов и перпендикулярной “поверхности” кластера. Все эти промежуточные конфигурации соответствуют участкам поверхности потенциальной энергии, лежащим выше седловых точек для переходов по путям I и II, то есть фактически – другим путям трансформации с более высокими барьерами. При  $T = (5000–5500)$  К относительное количество таких переходов резко возрастает, причем в результате их иногда образуются изомеры с более высокими энергиями (например, фуллерены с тремя и более парами граничащих 5-угольников или “неклассические фуллерены” с 4- и 7-угольниками).

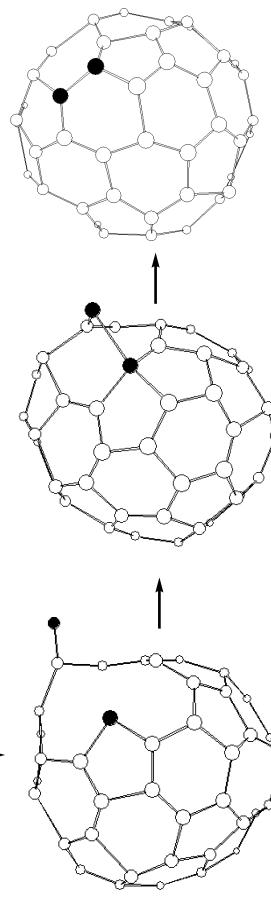
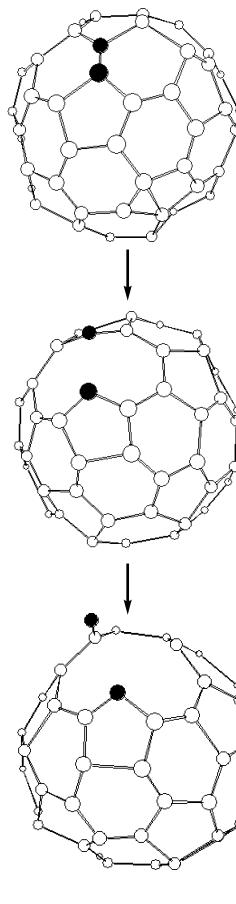
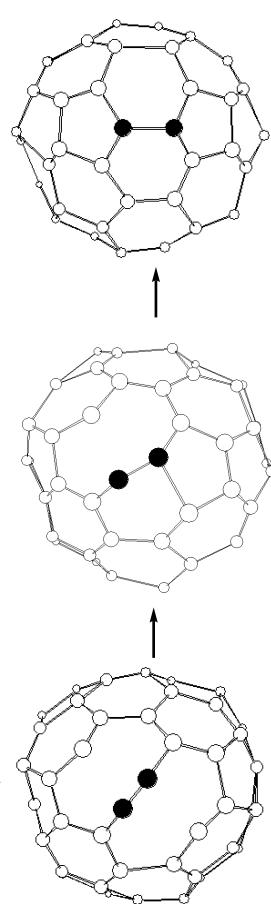
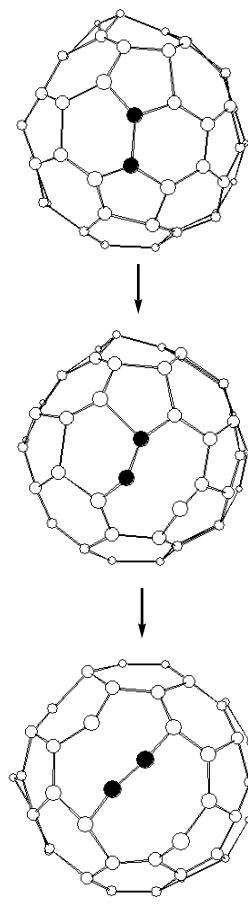


Рис.4. “Моментальные снимки” кластера  $C_{60}$  в процессе “динамической” трансформации Стоуна–Валеса по пути I. Начальная температура  $T_{ini} = (4465 \pm 5)$  К. Первая конфигурация соответствует времени  $t' = 0.245$  нс, последующие – временам  $t' + \Delta t$ , где  $\Delta t = 5.4$  фс, 17.7 фс, 69.9 фс, 73.4 фс, 85.7 фс. Атомы дальнего плана и связи С–С длиной более 2 Å не изображены

Подчеркнем, что при “динамической” трансформации BF по пути I один или оба атома в поворачивающейся на угол  $90^\circ$  связи С–С (см. рис.1 и 3а), как правило, все же поднимаются над “поверхностью” кластера, как и при трансформации по пути II (но, в отличие от пути II, – без образования  $sp^3$ -конфигураций), причем каждый раз – на различную высоту. Это наводит на мысль о том, что существует большое количество конфигураций с энергиями, близкими к энергиям седловых точек для путей I и II, то есть, другими словами, что участок поверхности потенциальной энергии между двумя седловыми точками является почти плоским. Для проверки этой гипотезы мы рассчитали  $E_{pot}$  как функцию двух различных координат реакции  $H$  и  $\theta$  и показали, что, действительно, функция  $E_{pot}(H, \theta)$  имеет очень боль-

Рис.5. То же, что на рис.4, для трансформации по пути II.  $T_{ini} = (4680 \pm 5)$  К,  $t' = 0.471$  нс;  $\Delta t = 27$  фс, 54 фс, 136 фс, 299 фс, 354 фс

шой радиус кривизны в направлении координаты  $H$ , см. рис.6. Заметим, что между седловыми точками для путей I и II расположена стационарная точка второго порядка (характеризующаяся двумя мнимыми частотами), энергия которой на 0.56 эВ выше энергии седловой точки для пути II. Этой стационарной точке соответствует конфигурация, в которой один из атомов поворачивающейся связи С–С приподнимается над “поверхностью” кластера (но в меньшей степени, чем при трансформации по пути II).

В заключение остановимся на характере разрыва и формирования межатомных связей при “динамической” трансформации Стоуна–Валеса. На рис.4 изображена последовательность “моментальных снимков” (snapshots) кластера в процессе трансформации по пути I. Видно, что трансформация начинается не с одновременного (concerted) разрыва двух общих для 5- и 6-угольников связей, как в адиабатическом случае [10], а с разрыва одной из них. Физически это легко понять: искажение идеальной структуры BF за счет тепловых колебаний составляющих его атомов

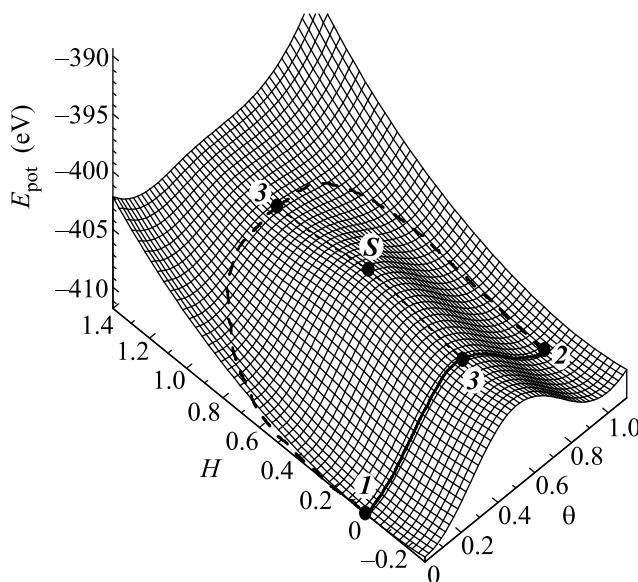


Рис.6. Зависимость потенциальной энергии  $E_{\text{pot}}$  кластера  $C_{60}$  от двух различных координат реакции  $H$  и  $\theta$  в окрестности равновесной (1) и метастабильной (2) атомных конфигураций. За начало отсчета энергии принята энергия 60-ти изолированных атомов углерода. Сплошная линия – путь I, пунктирная линия – путь II, 3 – соответствующие седловые точки,  $S$  – стационарная точка второго порядка (см. текст). В качестве координат реакции выбраны:  $H$  – высота подъема одного из атомов поворачивающейся связи С-С над “поверхностью” кластера, нормированная на максимальную высоту подъема этого атома при движении по пути II ( $H = 0$  для пути I, максимальное значение  $H = 1$  в седловой точке пути II);  $\theta$  – нормированный на  $90^\circ$  угол поворота связи С-С ( $\theta = 0$  для BF;  $\theta = 1$  для MI;  $\theta \approx 0.5$  для седловых точек и стационарной точки второго порядка S)

приводит к нарушению симметрии в расположении этих двух связей, вследствие чего одна оказывается слабее другой и рвется в первую очередь. Следом за ней рвется и вторая связь. После этого образуется конфигурация, сходная с переходным состоянием в адиабатическом случае (рис.3а). На следующем этапе (опять же последовательно, а не одновременно) формируются новые связи, на чем трансформация завершается. Отметим, что весь этот процесс протекает очень быстро, занимая всего  $\Delta t_I \approx 86$  фс. Трансформация по пути II начинается либо с разрыва связи, общей для 5- и 6-угольников, либо с

разрыва связи, общей для двух 6-угольников. В последнем случае последовательность “моментальных снимков” кластера  $C_{60}$  изображена на рис.5, на котором хорошо видна конфигурация, отвечающая переходному состоянию (рис.3б). Время трансформации  $\Delta t_{II} \approx 354$  фс существенно превышает величину  $\Delta t_I$ , что согласуется с большей “длиной” пути II, см. рис.6.

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

1. Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов, УФН **167**, 751 (1997).
2. A. J. Stone and D. J. Wales, Chem. Phys. Lett. **128**, 501 (1986).
3. S. J. Austin, P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, and F. Zerbetto, Chem. Phys. Lett. **235**, 146 (1995).
4. T. R. Walsh and D. J. Wales, J. Chem. Phys. **109**, 6691 (1998).
5. J.-Y. Yi and J. Bernholc, J. Chem. Phys. **96**, 8634 (1992).
6. R. L. Murry, D. L. Strout, G. K. Odom, and G. E. Scuseria, Nature **366**, 665 (1993).
7. R. L. Murry, D. L. Strout, and G. E. Scuseria, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **138**, 113 (1994).
8. B. R. Eggen, M. I. Heggie, G. Jungnickel et al., Science **272**, 87 (1996).
9. Y. Kumeda and D. J. Wales, Chem. Phys. Lett. **374**, 125 (2003).
10. H. F. Bettinger, B. I. Yakobson, and G. E. Scuseria, J. Am. Chem. Soc. **125**, 5572 (2003).
11. C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 6047 (1992).
12. Л. А. Опенов, В. Ф. Елесин, Письма в ЖЭТФ **68**, 695 (1998).
13. V. F. Elesin, A. I. Podlivaev, and L. A. Openov, Phys. Low-Dim. Struct. **11/12**, 91 (2000).
14. И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, ФТТ **47**, 751 (2005).
15. H. S. Chen, A. R. Kortan, R. C. Haddon et al., Appl. Phys. Lett. **59**, 2956 (1991).
16. A. A. Quong, M. R. Pederson, and J. L. Feldman, Solid State Commun. **87**, 535 (1993).
17. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic, San Diego, 1996.
18. C. Xu, G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. **72**, 669 (1994).