

О термической устойчивости некоторых квазифуллеренов

© А.И. Подливаев^{1,2}, Л.А. Опенов¹

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, Москва, Россия

E-mail: AIPodlivayev@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 28 сентября 2018 г.)

Методом молекулярной динамики изучена термическая устойчивость недавно предсказанных квазифуллеренов C_{20} , C_{42} , C_{48} и C_{60} . Определены каналы их распада и температурные зависимости времени жизни. Найдены значения энергий активации и частотных факторов в законе Аррениуса. Обнаружены новые изомеры.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-02-00278-а и выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47258.264

1. Введение

Двумерные (графен [1]) и одномерные (нанотрубки [2], карбин [3]) углеродные материалы представляют как фундаментальный, так и практический интерес. Это же относится к нульмерным структурам — фуллеренам [4] и другим атомным кластерам [5–8].

Существуют различные схемы классификации углеродных фаз вообще [9] и фуллеренов в частности [10,11]. Классические фуллерены представляют собой замкнутые клетки с шестиугольными и пятиугольными гранями, в которых каждый атом углерода образует ковалентные связи с тремя своими соседями (sp^2 -гибридизация электронных орбиталей). В неклассических фуллеренах и квазифуллеренах могут также присутствовать четырехзвенные, семизвенные, восьмизвенные и др. углеродные кольца [12–14]. В отдельную группу можно выделить карбинофуллерены с карбиновыми цепочками [15], где часть атомов имеет двух соседей и находится в состоянии sp -гибридизации.

Для приготовления квазифуллеренов используют как известные, так и новые методы [16], но экспериментальная информация об их физико-химических свойствах остается весьма скудной. В этой ситуации особое значение приобретает компьютерное моделирование. Недавно на основании численных расчетов было предсказано несколько новых карбинофуллеренов и квазифуллеренов [9,17]. В работе [17] методами теории функционала плотности детально изучены структура, электронные и химические свойства квазифуллеренов C_n с $n = 20, 42, 48$ и 60 (рис. 1).

Важной характеристикой атомных кластеров является их термическая устойчивость — способность сохранять свою структуру при нагревании. Как показано в работе [17], во всех изученных авторами квазифуллеренах при температуре $T = 800–1000$ К разрыва межатомных

связей не происходит, по крайней мере за время $t = 1$ ps. Целью настоящей работы является компьютерное моделирование временной эволюции квазифуллеренов C_n с $n = 20, 42, 48$ и 60 в течение гораздо более длительного времени, вплоть до момента распада. Это позволяет определить возможные каналы распада кластеров и температурные зависимости их времен жизни, а также найти новые изомеры, в том числе с более низкой энергией.

2. Методы расчета

Для моделирования динамики квазифуллеренов мы использовали микроканонический NVE-ансамбль [18], в котором полная энергия кластера E (сумма потенциальной и кинетической энергии) остается постоянной в процессе его эволюции. Роль температуры при этом играет так называемая „микроканоническая“ (или „динамическая“) температура T_m , являющаяся мерой кинетической энергии относительного движения атомов в кластере, который как целое покоится и не вращается (то есть мерой энергии возбуждения кластера). Она вычисляется по формуле [19,20] $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2}k_B T_m (3n - 6)$, где $\langle E_{kin} \rangle$ — усредненная по времени кинетическая энергия кластера, n — число атомов в нем, k_B — постоянная Больцмана.

Такой подход лежит в основе теории ограниченного теплового резервуара (finite heat bath theory) [21,22], согласно которой сам кластер играет роль резервуара для степени свободы вдоль координаты реакции, приводящей к его распаду. Строго говоря, он применим либо к теплоизолированным кластерам, либо в ситуациях, когда распад кластера после его формирования происходит настолько быстро, что тепловое равновесие с окружением не успевает установиться. В других случаях этот

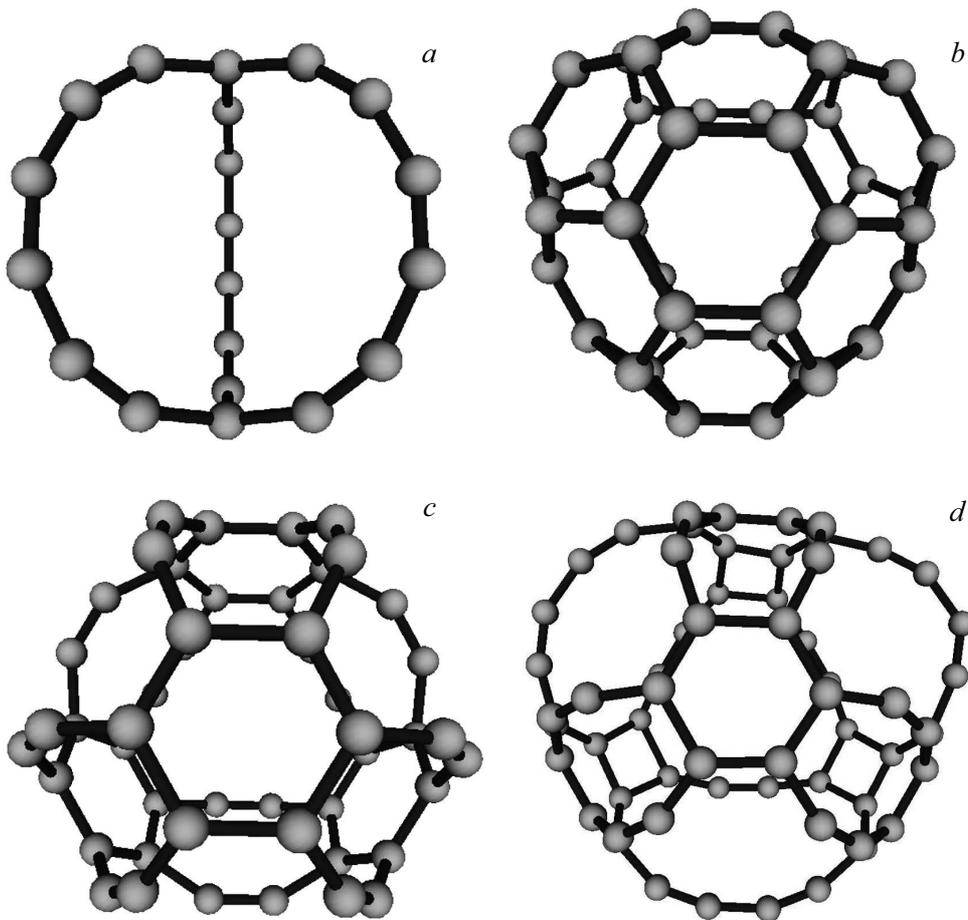


Рис. 1. Квазифуллерены C_{20} (a), C_{42} (b), C_{48} (c), C_{60} (d).

подход дает качественную информацию о поведении метастабильной атомной системы при возбуждении.

Мы проводили моделирование следующим образом. В исходный момент времени всем атомам сообщались начальные скорости так, чтобы импульс и момент импульса кластера как целого были равны нулю. Затем по формуле Хельмана–Фейнмана вычислялись действующие на атомы силы. Для этой цели использовалась неортогональная модель сильной связи [23], которая хотя и уступает по точности первопринципиальным методам, но требует значительно меньше компьютерных ресурсов и потому позволяет проследить за эволюцией атомных кластеров в течение гораздо более длительного времени. Ранее эта модель продемонстрировала свою применимость к численному моделированию различных углеродных наноструктур (см. работы [24–26] и ссылки в них). После нахождения межатомных сил уравнения движения Ньютона решались численно методом скоростей Верле с шагом по времени 0.3 fs. Для визуализации процесса эволюции кластера мы периодически записывали координаты всех атомов, а затем представляли полученные результаты в виде компьютерной анимации.

Для анализа температурной зависимости времени τ протекания того или иного термоактивированного про-

цесса (распада кластера, его изомеризации и пр.) мы используем формулу Аррениуса, модифицированную с учетом конечных размеров теплового резервуара [21,22],

$$\tau^{-1}(T_m) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T^*}\right), \quad (1)$$

где A — частотный фактор, E_a — энергия активации, $T^* = T_m - E_a/2C$, $C = (3n - 6)k_B$ — микроканоническая теплоемкость кластера. Величину A мы рассчитывали по формуле Виньярда [27] после определения спектров собственных колебаний в соответствующих стационарных точках поверхности потенциальной энергии (potential energy surface, PES).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Квазифуллерен C_{20}

Изображенный на рис. 1, a кластер C_{20} авторы работы [17] называют квазифуллереном, хотя на наш взгляд правильнее было бы говорить о нем как о карбинофуллере [15]. Этот кластер образован тремя 8 атомными карбиновыми цепочками с двумя общими атомами

(вершинами). По своей форме он напоминает мяч для игры в регби. Для его энергии связи, определяемой как разность между полной энергией кластера и энергией составляющих изолированных атомов углерода, мы нашли $E_b = -6.68 \text{ eV/atom}$.

Моделирование динамики кластера проводилось при температурах $T_m = 1600\text{--}3600 \text{ K}$. В процессе эволюции кластера мы несколько раз наблюдали, как после разрыва ближайшей к одной из вершин связи С–С и последующего формирования новой связи образуется изомер, состоящий из 7-атомной, 8-атомной и 9-атомной карбиновых цепочек (рис. 2, *a*). Этот изомер имеет более высокую энергию связи $E_b = -6.62 \text{ eV/atom}$, то есть является энергетически менее выгодным. Анализ PES дает $U = 2.6 \text{ eV}$ для высоты барьера, препятствующего его образованию, и $A = 4.0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ для частотного фактора процесса изомеризации. Полагая $E_a = U$ в формуле (1) и принимая во внимание наличие 12 эквивалентных путей изомеризации кластера C_{20} , оценим характерное время изомеризации $\sim 10 \text{ ns}$ при $T_m = 2000 \text{ K}$ и $\sim 5 \text{ min}$ при $T_m = 1000 \text{ K}$.

Если после разрыва одной из связей С–С новая связь не формируется, то имеет место необратимый распад кластера. В результате образуется атомная конфигурация, имеющая форму теннисной ракетки (рис. 2, *b*). Ее энергия связи $E_b = -6.66 \text{ eV/atom}$. На рис. 3 представлены расчетные значения времени жизни τ карбинофуллера C_{20} до момента его распада при различных температурах. Видно, что температурная зависимость τ подчиняется закону Аррениуса. Статистическая обработка данных „численного экспе-

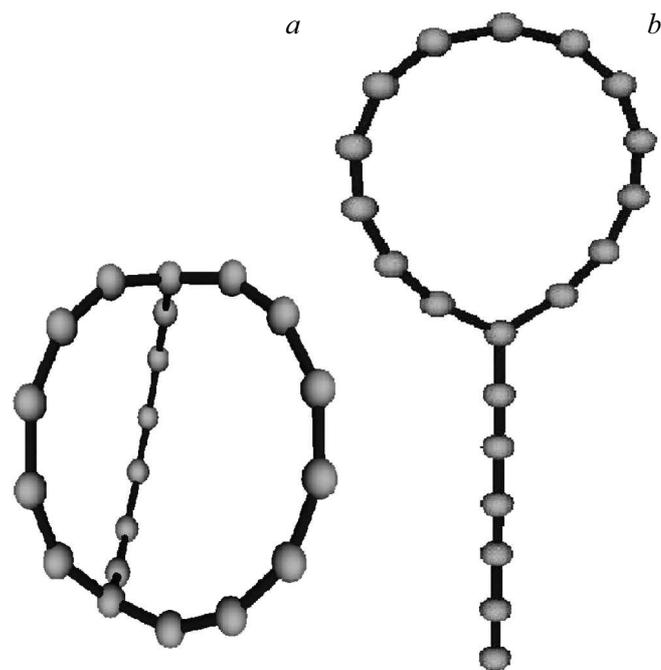


Рис. 2. Изомер (*a*) и конечный продукт распада (*b*) карбинофуллера C_{20} .

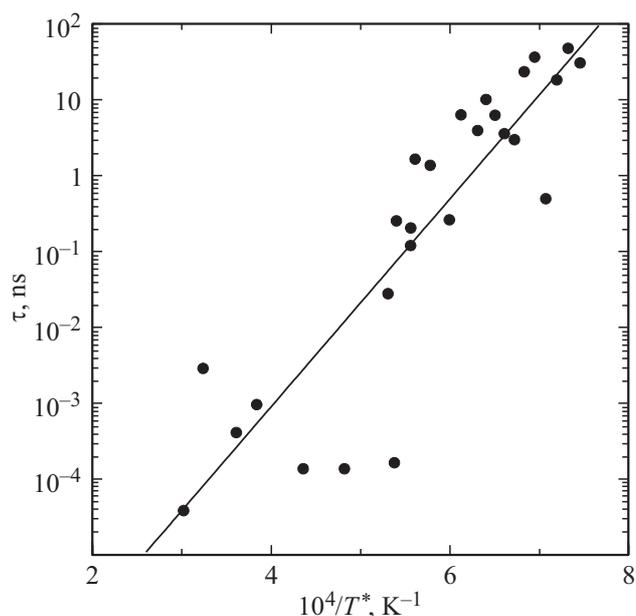


Рис. 3. Зависимость времени жизни τ карбинофуллера C_{20} от обратной температуры T^* (см. текст). Точки — результаты численного счета. Сплошная линия — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов.

римента⁴ дает следующие значения энергии активации и частотного фактора распада: $E_a = 2.72 \pm 0.31 \text{ eV}$, $A = (3.7 \pm 1.6) \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$. Для времени распада кластера по формуле (1) получим $\tau \sim 0.5 \mu\text{s}$ при $T_m = 1500 \text{ K}$, $\tau \sim 1 \text{ min}$ при $T_m = 1000 \text{ K}$ и т.д.

3.2. Квазифуллерены C_{42} и C_{48}

В структуре квазифуллеренов C_{42} (рис. 1, *b*) и C_{48} (рис. 1, *c*) имеется различное количество 6-звенных и 8-звенных углеродных колец (детали см. в работе [17]). Кроме того, в квазифуллерене C_{42} имеется несколько 4-звенных колец, форма которых близка к прямоугольной. Оба кластера содержат также большие 12-звенные кольца. Для энергий связи этих кластеров мы получили $E_b = -6.54 \text{ eV/atom}$ и -6.75 eV/atom соответственно.

Мы моделировали временную эволюцию квазифуллеренов C_{42} и C_{48} при температурах $T_m = 900\text{--}1900 \text{ K}$ и $T_m = 1700\text{--}2500 \text{ K}$ соответственно. Мы обнаружили, что распад кластера C_{42} всегда начинается с разрыва связи С–С в одном из 4-звенных колец. После разрыва всех связей в 4-звенных кольцах образуется изомер, изображенный на рис. 4, *a*. Его энергия связи $E_b = -6.67 \text{ eV/atom}$ меньше, чем у исходного квазифуллера. Так как после разрыва первой связи распад становится необратимым, то время ее разрыва мы принимали за время жизни квазифуллера τ . Расчетная температурная зависимость τ приведена на рис. 5, *a*. Она описывается законом Аррениуса с параметрами $E_a = 1.19 \pm 0.11 \text{ eV}$, $A = (6.6 \pm 1.7) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

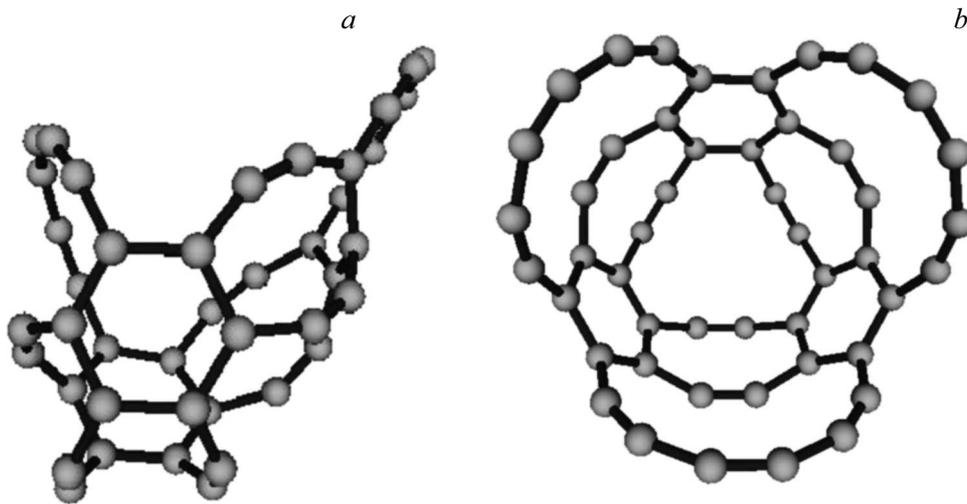


Рис. 4. Изомеры, образующиеся при распаде квазифуллеренов C_{42} (a) и C_{48} (b).

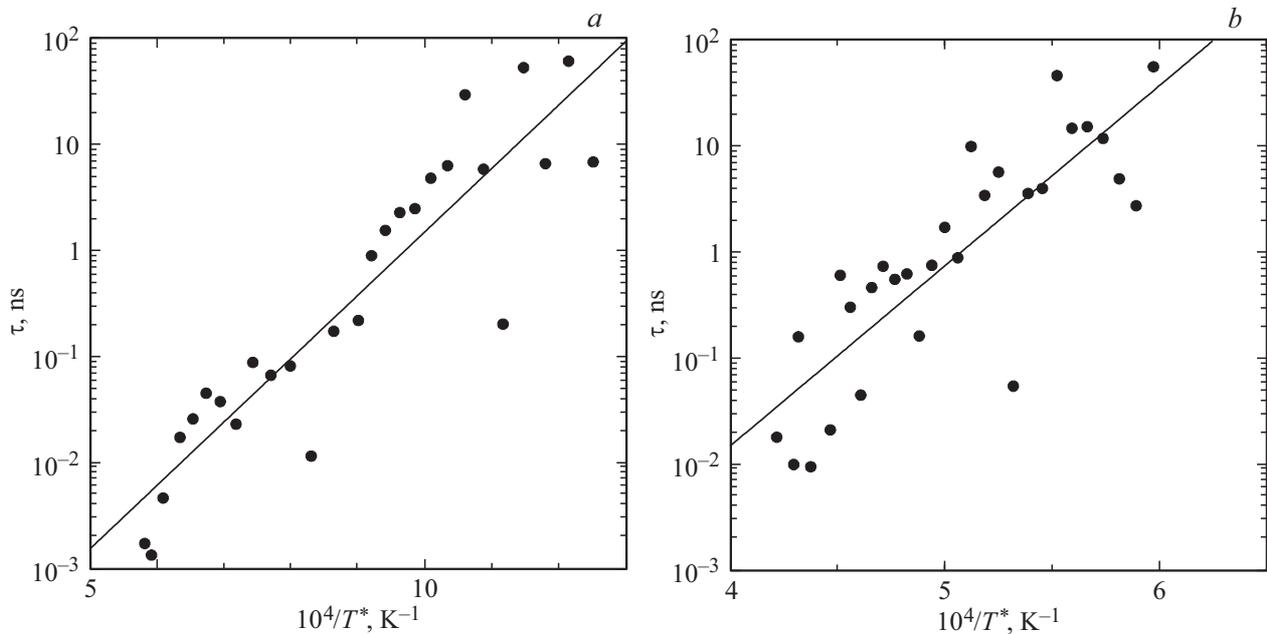


Рис. 5. То же, что на рис. 3, для квазифуллеренов C_{42} (a) и C_{48} (b).

Например, при $T_m = 1000$ и 500 К из формулы (1) найдем $\tau \sim 3$ ns и $\tau \sim 50$ ns и соответственно.

Распад квазифуллерена C_{48} чаще всего инициируется разрывом одной из связей C–C, которые являются общими для 6-звенного и 8-звенного колец, реже — разрывом связи, общей для 8-звенного и 12-звенного колец. После разрыва первой такой связи распад кластера становится необратимым, поэтому время ее разрыва мы принимали за время жизни τ этого квазифуллерена. Вслед за разрывом еще нескольких связей образуется изображенный на рис. 4, b изомер с более низкой энергией связи $E_b = -6.77$ eV/atom.

Результаты расчета τ при различных температурах приведены на рис. 5, b. Температурная зависи-

мость τ описывается формулой (1) с параметрами $E_a = 3.37 \pm 0.45$ eV и $A = (4.3 \pm 1.1) \cdot 10^{17}$ s $^{-1}$. В частности, при $T_m = 1500$ и 1000 К имеем $\tau \sim 10$ μ s и $\tau \sim 1$ min соответственно.

4. Квазифуллерен C_{60}

Отличительной особенностью квазифуллерена C_{60} (рис. 1, d) является то, что наряду с 6-звенными и 8-звенными углеродными кольцами в его структуре имеются также три больших 14-звенных кольца и три маленьких квадратных кольца. Энергия связи кластера составляет $E_b = -6.73$ eV/atom.

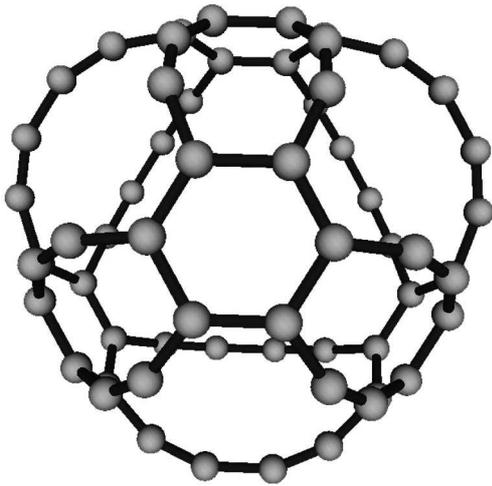


Рис. 6. Изомер, образующийся при распаде квазифуллерена C_{60} .

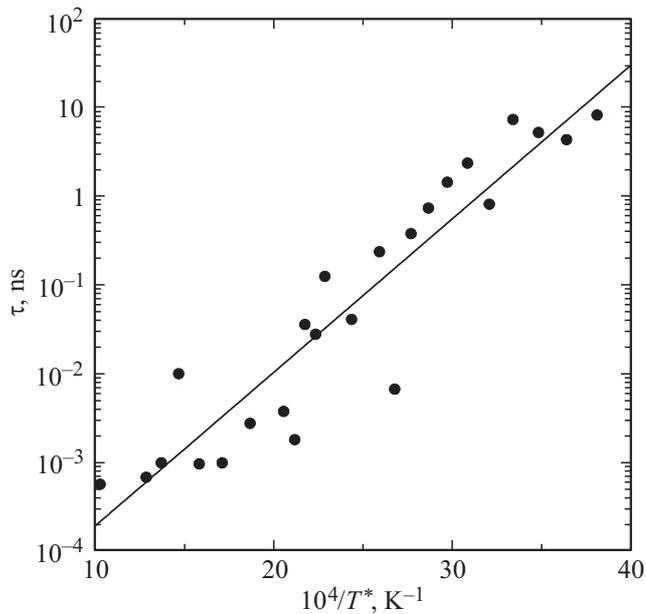


Рис. 7. То же, что на рис. 3, для квазифуллерена C_{60} .

Динамику квазифуллерена C_{60} мы моделировали при температурах $T_m = 300\text{--}2000$ К. За время его жизни τ мы принимали время разрыва связи С–С в одном из квадратных колец, так как вслед за этим следует быстрый разрыв связей в других квадратных кольцах, формируется большое 18-звенное кольцо и образуется изомер с более низкой энергией связи $E_b = -6.81$ eV/atom (рис. 6). Результаты расчета τ приведены на рис. 7. Температурная зависимость τ описывается формулой (1) с параметрами $E_a = 0.33 \pm 0.03$ eV и $A = (2.1 \pm 0.5) \cdot 10^{14}$ s $^{-1}$. Малая величина энергии активации является признаком низкой термической устойчивости. Действительно, $\tau \sim 1$ ps при $T_m = 1000$ К и

$\tau \sim 3$ ns при $T_m = 300$ К. Охлаждение до $T_m = 100$ К приводит к увеличению τ до ~ 6 h.

Изомер C_{60} (рис. 6) значительно более устойчив к нагреванию. Мы изучили его временную эволюцию в диапазоне температур $T_m = 2000\text{--}3000$ К. Распад этого изомера начинается с практически одновременного разрыва трех связей С–С в одном из 6-звенных колец, после чего кластер быстро теряет свою сферическую форму (рис. 8). Температурная зависимость времени жизни τ приведена на рис. 9. Она подчиняется закону Аррениса с параметрами $E_a = 3.82 \pm 0.39$ eV и $A = (9.8 \pm 2.6) \cdot 10^{18}$ s $^{-1}$. По формуле (1) получим, в частности, $\tau \sim 10$ μ s при $T_m = 1500$ К и $\tau \sim 20$ min при $T_m = 1000$ К. Таким образом, изомер C_{60} оказывается

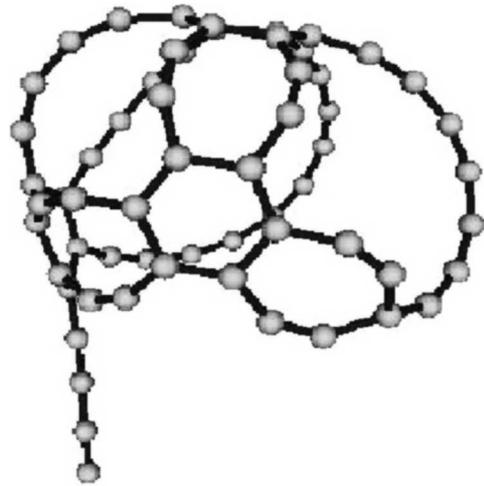


Рис. 8. Атомная конфигурация, образующаяся после распада изомера квазифуллерена C_{60} .

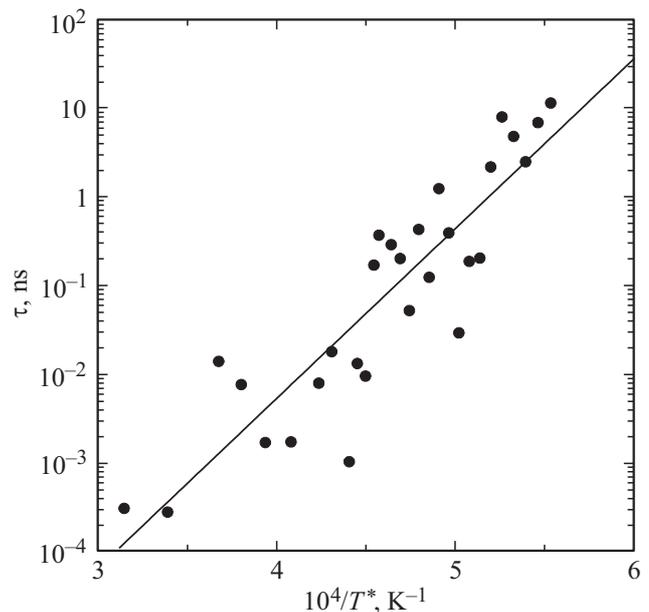


Рис. 9. То же, что на рис. 3, для изомера квазифуллерена C_{60} .

гораздо устойчивее исходного квазифуллерена не только термодинамически, но и термически.

5. Заключение и выводы

В настоящей работе термическая устойчивость карбинофуллерена C_{20} и квазифуллеренов C_{42} , C_{48} , C_{60} изучена путем компьютерного моделирования на наносекундной временной шкале в широком диапазоне температур. Определены температурные зависимости времен жизни τ этих кластеров до момента их распада. Установлено, что карбинофуллерен C_{20} и квазифуллерен C_{48} достаточно устойчивы к нагреву до высоких температур: для них $\tau \sim 1-10$ min при $T = 1000$ K. Из всех рассмотренных нами кластеров наименьшую термическую устойчивость имеет квазифуллерен C_{60} : для него $\tau \sim 1$ ps при $T = 1000$ K.

После распада квазифуллерены C_{42} , C_{48} и C_{60} переходят в изомеры с более низкой энергией. При этом термическая устойчивость изомера C_{60} оказывается значительно выше, чем у исходного квазифуллерена: Например, при $T = 1000$ K время его жизни составляет около 20 min.

Мы надеемся, что полученные результаты будут полезны при разработке методов изготовления новых карбинофуллеренов и квазифуллеренов и/или их изомеров.

Мы признательны J. Muñiz за подробную информацию об атомной структуре изученных в настоящей работе квазифуллеренов.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] S. Iijima. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] В.И. Касаточкин, А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев, Н.М. Попов, В.В. Коршак. *ДАН СССР* **177**, 358 (1967).
- [4] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [5] D. Tománek, M.A. Schluter. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2331 (1991).
- [6] C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan, K.M. Ho. *Phys. Rev. B* **47**, 9878 (1993).
- [7] R.O. Jones, G. Seifert. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 443 (1997).
- [8] Л.А. Опенев, В.Ф. Елесин. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 695 (1998).
- [9] Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **55**, 1640 (2013).
- [10] E.W. Godly, R. Taylor. *Fuller. Sci. Technology* **5**, 1667 (1997).
- [11] V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek, R. Zbori. *Chem. Rev.* **115**, 4744 (2015).
- [12] L.-H. Gan, J.-Q. Zhao, F. Pan. *J. Mol. Struct.: Theochem* **953**, 24 (2010).
- [13] Z. Slanina, X. Zhao, Ōsawa. *Chem. Phys. Lett.* **290**, 311 (1998).
- [14] B.I. Dunlap, R. Taylor. *J. Phys. Chem.* **98**, 11018 (1994).
- [15] Е.А. Беленков, И.В. Шахова. *ФТТ* **53**, 2265 (2011).
- [16] А.И. Харламов, Г.А. Харламова, М.Э. Бондаренко. *ЖПХ* **86**, 1198 (2013).
- [17] C.A. Celaya, J. Muñiz, L.E. Sansores. *Comp. Theor. Chem.* **1117**, 20 (2017).
- [18] E.M. Pearson, T. Halicioglu, W.A. Tiller. *Phys. Rev. A* **32**, 3030 (1985).
- [19] C. Xu, G.E. Scuseria. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 669 (1994).
- [20] J. Jellinek, A. Goldberg. *J. Chem. Phys.* **113**, 2570 (2000).
- [21] C.E. Klots. *Z. Phys. D* **20**, 105 (1991).
- [22] J.V. Andersen, E. Bonderup, K. Hansen. *J. Chem. Phys.* **114**, 6518 (2001).
- [23] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, K.P. Katin. *Mol. Simul.* **42**, 305 (2016).
- [24] А.И. Подливаев, Л.А. Опенев. *ФТТ* **60**, 160 (2018).
- [25] K.S. Grishakov, K.P. Katin, M.M. Maslov. *Adv. Phys. Chem.* **2016**, 1862959 (2016).
- [26] Л.А. Опенев, А.И. Подливаев. *ФТТ* **59**, 1240 (2017).
- [27] G.V. Vineyard. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 121 (1957).

Редактор К.В. Емцев