

Процессы структурообразования в фуллереновых смесях

© Р.М. Хуснутдинов^{1,2}, Р.Р. Хайруллина¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

² Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
Ижевск, Россия

E-mail: khrm@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2022 г.

В окончательной редакции 24 октября 2022 г.

Принята к публикации 25 октября 2022 г.

Процессы стеклообразования в конденсированных средах характеризуются некоторыми специфическими изменениями ближнего порядка в расположении частиц (атомов/молекул/ионов). Так, ближний структурный порядок в переохлажденных жидкостях и стеклах характеризуется пятилучевой симметрией в расположении частиц часто обозначаемый как икосаэдрический (идеальный или искаженный) ближний порядок. Настоящая статья посвящена исследованию локальных структурных особенностей переохлажденной расплава фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$), полученного при различных протоколах охлаждения с целью выяснения механизма формирования икосаэдрического ближнего порядка в бинарных молекулярных жидкостях. Проведены комплексные исследования свойств расплава фуллереновой смеси с использованием крупномасштабного молекулярно-динамического моделирования с последующим структурным и кластерным анализом. Рассчитаны температура кристаллизации и критическая температура стеклования системы, которые составили $T_m \approx 1439$ К и $T_c \approx 1238$ К соответственно. Установлено, что кристаллизация бинарной фуллереновой смеси осуществляется по поликристаллическому сценарию с образованием кластеров с ГЦК- и ГПУ-симметриями. Показано, что в переохлажденной фуллереновой смеси ближний икосаэдрический порядок образован незначительным количеством идеальных икосаэдрических кластеров и некоторым набором искаженных икосаэдрических кластеров, доля которых практически не меняется при температурах ниже критической температуры стеклования.

Ключевые слова: молекулярная динамика, фуллерены, ближний порядок, структурное упорядочение.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53940.501

1. Введение

Ближний структурный порядок в переохлажденных жидкостях и стеклах характеризуется рядом специфических особенностей и сложным набором корреляционных длин [1]. Недавние исследования методом молекулярной динамики показали наличие так называемых искаженных икосаэдрических структур в фазе переохлажденного расплава в различных классах жидкостей (чистые переходные металлы, многокомпонентные металлические расплавы, молекулярные жидкости) [2–5]. Ближний структурный порядок таких систем представляет научный интерес, поскольку считается, что локальная структура расплавов оказывает сильное влияние на его микроскопическую коллективную динамику, вязкоупругие и транспортные свойства, а также стеклообразующую способность вещества [6,7].

Согласно идее Франка [8] ближний икосаэдрический порядок должен быть энергетически выгодным для систем, находящихся в фазе переохлажденного расплава. Несмотря на то, что этой идее уже более полувека, до сих пор нет прямых экспериментальных сведений о ближнем структурном порядке преобладающем в переохлажденных жидкостях. Икосаэдрический ближний порядок в переохлажденных жидкостях и аморфных

сплавах косвенно детектируется в экспериментах по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей [2,3]. Так, наличие плеч и уширений во втором максимуме в экспериментально измеренной величине — в статическом структурном факторе $S(k)$ — обычно интерпретируется как проявление икосаэдрического (идеального или искаженного) ближнего порядка. Экспериментально полученные структурные факторы моделируются в предположении, что жидкость состоит из кластеров с различной короткодействующей структурой. В случае переохлажденных жидкостей наилучшее соответствие к экспериментальным данным получается, если предполагается наличие в системе структур с пятилучевой симметрией в расположении частиц (атомов/молекул/ионов) — икосаэдрических кластеров. В то же время, эксперименты по спектроскопии включающие неупругое рассеяние нейтронов и рентгеновских лучей, комбинационное рассеяние света, могут содержать лишь опосредованные сведения о наличии икосаэдрических кластеров в системе [9,10]. Так, для выявления ближнего структурного порядка в веществе требуются дополнительные методы трактовки экспериментальных спектров рассеяния. К таковым, например, относятся микроскопические теории структурной релаксации флуктуации плотности числа частиц, теория взаимодействующих мод, самосогласованная релаксационная теория и другие, где параметры теорий

взаимосвязаны со структурными характеристиками системы [11–14]. Другой альтернативой в определении структурных особенностей неупорядоченных систем являются методы классического и квантово-механического (первопринципного) молекулярно-динамического моделирования, которые совместно с методами структурного и кластерного анализа позволяют детально описывать процессы структурообразования в таких системах.

Цель настоящей работы заключается в исследовании локальных структурных особенностей равновесного и переохлажденного расплава фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$), полученного при различных протоколах охлаждения с целью выяснения механизма формирования икосаэдрического ближнего порядка в бинарных молекулярных жидкостях.

2. Детали моделирования и используемые методы

Рассматривается система состоящая из 32 000 молекул (6400 и 25 600 молекул фуллеренов C_{60} и C_{70} соответственно), расположенных в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между молекулами задается с помощью эффективного короткодействующего потенциала межмолекулярного взаимодействия сферического типа — потенциала Жирифалько [15–18]. Физические величины измеряются в параметрах потенциала как представлено в работе [19]. Молекулярно-динамические расчёты выполнялись в NpT-ансамбле при давлении $p^* = 0.07$ ($p = 3.5$ МПа) в температурном диапазоне $T^* = [0.05–0.650]$ ($T = [154.7–2011]$ К). Скорости охлаждения систем составляли $\gamma^* = 0.000016, 0.00016$ и 0.0016 ($\gamma = 10^{10}, 10^{11}$ и 10^{12} К/с). Интегрирование уравнений движений молекул выполнялось с помощью алгоритма Верлэ в скоростной форме с временным шагом $\tau^* = 0.001$ ($\tau = 5.0$ fs). Для приведения системы в состояние термодинамического равновесия программой было выполнено 10^5 временных шагов и $2 \cdot 10^6$ шагов для вычисления структурных характеристик и функций распределения, а также для выполнения кластерного анализа.

3. Результаты и обсуждение

Для выявления процесса стеклообразования в расплаве фуллереновой смеси была рассчитана температурная зависимость потенциальной энергии системы, полученная при различных протоколах охлаждения. В частности, охлаждение равновесного расплава смеси фуллеренов проводилось со скоростями: $\gamma = 10^{10}, 10^{11}$ и 10^{12} К/с. На левой колонке рис. 1, *a* представлена температурная зависимость потенциальной энергии, приходящаяся на одну молекулу при различных скоростях охлаждения. При $\gamma = 10^{10}$ К/с в окрестности температуры $T^* = 0.465$ ($T_m \approx 1439$ К) значения $U(T)$ демонстрируют резкие изменения, которые указывают на фазовый переход

„жидкость–кристалл“. В то же время, при скорости охлаждения $\gamma = 10^{11}$ К/с ниже температуры плавления, система находится в метастабильной фазе переохлажденного раствора, которая при последующем охлаждении переходит в кристаллическое состояние. При достаточно высокой скорости охлаждения $\gamma = 10^{12}$ К/с наблюдается монотонное изменение наклона энергии с температурой, что демонстрирует характеристики кинетического перехода „жидкость–стекло“. Для определения критической температуры стеклования был рассчитан параметр порядка Вендта–Абрахама

$$R^{WA} = g_{\min}/g_{\max}, \quad (1)$$

где g_{\min} и g_{\max} есть значения первого минимума и максимума в функции парного радиального распределения мо-

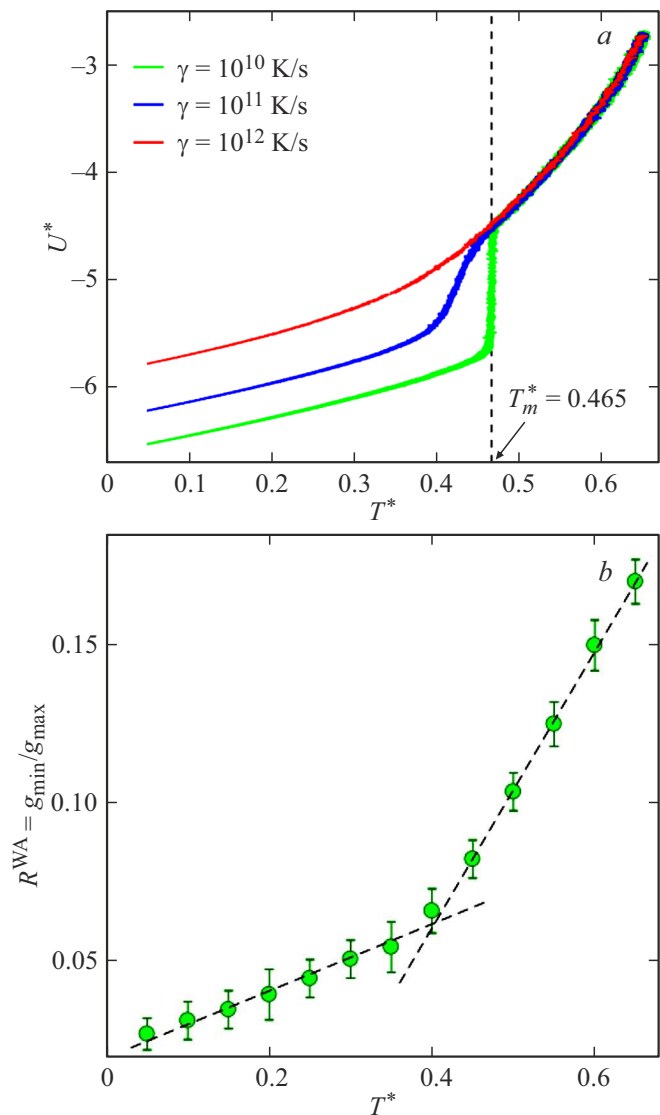


Рис. 1. *a* — потенциальная энергия фуллереновой смеси, приходящаяся на одну молекулу как функция температуры при различных скоростях охлаждения, *b* — температурная зависимость параметра Вендта–Абрахама. Пересечение интерполяционных линий определяет критическую температуру стеклования системы.

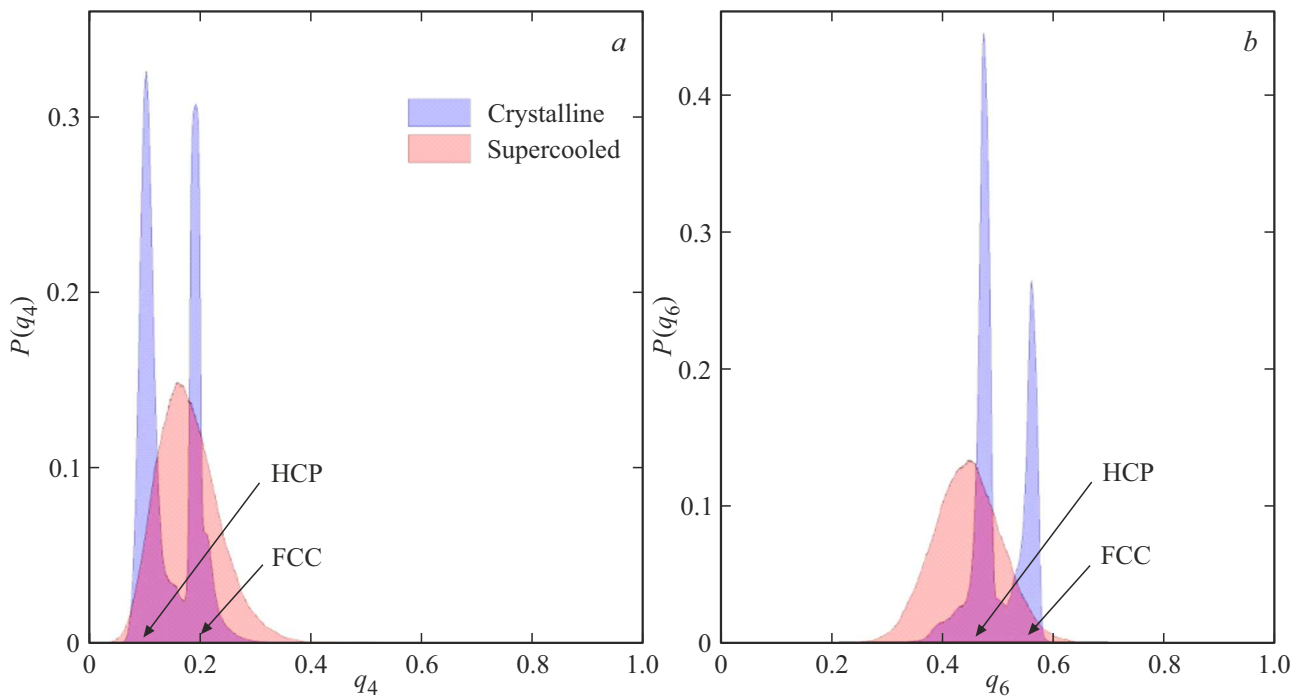


Рис. 2. Функции распределения $P(q_4)$ и $P(q_6)$ для переохлажденной и кристаллической фуллереновой смеси при температуре $T^* = 0.400$. Видно, что кристаллизация смеси фуллеренов осуществляется по поликристаллическому сценарию с образованием двух типов кристаллических кластеров: кубических гранецентрированных (ГЦК) и гексагональных плотноупакованных (ГПУ) кристаллических структур (см. табл. 1).

лекулу соответственно. На правой колонке рис. 1, b представлена температурная зависимость параметра порядка Вендта–Абрахама, по пересечению интерполяционных линий которой определялась критическая температура стеклования $T_c^* = 0.40 \pm 0.01$ ($T_c \approx 1238$ К). Заметим, что критическая температура стеклования приблизительно на 20% выше температуры стеклования. Оценочное значение температуры стеклования показывает корректное выполнение правила 2/3 для соотношения между T_g и T_m ($T_g^*/T_m^* = 0.688$) [20].

Для выявления локальных структурных особенностей в переохлажденной фуллереновой смеси воспользуемся методом кластерного анализа, основанного на вращательных инвариантах [21–24]. В рамках этого подхода для каждой i -той частицы определяется количество ближайших соседей $N_b(i)$. Векторы \mathbf{r}_{ij} , соединяющие i -частицу с ближайшими соседями ($j = 1, N_b$), позволяют определить локальный ориентационный параметр $q_{lm}(i)$ для каждой частицы

$$g_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\theta_j, \varphi_j), \quad (2)$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ есть сферические гармоники, (θ, φ) — угловые координаты j -той частицы, определяемые вектором \mathbf{r}_{ij} . Отметим, что определяемый таким образом локальный ориентационный порядок зависит только от двух параметров — углового распределения ближайших соседей θ_i и φ_i ; в этом случае все частицы, находящиеся

Таблица 1. Локальные параметры ориентационного порядка для гранецентрированной кубической (ГЦК), гексагональной плотноупакованной (ГПУ), простой кубической (ПК), объемно-центрированной кубической (ОЦК) и икосаэдрической (ИКО) кристаллических структур

Кристаллическая симметрия	q_4	q_6
ГЦК	0.190	0.574
ГПУ	0.097	0.484
ПК	0.763	0.353
ОЦК	0.082	0.500
ИКО	0	0.663

в пределах первой координационной сферы, являются соседями. Для каждой частицы вычисляются вращательные инварианты второго рода $q_l(i)$:

$$q_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)} \sum_{m=-l}^{m=l} |q_{lm}(i)|^2}. \quad (3)$$

Важно отметить, что каждый тип кристаллической решетки, характеризуется уникальным набором инвариантов вращения q_l . Так, сравнивая значения q_l , вычисленные для каждой частицы, со значениями q_l^{id} для иде-

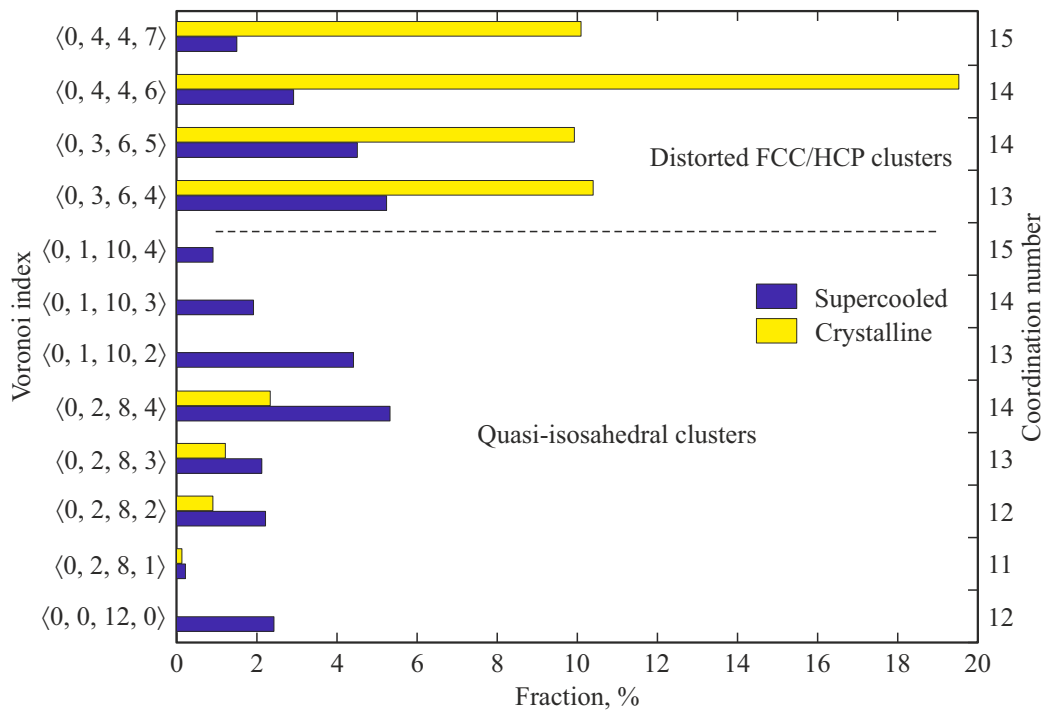


Рис. 3. Распределение основных кластеров Вороного в переохлажденной и кристаллической фуллереновой смеси при температуре $T^* = 0.400$. Доля искаженных ИКО-кластеров в переохлажденном растворе смеси фуллеренов $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) составляет $\eta = 19.4\%$. В то время как в кристаллической фазе их составляет не более 4.5% .

альных решеток, можно определить наличие упорядоченных структур. Для идентификации кристаллической структуры обычно используются вращательные инварианты второго рода (q_4, q_6) , которые легко вычисляются для идеальных кристаллов. Указанные инварианты для разных типов решеток приведены в табл. 1. Для жидкости значения представленных параметров близки к нулю.

На рис. 2 показаны распределения $P(q_4)$ и $P(q_6)$ для переохлажденной и кристаллической фуллереновой смеси при температуре $T^* = 0.400$. Как видно из рисунка, на основе представленного кластерного анализа, переохлажденные расплавы фуллереновой смеси не содержат идеальных или искаженных кластеров с икосаэдрической (пятилучевой) симметрией. Таким образом, кластерный анализ на основе вращательных инвариантов q_4 и q_6 не обнаруживает какие-либо свидетельства наличия икосаэдрического ближнего порядка в переохлажденном расплаве смеси фуллеренов. В то же время кристаллизация фуллереновой смеси при достаточно высоких скоростях охлаждения ($\gamma = [10^{10}, 10^{11}]$ K/s) протекает по поликристаллическому сценарию с образованием кластеров с ГЦК- и ГПУ-симметриями. Процентный состав кристаллитов составляет $f_{ГЦК} \approx 26\%$ и $f_{ГПУ} \approx 23\%$.

Детальный анализ ближнего порядка в жидкостях был выполнен в рамках метода многогранников Вороного [25,26]. Многогранник Вороного описывается индексами $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$, где n_i обозначает количество граней с i ребрами, а сумма значений n_i определяет координационное число системы, т.е. $z = \sum_i n_i$. Так,

например, индекс Вороного $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ обозначает идеальный ИКО-кластер с пятилучевой симметрией, в то время как кластеры с индексами $\langle 0, 1, 10, x \rangle$, $\langle 0, 2, 8, x \rangle$, (где $x = 1, 2, 3, 4$) можно рассматривать как искаженные ИКО-кластеры. Кластеры с БЦК-симметрией характеризуется индексом $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$. Индекс Вороного $\langle 0, 0, 12, 2 \rangle$ обозначает 14-координированный атом, а $\langle 0, 0, 12, 2 \rangle$ характеризует тетрагональную плотноупакованную структуру типа Франка–Каспера. В то же время традиционный метод Вороного не может различить идеальные или почти идеальные кристаллические структуры с ГЦК- и ГПУ-симметриями. Например, ГЦК/ГПУ-кластеры имеют индекс $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$. Индексы Вороного для различных типов симметрии кристаллов приведены в табл. 2.

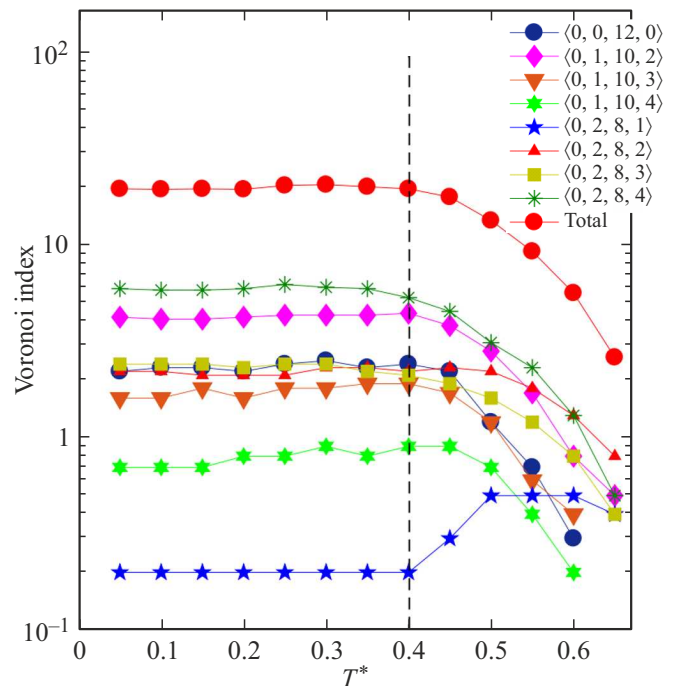
С целью детального исследования ближнего порядка в смеси фуллеренов, выполнен анализ распределения основных видов кластеров. На рис. 3 показано содержание кластеров Вороного в фазах переохлажденного и кристаллического состояния смеси фуллеренов $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) при температуре $T^* = 0.400$. Как видно из рисунка, в переохлажденных и кристаллических фазах фуллереновой смеси наблюдаются некоторое число искаженных икосаэдрических кластеров, которые не были обнаружены ранее в рамках метода вращательных инвариантов. В переохлажденном расплаве ближний икосаэдрический порядок образован незначительным количеством идеальных икосаэдрических кластеров ($\sim 2.4\%$) и некоторым набором искаженных икосаэдрических кластеров ($\sim 17\%$), обозначенных индексом

Таблица 2. Индексы Вороного для различных типов кристаллических симметрий

Кристаллическая симметрия	Индексы Вороного	Комментарии
ГЦК	$\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$	Идеальный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 3, 6, 5 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 4, 4, 7 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
ГПУ	$\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$	Идеальный ГПУ-многогранник
ОЦК	$\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$	Идеальный ОЦК-многогранник
ИКО	$\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$	Идеальный ИКО-многогранник
	$\langle 0, 1, 10, x \rangle$, $x = 1, 2, 3, 4$	Искаженный ИКО-многогранник
	$\langle 0, 2, 8, x \rangle$, $x = 1, 2, 3, 4$	Искаженный ИКО-многогранник
ТПУ	$\langle 0, 0, 12, 2 \rangle$	Тетрагональная плотноупакованная структура типа Франка–Каспера

сами Вороного: $\langle 0, 1, 10, x \rangle$ и $\langle 0, 2, 8, x \rangle$, где $x = 1, 2, 3$ и 4 . При этом в системе обнаруживаются искаженные кластеры с ГЦК- и ГПУ-симметриями. Доля таких кластеров составляет порядка 14%. Следует отметить, что приведенные выше индексы демонстрируют наличие в рассматриваемых системах фрагментов икосаэдров. Такое образование икосаэдрических структур в расплавах обозначается термином икосаэдрическое упорядочение, которое часто используется для описания локального топологического ближнего порядка в переохлажденных жидкостях и стеклах [3]. Структура фуллереновой смеси в кристаллической фазе в основном образована искаженными ГЦК/ГПУ кластерами ($\sim 50\%$) и квазиикосаэдрическими кластерами ($\sim 4.3\%$), обозначаемые индексами Вороного: $\langle 0, 2, 8, x \rangle$, где $x = 1, 2, 3$ и 4 . Следует отметить, что переход „жидкость–кристалл“ в фуллереновой смеси сопровождается превращением искаженных икосаэдрических кластеров в кластеры с ГЦК/ГПУ-симметриями.

На рис. 4 представлена температурная зависимость распределения икосаэдрических кластеров в фуллереновой смеси, определяемые индексами Вороного в процессе охлаждения системы со скоростью $\gamma = 10^{12}$ К/с. Из рисунка видно, что с уменьшением температуры наблюдается увеличение количества молекулярных образований с идеальной и искаженной пятилучевой симметрией. При температурах ниже критической температуры стеклования доля икосаэдрических кластеров в системе практически не изменяется. Исключения составляют лишь многогранники, определяемые индексами Вороного $\langle 0, 1, 10, 1 \rangle$ (не представлены на рисунке) и $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$. Первые в силу специфических особенностей межмолекулярного взаимодействия фуллеренов (короткодей-

**Рис. 4.** Температурная зависимость распределения икосаэдрических кластеров в фуллереновой смеси.

ствия, отсутствия осциллирующей части и др.) не образуются в системе [27]. В то время как, доля молекулярных образований, определяемые индексами Вороного $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ уменьшается до критической температуры стеклования T_c^* и выходит на плато при температурах ниже T_c^* .

4. Заключение

В настоящей работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) для широкой области значений температур. Определены температура кристаллизации и критическая температура стеклования системы, которые составили $T_m \approx 1439$ К и $T_c \approx 1238$ К соответственно. Установлено, что кристаллизация фуллереновой смеси, при достаточно высоких скоростях охлаждения ($\gamma = [10^{10}, 10^{11}]$ К/с), протекает по поликристаллическому сценарию с образованием кластеров с ГЦК- и ГПУ-симметриями.

Обнаружено, что в переохлажденной фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) ближний икосаэдрический порядок образован незначительным количеством идеальных икосаэдрических кластеров ($\sim 2.4\%$) и некоторым набором искаженных икосаэдрических кластеров ($\sim 17\%$). Показано, что при температурах ниже критической температуры стеклования доля икосаэдрических кластеров в системе практически не изменяется.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 22-22-00508).

Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова и на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.V. Mokshin, R.M. Khusnutdinoff, B.N. Galimzyanov, V.V. Brazhkin. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 4122 (2020).
- [2] W.K. Luo, H.W. Sheng, F.M. Alamgir, J.M. Bai, J.H. He, E. Ma. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 145502 (2004).
- [3] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, D.M. Herlach. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 075507 (2002).
- [4] Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин, Б.А. Клумов, Р.Е. Рыльцев, Н.М. Щелкачев. *ЖЭТФ* **150**, 306 (2016).
- [5] L. Ren, T. Gao, R. Ma, Q. Xie, X. Hu. *Mater. Res. Express* **6**, 016510 (2019).
- [6] R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin. *Solid State Phenomena* **310**, 145 (2020).
- [7] R.M. Khusnutdinoff, R.R. Khairullina, A.L. Beltyukov, V.I. Lad'yanov, A.V. Mokshin. *J. Phys.: Condens. Matter.* **33**, 104006 (2021).
- [8] F.C. Frank. *Proc. R. Soc. London A* **215**, 43 (1952).
- [9] P. Zimmermann, S. Peredkov, P. Macarena Abdala, S. DeBeer, M. Tromp, C. Müller J.A. van Bokhoven. *Coord. Chem. Rev.* **423**, 213466 (2020).
- [10] J.B. Kimbrell, C.M. Crittenden, W.J. Steward, F.A. Khan, A.C. Gaquere-Parker, D.A. Stuart. *Nanosci. Meth.* **3**, 40 (2014).
- [11] W. Götze. *Complex dynamics of glass-forming liquids*. Oxford University Press, Oxford (2009). 1937 p.
- [12] J.P. Hansen, I.R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, London (1986). 416 p.
- [13] А.В. Мокшин. *ТМФ* **183**, 3 (2015).
- [14] Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин, А.Л. Бельтюков, Н.В. Олянина. *ТВТ* **56**, 211 (2018).
- [15] L.A. Girifalco. *J. Chem. Phys.* **95**, 5370 (1991).
- [16] K. Kniaz, J.E. Fischer, L.A. Girifalco, A.R. McGhie, R.M. Strongin, A.B. Smith. *Solid State Commun.* **96**, 739 (1995).
- [17] V.I. Zubov, I.V. Zubov. *J. Phys. Chem. B* **109**, 14627 (2005).
- [18] R. Ruberto, M.C. Abramo, C. Caccamo. *Phys. Rev. B* **70**, 155413 (2004).
- [19] Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин, И.Д. Тахавиев. *ФТТ* **57**, 393 (2015).
- [20] В.К. Малиновский. *ФТТ* **41**, 805 (1999).
- [21] P.R. ten Wolde, M.J. Ruiz-Montero, D. Frenkel. *J. Chem. Phys.* **104**, 9932 (1996).
- [22] S. Torquato, T.M. Truskett, P.G. Debenedetti. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2064 (2000).
- [23] J.R. Errington, P.G. Debenedetti. *J. Chem. Phys.* **118**, 2256 (2003).
- [24] B.A. Klumov, S.A. Khrapak, G.E. Morfill. *Phys. Rev. B* **83**, 184105 (2011).
- [25] C.C. Wang, K.J. Dong, A.B. Yu. *AIP Conf. Proc.* **1542**, 353 (2013).
- [26] S.-P. Pan, S.-D. Feng, J.-W. Qiao, W.-M. Wang, J.-Y. Qin. *Sci. Rep.* **5**, 16956 (2015).
- [27] М.Б. Юнусов, Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин. *ФТТ* **63**, 308 (2021).

Редактор Т.Н. Василевская