

Образование „кластерной молекулы“ $(C_{20})_2$ и ее термическая устойчивость

© А.И. Подливаев, Л.А. Опенев

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

E-mail: LAOpenov@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2006 г.)

Методом сильной связи исследована возможность образования „кластерной молекулы“ $(C_{20})_2$ из двух фуллеренов C_{20} . Найдено несколько изомеров $(C_{20})_2$, в которых фуллерены C_{20} связаны друг с другом прочными ковалентными связями, но сохраняют свою индивидуальность, т.е. фактически играют роль „атомов“. Минимальную энергию имеет так называемый изомер *open*-[2 + 2]. Детально изучены путь его формирования и термическая устойчивость при $T = 2000\text{--}4000$ К. Обнаружено, что утрата им молекулярной структуры происходит либо из-за распада одного фуллерена C_{20} , либо из-за слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} . Рассчитаны высоты энергетических барьеров $U = 2\text{--}5$ eV, ограничивающих метастабильную конфигурацию *open*-[2 + 2].

Работа поддержана фондом CRDF (проект „НОЦ фундаментальных исследований материи в экстремальных состояниях“) и грантом РФФИ № 06-02-16406.

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

1. Введение

Открытие фуллерена C_{60} [1] стимулировало интенсивные экспериментальные и теоретические исследования кластеров углерода и других углеродных наноструктур. В 2000 г. был обнаружен наименьший из возможных фуллеренов — кластер C_{20} (рис. 1), на „поверхности“ которого связи C–C образуют только правильные пятиугольники, а шестиугольники (в отличие от фуллеренов C_n с $n > 20$) отсутствуют [2]. Позднее в работе [3] были получены экспериментальные указания на существование заряженных кластерных димеров $(C_{20})_2^+$, а также систем $(C_{20})_k^+$ с $k = 3\text{--}13$. В перспективе большой интерес представляет синтез макроскопического кластерного вещества на основе фуллеренов C_{20} (по аналогии с фуллеритом из кластеров C_{60} [4]). Согласно некоторым теоретическим работам [5–7], такое вещество может оказаться сверхпроводником с очень высокой критической температурой.

Анализ путей формирования фуллерита C_{20} следует начать с детального обсуждения процессов димеризации кластеров C_{20} . Структурные и энергетические характеристики димеров $(C_{20})_2$ теоретически были впервые изучены в работах [5] (методом функционала плотности в приближении локальной плотности с использованием градиентных поправок) и [8] (методами Хартри–Фока и функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP). В работе [8] найдено несколько метастабильных изомеров $(C_{20})_2$, различающихся по количеству, силе и длине межкластерных связей. Три из них показаны на рис. 2. Минимальную энергию имеет изомер *open*-[2 + 2] (рис. 2, c); здесь и далее цифры в квадратных скобках означают число атомов каждого фуллерена, участвующих в формировании межкластер-

ной связи. Как показано в [8], при образовании изомера *open*-[2 + 2] энергия системы $(C_{20})_2$ остается ниже суммарной энергии двух изолированных фуллеренов C_{20} на протяжении всего пути их сближения, т.е. конфигурация *open*-[2 + 2] выгодна и с кинетической, а не только с термодинамической точки зрения.

В настоящей работе путь образования „кластерной молекулы“ $(C_{20})_2$ из двух фуллеренов C_{20} исследован с использованием потенциала сильной связи [9]. Представлены результаты анализа поверхности потенциальной энергии на различных участках этого пути. Найдены высоты энергетических барьеров, препятствующих потере димером $(C_{20})_2$ „молекулярной структуры“. Эволюция димера $(C_{20})_2$ при высокой (достаточной для преодоления барьеров) температуре изучена в режиме реального времени методом молекулярной динамики.

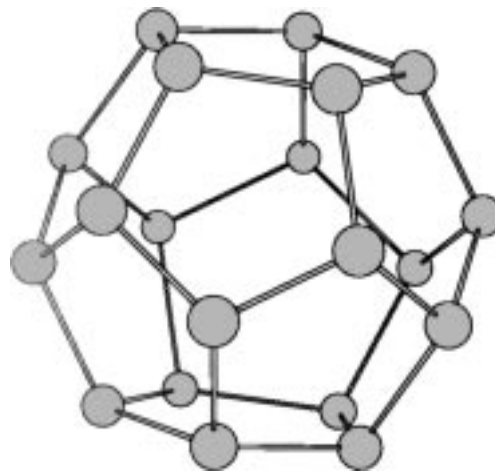


Рис. 1. Фуллерен C_{20} . Энергия связи $E_b = 6.08$ eV/atom.

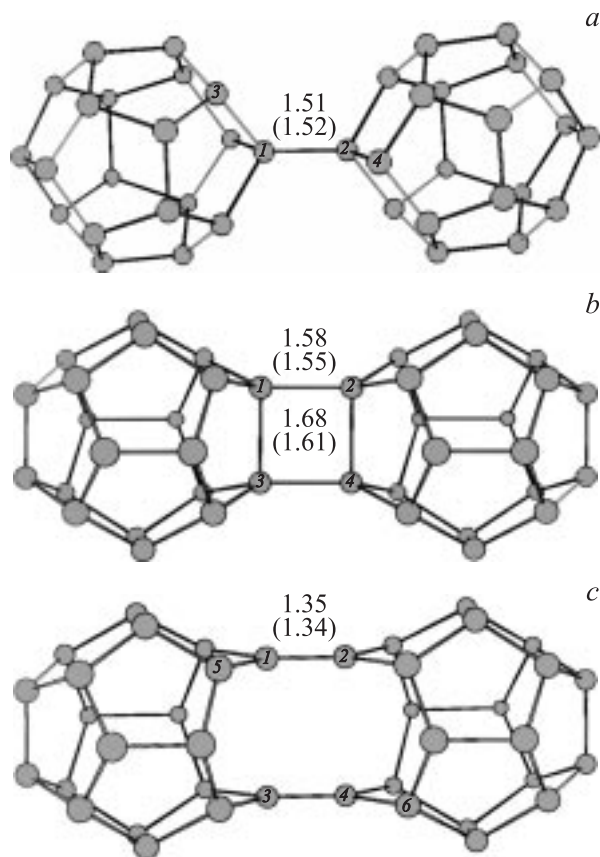


Рис. 2. Изомеры (C₂₀)₂. *a* — [1 + 1], энергия связи $E_b = 6.14$ eV/atom, *b* — [2 + 2], $E_b = 6.16$ eV/atom, *c* — *open*-[2 + 2], $E_b = 6.20$ eV/atom. Числа на рисунках соответствуют длинам связи в Å, в скобках приведены соответствующие значения длин связей, полученные в работе [8] методом функционала плотности.

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости изомера *open*-[2 + 2].

2. Методы расчета

В приближении Борна–Опенгеймера при фиксированных координатах всех атомов $\{\mathbf{R}_i\}$ ($i = 1-40$ — номер атома) потенциальная энергия E_{pot} системы (C₂₀)₂ рассчитывалась методом сильной связи с transferable межатомным потенциалом [9]. Этот метод представляет собой разумный компромисс между чрезмерно упрощенными эмпирическими подходами и расчетами из первых принципов, требующими больших затрат компьютерных ресурсов. Ранее он был использован нами для моделирования различных кластеров углерода [10–14], в том числе фуллеренов C₆₀ и C₂₀. Величина $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ равна сумме классической энергии отталкивания атомов и так называемой зонной энергии, которая находится путем диагонализации гамильтоновой матрицы в узельном представлении и суммирования энергий занятых одноэлектронных уровней в соответствии с принципом

Паули [9]. Учитываются валентные электроны, занимающие $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали каждого атома углерода. Для кластеров C₆₀ и C₂₀ этот метод дает значения межатомных расстояний, энергий связи, щели НОМО–LUMO и других характеристик, которые согласуются с экспериментальными данными и результатами *ab initio* расчетов [13,14].

Силы \mathbf{F}_i , действующие на атомы, определялись по формуле Гельмана–Фейнмана путем вычисления матричных элементов от градиента гамильтониана сильной связи по собственным состояниям, занятым электронами. Температура электронной подсистемы T_{el} при этом полагалась равной нулю, а не температуре ионов T , что упрощает расчеты. Обоснованием такого приближения является то, что, во-первых, результаты моделирования динамики изолированного фуллерена C₂₀ при $T_{\text{el}} = 0$ и 3000 К различаются незначительно [13], а во-вторых, в димере (C₂₀)₂ щель НОМО–LUMO, отделяющая верхние незаполненные одноэлектронные орбитали от нижних заполненных, больше, чем в фуллерене C₂₀ (0.65 и 0.43 eV соответственно), вследствие чего возбужденные электронные состояния в интересующем нас температурном интервале менее существенны.

Для исследования эволюции димера (C₂₀)₂ при высокой температуре использовался метод молекулярной динамики с тем же потенциалом сильной связи, что и в [9], и шагом по времени $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16}$ s. Полная энергия системы (сумма потенциальной и кинетической энергии) оставалась неизменной в процессе моделирования, а ее температура T определялась по формуле

$$\frac{1}{2} k_B T (3n - 6) = \langle E_{\text{kin}} \rangle, \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана, $n = 40$ — число атомов в системе, $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ — кинетическая энергия, усредненная по времени. Такая постановка задачи отвечает ситуации, когда система не находится в состоянии теплового равновесия с окружением. При этом температура T является мерой энергии относительного движения атомов [15]. В начальный момент времени всем атомам сообщались случайные скорости и смещения так, чтобы импульс и момент импульса системы были равны нулю. Затем вычислялись действующие на атомы силы, после чего классические уравнения движения Ньютона решались численно.

Для анализа поверхности потенциальной энергии $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$, определения путей перехода системы между различными состояниями и нахождения высот U встречающихся на этих путях энергетических барьеров мы использовали метод структурной релаксации и метод поиска в нормальных координатах седловых точек функции $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$, соответствующих положению неустойчивого равновесия атомов [13].

3. Образование димера $(C_{20})_2$

Как и в работе [8], мы нашли несколько метастабильных конфигураций $(C_{20})_2$. Три из них, в том числе изомер *open*-[2 + 2] с наименьшей энергией, показаны на рис. 2. Энергии связи E_b этих изомеров определялись по формуле

$$E_b = E_{\text{pot}}(C_1) - E_{\text{pot}}(C_n)/n, \quad (2)$$

где n — число атомов в системе ($n = 40$ для димера $(C_{20})_2$), $E_{\text{pot}}(C_1)$ — энергия одиночного атома углерода, $E_{\text{pot}}(C_n)$ — энергия n -атомной конфигурации. Они составляют 6.14, 6.16 и 6.20 eV/atom для изомеров [1 + 1], [2 + 2] и *open*-[2 + 2] соответственно. Все эти значения E_b превышают энергию связи $E_b = 6.08$ eV/atom одного фуллера C_{20} , рассчитанную тем же методом сильной связи [13]. Следовательно, энергии E_{pot} таких изомеров ниже суммарной энергии двух изолированных фуллеренов C_{20} , т.е. их формирование выгодно с термодинамической точки зрения. Энергии коагуляции $\Delta E = 2E_{\text{pot}}[C_{20}] - E_{\text{pot}}[(C_{20})_2]$ составляют 2.5, 3.2 и 4.9 eV для изомеров [1 + 1], [2 + 2] и *open*-[2 + 2] соответственно. Расчеты величины ΔE методами Хартри–Фока и функционала плотности дают 2.3, 5.9, 7.1 eV и 2.4, 4.7, 6.3 eV соответственно [8], т.е. различные теоретические подходы приводят к одинаковой последовательности в расположении изомеров $(C_{20})_2$ по степени их энергетической выгодности, хотя абсолютные значения величины ΔE различаются довольно существенно. Адекватность выбранного нами потенциала подтверждается также тем, что рассчитанные в рамках этого приближения значения длин связей в димерах $(C_{20})_2$ хорошо согласуются с данными работы [8] (рис. 2).

Анализ потенциальной энергии E_{pot} как функции координат атомов $\{\mathbf{R}\}_i$ показал, что барьер на пути формирования изомера [1 + 1] из двух фуллеренов C_{20} отсутствует (рис. 3, *a*). В результате слипания двух фуллеренов образуется димер $(C_{20})_2$ с одной связью 1–2 (цифры обозначают номера атомов, см. рис. 2). Изомер [1 + 1] в свою очередь может трансформироваться в изомер [2 + 2] с более низкой энергией, преодолев барьер высотой $U = 0.33$ eV (рис. 3, *b*). При этом фуллерены C_{20} поворачиваются относительно друг друга вокруг связи 1–2, в результате чего между ними возникает вторая связь 3–4. Высота барьера для перехода изомера [2 + 2] в изомер *open*-[2 + 2] (рис. 2, *c*) с наименьшей энергией составляет $U = 0.57$ eV (рис. 3, *c*). Этот переход происходит путем последовательного разрыва внутрикластерных связей 1–3 и 2–4.

В целом наши результаты согласуются с данными работы [8], за исключением того, что авторам [8] не удалось определить высоту барьера на пути [1 + 1] → [2 + 2] из-за малой кривизны потенциальной поверхности в окрестности конфигурации [1 + 1]. Как бы то ни было, мы подтвердили главный вывод работы [8] о том, что на всем пути перехо-

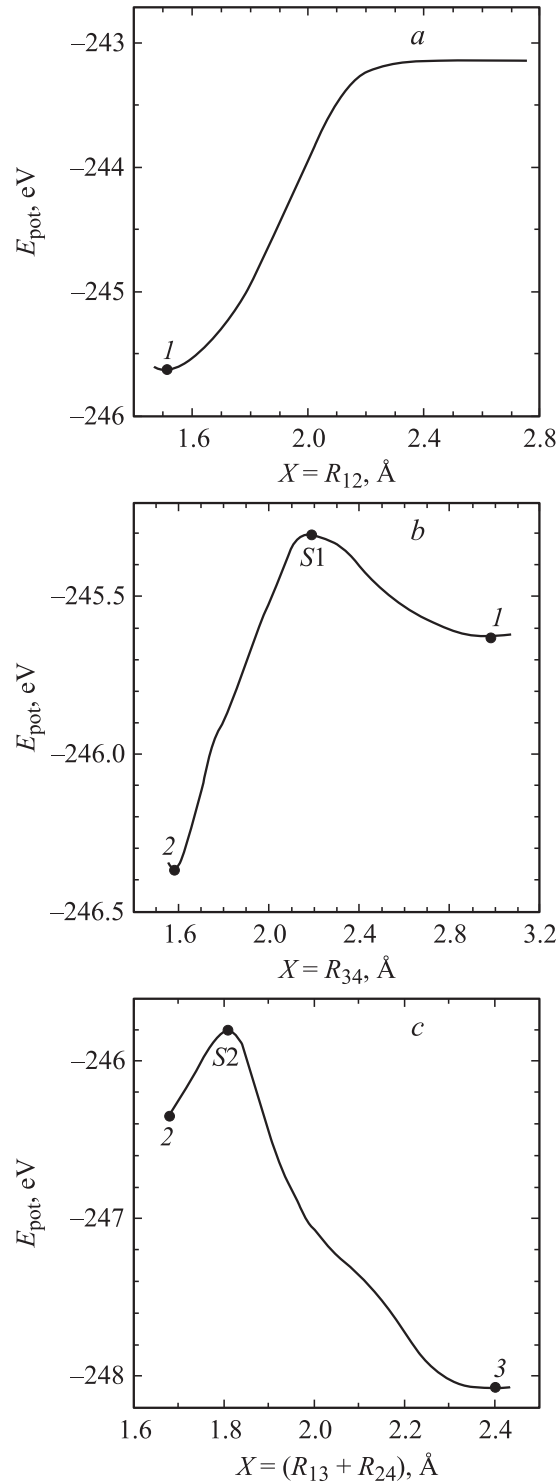


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии E_{pot} димера $(C_{20})_2$ от координаты реакции X для переходов $C_{20} + C_{20} \rightarrow [1 + 1]$ (*a*), $[1 + 1] \rightarrow [2 + 2]$ (*b*), $[2 + 2] \rightarrow \textit{open}$ -[2 + 2] (*c*). Точки на кривых: 1 — изомер [1 + 1], 2 — изомер [2 + 2], 3 — изомер *open*-[2 + 2], S1 и S2 — точки максимума $E_{\text{pot}}(X)$, т.е. седловые точки для $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$. За начало отсчета энергии принята энергия сорока изолированных атомов углерода. В качестве координаты реакции X выбраны соответствующие межатомные расстояния или их линейные комбинации (см. нумерацию атомов на рис. 2).

да $C_{20} + C_{20} \rightarrow [1 + 1] \rightarrow [2 + 2] \rightarrow \text{open-}[2 + 2]$ (включая седловые точки) энергия системы остается ниже суммарной энергии двух удаленных друг от друга фуллеренов C_{20} (рис. 3). Следовательно, для формирования изомера $\text{open-}[2 + 2]$ не требуется затраты энергии, и его образование выгодно не только с термодинамической, но и с кинетической точки зрения.

4. Устойчивость димера $(C_{20})_2$

Несмотря на то что изомер $\text{open-}[2 + 2]$ имеет максимальную из всех димеров $(C_{20})_2$ энергию связи, его следует рассматривать как метастабильную конфигурацию из сорока атомов углерода. Действительно, хотя величина E_b для изомера $\text{open-}[2 + 2]$ на 0.12 eV/atom выше, чем для двух изолированных фуллеренов C_{20} , она тем не менее на 0.35 eV/atom ниже, чем у фуллерена C_{40} . Поэтому энергетически выгодной является утрата димером $(C_{20})_2$ молекулярной структуры путем слияния двух составляющих его кластеров C_{20} в один большой фуллерен C_{40} по аналогии с синтезом легких ядер [16]. Вопрос об устойчивости димера C_{20} к подобной трансформации сводится к определению высоты U энергетического барьера, препятствующего такому слиянию.

Выполненное нами численное моделирование динамики изомера $\text{open-}[2 + 2]$ при $T = 2000\text{--}4000$ К показало, что нарушение его молекулярной структуры (в которой оба кластера C_{20} сохраняют свою индивидуальность) действительно имеет место. Среднее время τ , за которое

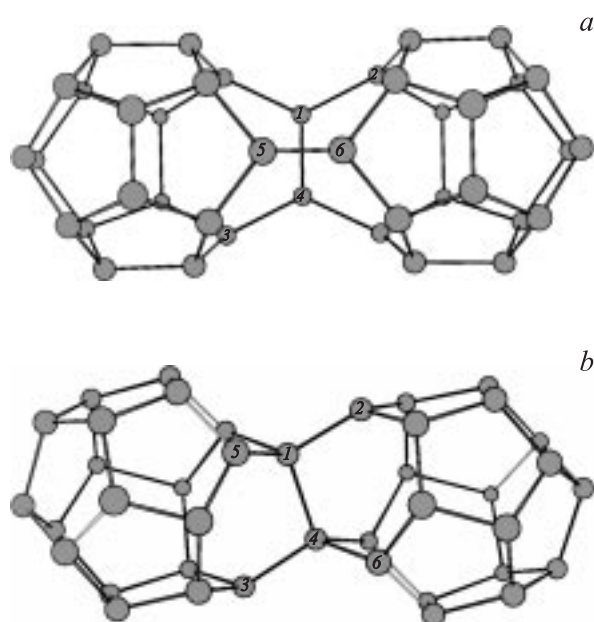


Рис. 4. *a*) Один из кластеров C_{40} , образующихся при слиянии фуллеренов C_{20} в димере $(C_{20})_2$. Энергия связи $E_b = 6.25$ eV/atom. *b*) Промежуточное метастабильное состояние на пути перехода изомера $\text{open-}[2 + 2]$ в кластер C_{40} (см. рис. 5). $E_b = 6.19$ eV/atom. Нумерация атомов та же, что на рис. 2, с.

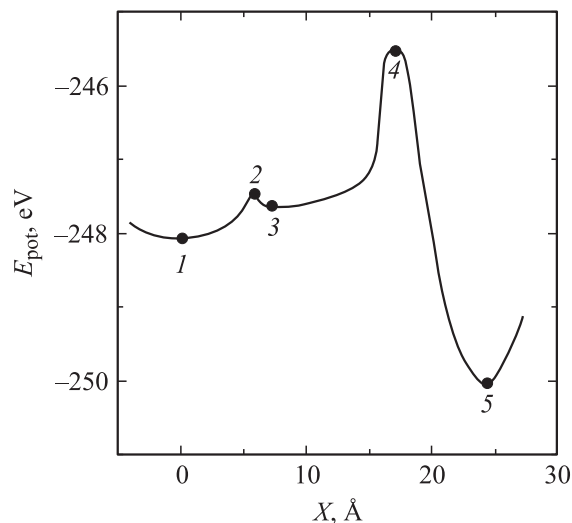


Рис. 5. Зависимость потенциальной энергии E_{pot} димера $(C_{20})_2$ от координаты реакции X для перехода изомера $\text{open-}[2 + 2]$ в кластер C_{40} (рис. 4, *a*). Точки на кривой: 1 — изомер $[2 + 2]$, 2 и 4 — точки локальных максимумов $E_{\text{pot}}(X)$, т.е. седловые точки для $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$. 3 — точка локального минимума $E_{\text{pot}}(X)$ (метастабильное промежуточное состояние, рис. 4, *b*), 5 — кластер C_{40} (рис. 4, *a*). За начало отсчета энергии принята энергия сорока изолированных атомов углерода. В качестве координаты реакции выбрана длина пути по траектории, проходящей через соответствующую седловую точку в $(3n-6)$ -мерном пространстве и соединяющей изомер $\text{open-}[2 + 2]$ и кластер C_{40} , аналогично [14].

происходит такое нарушение, составляет от 1 ps до 10 ps (в зависимости от величины T). При этом, однако, образуется не фуллерен C_{40} , а различные кластеры C_{40} с более низкой, чем у 40-атомного фуллерена (но, как правило, с более высокой, чем у изомера $\text{open-}[2 + 2]$), энергией связи.

Вид кластера C_{40} , формирование которого мы наблюдали чаще всего, приведен на рис. 4, *a*. На первый взгляд он образуется в результате поворота одной связи между фуллеренами C_{20} на угол 90° (как при трансформации Стоуна–Валеса в фуллерене C_{60} [17]). Однако анализ показывает, что характер перестановок связей C–C является более сложным. После разрыва связей 1–5 и 4–6 (рис. 2, *c*), являющихся внутрикластерными для фуллеренов C_{20} в димере $(C_{20})_2$, возникают новые связи 1–4 и 5–6. Атомы 1 и 4, изначально принадлежавшие разным фуллеренам C_{20} , „обобществляются“, и связь 1–4 становится внутрикластерной для кластера C_{40} . Энергия связи этого кластера $E_b = 6.25$ eV/atom на 0.05 eV/atom больше, чем у изомера $\text{open-}[2 + 2]$. Его можно рассматривать как дефектный изомер фуллерена C_{40} , на поверхности которого наряду с пяти- и шестиугольниками имеются два девятиугольника (напомним, что в фуллерене C_{40} связи C–C между ближайшими атомами углерода образуют двенадцать пятиугольников и десять шестиугольников).

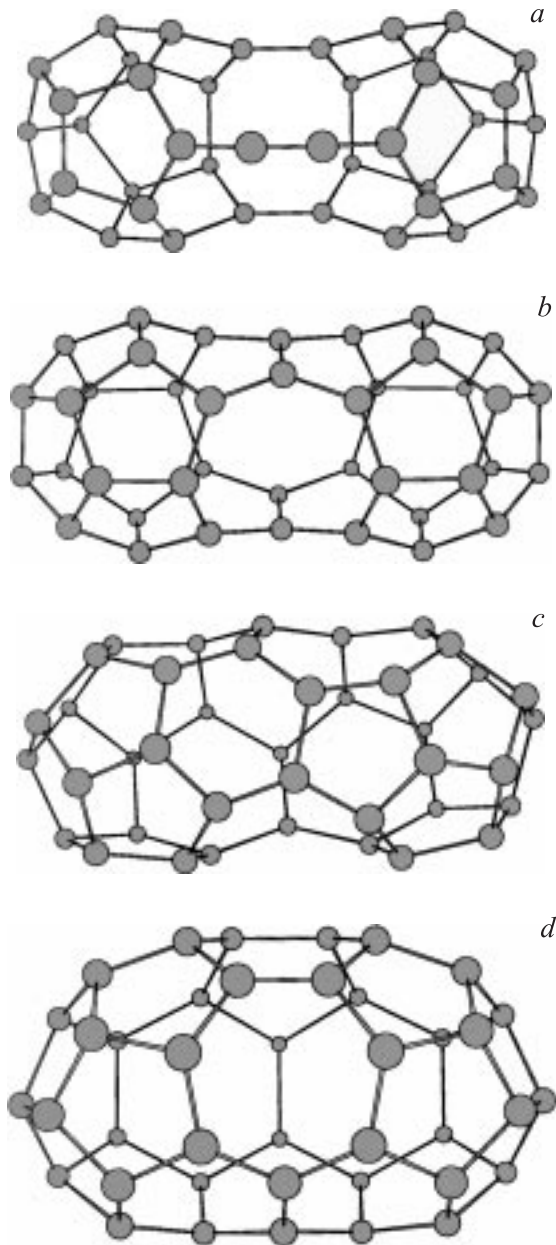


Рис. 6. Некоторые кластеры C_{40} , образующиеся из димера $(C_{20})_2$ при высокой температуре. Энергии связи (после релаксации) $E_b = 6.195$ (a), 6.32 (b), 6.36 (c), 6.49 eV/atom (d).

Для нахождения высоты U энергетического барьера, препятствующего переходу димера $(C_{20})_2$ в кластер C_{40} (рис. 4, a), мы рассчитали потенциальный рельеф $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ в окрестности метастабильного состояния *open*-[2 + 2] (рис. 5). Это позволило нам определить величину $U = 2.5$ eV, а также атомные конфигурации двух переходных атомных состояний, отвечающих седловым точкам $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$, и промежуточного метастабильного состояния, отвечающего локальному минимуму $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_i\})$. В промежуточном состоянии (рис. 4, b) между фуллеренами C_{20} возникает еще одна связь, середина которой является центром симметрии данной атомной

конфигурации. Промежуточное состояние отделено от изомера *open*-[2 + 2] сравнительно невысоким барьером $U = 0.63$ eV и при этом находится на относительно плоском участке поверхности потенциальной энергии. В силу этого обстоятельства существует множество конфигураций с энергиями, близкими к энергии промежуточного состояния, в которые димер $(C_{20})_2$ может легко переходить через барьер 2 и проводить в них большую часть времени до слияния в кластер C_{40} , что подтверждается данными молекулярной динамики.

Мы наблюдали слияние фуллеренов C_{20} и в другие кластеры C_{40} . Некоторые из них представлены (после релаксации) на рис. 6. Энергия связи одного из этих кластеров (рис. 6, a) $E_b = 6.195$ eV/atom почти такая же, как у изомера *open*-[2 + 2] (даже чуть ниже), т.е. переход происходит между двумя почти вырожденными по энергии конфигурациями. На поверхности этого кластера имеются одно восьмиатомное и два десятиатомных „окна“. У остальных кластеров C_{40} энергия связи значительно выше, чем у изомера *open*-[2 + 2]. При этом величина E_b тем больше, чем меньше в кластере N -угольников с $N \geq 7$ и/или чем меньше число атомов N в них, т.е. чем ближе кластер по своей структуре к фуллерену C_{40} . Например, $E_b = 6.32$ eV/atom в кластере C_{40} с двумя восьмиугольниками (рис. 6, b); $E_b = 6.36$ eV/atom в кластере C_{40} с одним восьмиугольником и одним семиугольником (рис. 6, c); $E_b = 6.49$ eV/atom в кластере C_{40} с одним семиугольником (рис. 6, d). Мы наблюдали также переходы димера $(C_{20})_2$ в кластеры C_{40} с одним восьмиугольником и двумя семиугольниками ($E_b = 6.34$ eV/atom), четырьмя семиугольниками ($E_b = 6.35$ eV/atom) и др. Все эти кластеры представляют собой так называемые неклассические изомеры фуллеренов C_{40} , поскольку в их структуре помимо пяти- и шестиугольников имеется по крайней мере один N -угольник с $N \geq 7$ [18].

Анализ поверхности потенциальной энергии показал, что высоты энергетических барьеров для переходов димера $(C_{20})_2$ в кластеры C_{40} разного типа существенно различаются, но в большинстве случаев составляют $U = 2-4$ eV. Поскольку при моделировании эволюции димера $(C_{20})_2$ мы использовали условие постоянства полной энергии системы, образование кластера C_{40} с более высокой, чем у димера $(C_{20})_2$, энергией связи E_b (т.е. более низкой потенциальной энергией E_{pot}) сопровождается разогревом кластера. Это приводит к отжигу дефектов (N -угольников с $N \geq 7$) и последовательному переходу кластера C_{40} в конфигурации со все более высокой энергией связи. Однако температура системы также возрастает, в результате чего кластер C_{40} в конечном счете распадается, т.е. теряет сфероидальную форму и переходит в квазиодномерные или квазидвумерные конфигурации. Хотя такой распад и невыгоден с термодинамической точки зрения, поскольку приводит к увеличению потенциальной энергии, он тем не менее является необратимым. Это связано с наличием большого числа близких друг к другу по энергии низкоразмерных конфигураций, в которые последовательно

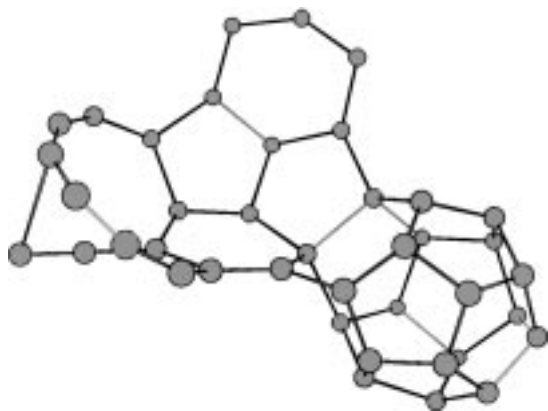


Рис. 7. Атомная конфигурация после распада одного из фуллеренов C_{20} в димере $(C_{20})_2$. Энергия связи $E_b = 6.14 \text{ eV/atom}$.

переходит кластер C_{40} после распада. Только ничтожно малое число этих конфигураций геометрически близко к фуллерену и может в него перейти. Это обстоятельство делает процесс разупорядочения необратимым, несмотря на высокую потенциальную энергию распавшегося кластера и сравнительно низкий энергетический барьер, отделяющий атомные конфигурации, которые возникают после распада, от компактного фуллерена. Аналогичная картина имела место при моделировании термической устойчивости фуллерена C_{20} [13]. Отметим, что мы также ни разу не наблюдали обратного перехода кластера C_{40} в димер $(C_{20})_2$.

Утрата димером $(C_{20})_2$ молекулярной структуры происходит не только из-за слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} . Нами наблюдался и другой сценарий потери устойчивости изомером *open*-[2 + 2]. При высокой температуре может произойти распад только одного из составляющих димер $(C_{20})_2$ фуллеренов C_{20} , тогда как второй фуллерен C_{20} при этом сохранит свою форму. На рис. 7 показана типичная атомная конфигурация, образующаяся при таком распаде. Ее энергия связи $E_b = 6.14 \text{ eV/atom}$ меньше, чем у димера $(C_{20})_2$, поэтому распад одного фуллерена C_{20} сопровождается увеличением потенциальной энергии E_{pot} , а следовательно, охлаждением кластера. Обратного перехода системы в димер $(C_{20})_2$ уже не происходит по причинам, обсуждавшимся выше.

Анализ данных молекулярной динамики показал, что распад одного фуллерена C_{20} в димере $(C_{20})_2$ может происходить по-разному. На рис. 8 приведена зависимость потенциальной энергии E_{pot} от координаты реакции X для одного из каналов распада. При этом последовательность разрыва межатомных связей оказывается такой же, как и при распаде изолированного фуллерена C_{20} [13]: сначала одновременно разрываются две связи C–C и на „боковой поверхности“ образуются два примыкающих друг к другу восьмиугольника, затем последовательно разрываются еще три связи C–C, в результате чего число восьмиугольников на боковой поверхности уве-

личивается до пяти, и только после этого происходит распад дефектного фуллерена C_{20} (рис. 7). Высота барьера составляет $U = 5.0 \text{ eV}$, как и для изолированного фуллерена C_{20} (рис. 8), однако существуют два отличия: 1) максимум $E_{\text{pot}}(X)$ достигается при разрыве не четвертой, а пятой связи C–C; 2) атомная конфигурация с двумя разорванными связями C–C не является метастабильной. Наблюдаются и другие каналы распада одного фуллерена C_{20} в димере $(C_{20})_2$, характеризующиеся значениями $U = 3\text{--}5 \text{ eV}$, но распад обычно начинается с разрыва двух связей C–C, как и в описанном выше случае.

Поскольку при слиянии двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} энергетический барьер $U = 2\text{--}4 \text{ eV}$ несколько меньше, чем $U = 3\text{--}5 \text{ eV}$ при распаде одного фуллерена C_{20} , при понижении температуры чаще реализуется первый из перечисленных механизмов потери устойчивости димером $(C_{20})_2$. Заметим, однако, что не всегда удается провести четкую грань между этими двумя механизмами. Например, наблюдалась ситуация, когда еще до завершения процесса распада одного фуллерена C_{20} следовало образование кластера C_{40} , а в другом случае, наоборот, кластер C_{40} формировался лишь на очень короткое время ($\lesssim 1 \text{ ps}$) и сразу же распался таким образом, что только одна из его половинок трансформировалась в низкоразмерную конфигурацию, а вторая сохраняла форму фуллерена C_{20} (чаще всего так происходит, когда образующийся на первом этапе кластер C_{40} представляет собой дефектный изомер фуллерена C_{40} , подобный изображенному на рис. 6, а). Если не принимать во внимание эти исключения, то характер утраты молекулярной структуры димером $(C_{20})_2$ — слияние или распад — определяется однозначно.

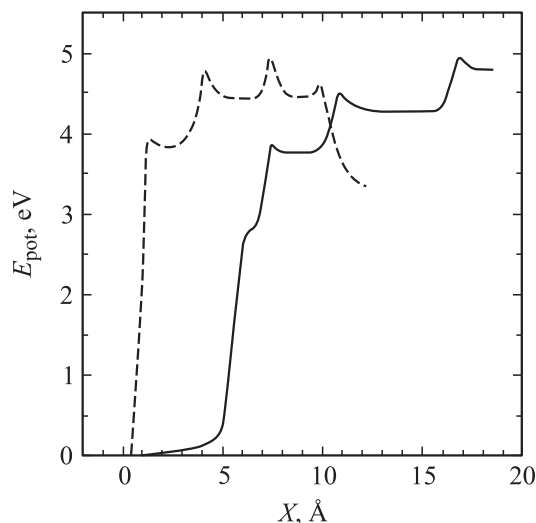


Рис. 8. Зависимость потенциальной энергии E_{pot} димера $(C_{20})_2$ от координаты реакции X при распаде одного из фуллеренов C_{20} в димере $(C_{20})_2$ (сплошная линия) и распаде изолированного фуллерена C_{20} (штриховая линия). За начало отсчета энергии приняты энергия изомера *open*-[2 + 2] и фуллерена C_{20} соответственно. Координата реакции X та же, что на рис. 5.

5. Заключение

В настоящей работе показано, что энергетический барьер на пути формирования кластерного димера $(C_{20})_2$ из двух первоначально изолированных друг от друга фуллеренов C_{20} отсутствует, т.е. образование такого димера (изомера *open*-[2 + 2]) выгодно как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения. Этот результат, полученный методом сильной связи, дополняет имеющиеся в литературе данные расчетов методами Хартри–Фока и функционала плотности.

Высоты барьеров, препятствующих утрате димером $(C_{20})_2$ молекулярной структуры, составляют $U = 2-4$ eV для процесса слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} и $U = 3-5$ eV для процесса распада одного из фуллеренов C_{20} в димере $(C_{20})_2$. Таким образом, устойчивость димера $(C_{20})_2$ оказывается хотя и ниже, чем у фуллерена C_{20} , для которого $U = 5$ eV, но все же достаточно высокой. В дальнейшем представляют интерес исследование поверхности потенциальной энергии и моделирование динамики обсуждавшихся в литературе трехмерных кластерных структур на основе фуллеренов C_{20} с целью определения их устойчивости и расчета энергий образования различных структурных дефектов.

Авторы благодарны И.В. Давыдову за обсуждение результатов и проведение некоторых расчетов.

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Worth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Issendorff. *Nature* **407**, 60 (2000).
- [3] R. Ehlich, P. Landenberger, H. Prinzbach. *J. Chem. Phys.* **115**, 5830 (2001).
- [4] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. *УФН* **165**, 977 (1995).
- [5] Y. Miyamoto, M. Saito. *Phys. Rev. B* **63**, 161 401 (2001).
- [6] S. Okada, Y. Miyamoto, M. Saito. *Phys. Rev. B* **64**, 245 405 (2001).
- [7] I. Spagnolatti, M. Bernasconi, G. Benedek. *Europhys. Lett.* **59**, 572 (2002).
- [8] C.H. Choi, H.-I. Lee. *Chem. Phys. Lett.* **359**, 446 (2002).
- [9] C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan, K.M. Ho. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 6047 (1992).
- [10] Л.А. Опенов, В.Ф. Елесин. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 695 (1998).
- [11] V.F. Elesin, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **11/12**, 91 (2000).
- [12] Н.Н. Дегтяренко, В.Ф. Елесин, Н.Е. Львов, Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТТ* **45**, 954 (2003).
- [13] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **47**, 751 (2005).
- [14] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *Письма в ЖЭТФ* **81**, 656 (2005).
- [15] C. Xu, G.E. Scuseria. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 669 (1994).
- [16] В.Ф. Елесин, Н.Н. Дегтяренко, Л.А. Опенов. *Инженерная физика* **3**, 2 (2002).
- [17] A.J. Stone, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [18] E. Hernández, P. Ordejón, H. Terrones. *Phys. Rev. B* **63**, 193 403 (2001).