

Изомеризация и каналы потери устойчивости в цепочках из фуллеренов C_{20}

© А.И. Подливаев, Л.А. Опенев

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

E-mail: LAOpenov@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2007 г.

В окончательной редакции 16 октября 2007 г.)

Теоретически исследована устойчивость квазиодномерных цепочек из фуллеренов C_{20} . Найдены высоты U потенциальных барьеров, разделяющих различные метастабильные конфигурации $(C_{20})_N$, а также барьеров, препятствующих распаду фуллеренов C_{20} в цепочках и их слиянию друг с другом. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости цепочек с $N \gg 1$, а также о наличии у них большого количества изомеров, разделенных низкими барьерами.

Работа выполнена в рамках проекта „НОЦ фундаментальных исследований материи в экстремальных состояниях“.

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

1. Введение

После открытия в 2000 г. самого маленького фуллерена C_{20} [1] встал вопрос о синтезе твердого вещества — фуллерита — на его основе (по аналогии с фуллеритом, состоящим из фуллеренов C_{60} [2–4]). Хотя теоретические расчеты [5–8] свидетельствуют о возможности формирования конденсированного состояния из фуллеренов C_{20} , сообщения [9,10] о синтезе кристаллов C_{20} пока остаются неподтвержденными. Между тем экспериментально зарегистрированы заряженные кластерные димеры $(C_{20})_2^+$, а также комплексы $(C_{20})_N^+$ с $N = 3–13$ [11]. Можно предположить, что эти комплексы представляют собой квазиодномерные цепочки из фуллеренов C_{20} .

Ранее цепочки $(C_{20})_N$ с различными типами связей между фуллеренами рассматривались в рамках теории функционала плотности (DFT) [5,8], в приближении сильной связи (ТВ) [12], а также путем комбинации DFT с ТВ (метод DFTB) [8]. В работах [5,8] было показано, что при фиксированном N максимальную величину энергии связи фуллеренов $\Delta E = E(C_{20}) - E[(C_{20})_N]/N$ (т.е. наименьшую полную энергию $E[(C_{20})_N]$) имеют цепочки со всеми межкластерными связями $open-[2+2]$ (рис. 1, *a*), как и в димере $(C_{20})_2$ [13]. Следующими по „энергетической выгодности“ являются цепочки с „искривленными“ („twisted“ по терминологии авторов [8]) связями (рис. 1, *b*). Для них, впрочем, величина ΔE при $N \gg 1$ всего лишь на ~ 0.01 eV/ C_{20} меньше, чем в цепочках с $open-[2+2]$ связями [8,12]. В цепочках с комбинацией $open-[2+2]$ и „искривленных“ связей (рис. 1, *c*) величина ΔE иногда оказывается даже больше, чем в цепочках с одними лишь $open-[2+2]$ связями, но опять на очень небольшую величину ~ 0.01 eV/ C_{20} . Было также показано [12], что существуют изомеры, в которых $open-[2+2]$ связь между какими-либо фуллере-

нами повернута относительно других $open-[2+2]$ связей в цепочке на угол около 70° , причем повернутая связь может еще и „искривляться“ (рис. 1, *d*). Величина ΔE при этом тоже изменяется очень незначительно, так что все перечисленные изомеры $(C_{20})_N$ почти вырождены по энергии.

Численное моделирование динамики цепочек $(C_{20})_N$ при высокой температуре [12] показало, что помимо

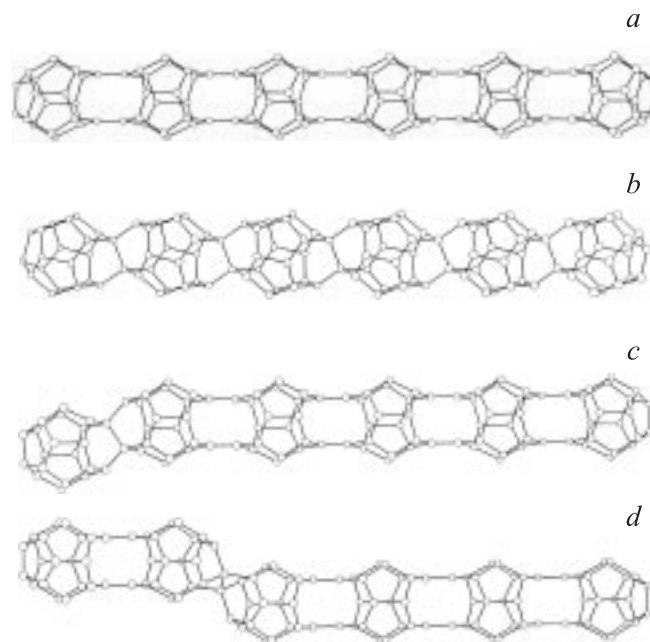


Рис. 1. Цепочки $(C_{20})_6$ с межкластерными связями $open-[2+2]$ (*a*), „искривленными“ связями (*b*), комбинацией четырех $open-[2+2]$ связей с одной „искривленной“ связью (*c*), комбинацией четырех $open-[2+2]$ связей с одной повернутой и в то же время „искривленной“ связью (*d*). Энергии связи ΔE фуллеренов в цепочках равны 3.726 eV/ C_{20} (*a*), 3.649 eV/ C_{20} (*b*), 3.728 eV/ C_{20} (*c*), 3.744 eV/ C_{20} (*d*).

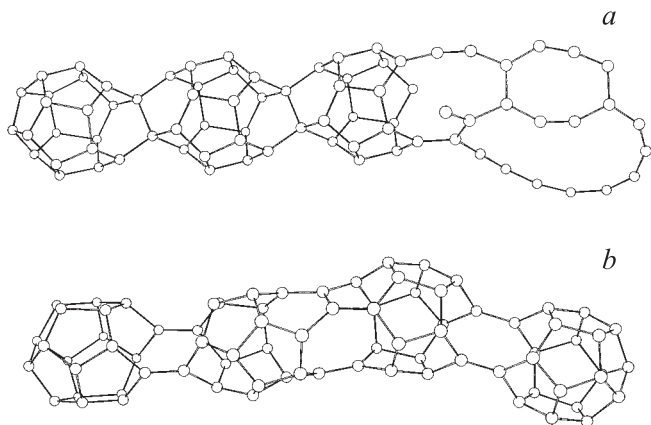


Рис. 2. Атомные конфигурации, образующиеся после распада одного крайнего фуллерена в цепочке $(C_{20})_4$ (a) и после слияния двух центральных фуллеренов в кластер C_{40} (b). Энергии связи $\Delta E = 1.599 \text{ eV}/C_{20}$ (a), $3.880 \text{ eV}/C_{20}$ (b).

процессов изомеризации, не приводящих к нарушению цепочно-кластерной структуры (рис. 1) и являющихся обратимыми, возможны также распад одного из фуллеренов в цепочке (рис. 2, a) и слияние двух фуллеренов в кластер C_{40} (рис. 2, b). Как после распада, так и после слияния происходят быстрая утрата комплексом $(C_{20})_N$ своей цепочечной формы и его необратимый переход в различные (как правило, квазидвумерные) конфигурации. Из-за больших затрат компьютерного времени в работе [12] не удалось набрать статистики, достаточной для определения энергий активации распада и слияния по формуле Аррениуса, как это было сделано ранее для фуллерена C_{60} [14] и кластерного димера $(C_{20})_2$ [15]. Непосредственные расчеты при некоторых температурах в диапазоне $T = 2000\text{--}3500 \text{ K}$ показали [12], что времена жизни цепочек $(C_{20})_N$ с $N \geq 3$ до момента распада или слияния фуллеренов C_{20} меньше, чем соответствующие времена в димере $(C_{20})_2$. При этом, однако, остался невыясненным вопрос о количественной степени понижения устойчивости цепочек с ростом N и, как следствие, о возможности существования цепочек с $N \gg 1$. Целью настоящей работы является расчет высот энергетических барьеров U для процессов изомеризации цепочек $(C_{20})_N$ с различными N , а также для распада кластеров C_{20} в цепочках и их слияния друг с другом.

2. Методы расчета

Для расчета энергий различных конфигураций $(C_{20})_N$ мы использовали метод сильной связи [16], который представляет собой разумный компромисс между более строгими *ab initio* и чрезмерно упрощенными эмпирическими подходами с классическими потенциалами межатомного взаимодействия. Этот метод был разработан специально для углеродных систем и в явном виде учитывает вклад всех валентных электронов (по четыре

от каждого атома углерода) в полную потенциальную энергию E как функцию координат атомов $\{\mathbf{R}_i\}$. Он является многочастичным, но не требует таких затрат компьютерных ресурсов, как *ab initio* методы, в результате чего удается детально исследовать большие участки поверхности потенциальной энергии $E(\{\mathbf{R}_i\})$ даже для систем из 100–1000 атомов и найти стационарные точки, отвечающие всем локальным минимумам и седловым точкам $E(\{\mathbf{R}_i\})$. Результаты, полученные этим методом для фуллеренов C_{60} и C_{20} , а также для димера $(C_{20})_2$, хорошо согласуются с экспериментом, расчетами из первых принципов и данными молекулярной динамики [17–19].

Для анализа поверхности потенциальной энергии, определения путей перехода между различными состояниями в многомерном пространстве координат атомов $\{\mathbf{R}_i\}$ и определения высот U встречающихся на этих путях потенциальных барьеров мы использовали метод структурной релаксации и метод поиска в нормальных координатах седловых точек функции $E(\{\mathbf{R}_i\})$, соответствующих положениям неустойчивого равновесия атомов (подробнее см. в [17]).

3. Изомеризация цепочек $(C_{20})_N$

Как показано в [19], высота потенциального барьера для перехода димера $(C_{20})_2$ с *open*-[2+2] межкластерной связью в изомер с „искривленной“ связью составляет $U = 0.63 \text{ eV}$. Мы рассчитали потенциальные энергии E цепочек $(C_{20})_N$ с $N \leq 9$ как функции координат атомов и нашли величины U для процессов „искривления“ различных (по их положению в цепочке) *open*-[2+2] связей. Зависимость $U(N)$ для цепочек с крайней „искривленной“ связью приведена на рис. 3. $U = 0.32\text{--}0.52 \text{ eV}$ при $N = 2\text{--}9$. Близкие значения $U(N)$ мы нашли и в случае „искривления“ других *open*-[2+2] связей (например, $U = 0.31 \text{ eV}$ для „искривления“ центральной связи в цепочке $(C_{20})_4$, а также при „искривлении“ *open*-[2+2]

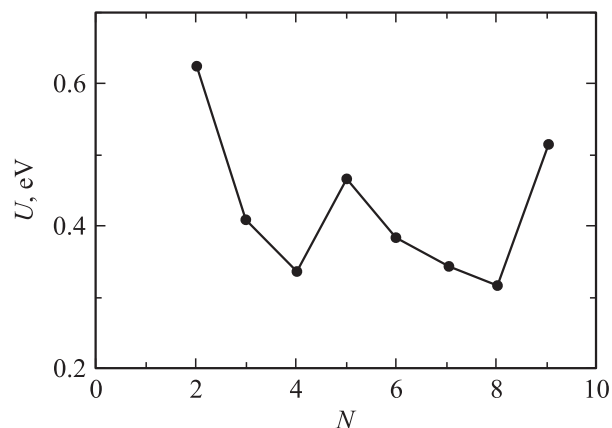


Рис. 3. Зависимость высоты U потенциального барьера для „искривления“ крайней *open*-[2+2] связи в цепочке $(C_{20})_N$ от N .

связей в цепочках, где уже имеются одна или несколько „искривленных“ связей. Это говорит о том, что процессы изомеризации определяются преимущественно короткодействующими взаимодействиями между двумя соседними кластерами.

Обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, высота барьера для обратного перехода в изомер со всеми $\text{ореп-}[2+2]$ связями лишь на ≈ 0.1 eV больше величины U для „искривления“ $\text{ореп-}[2+2]$ связи, что связано с близостью энергий соответствующих метастабильных конфигураций. Следствием этого является, в частности, наблюдавшаяся при моделировании динамики

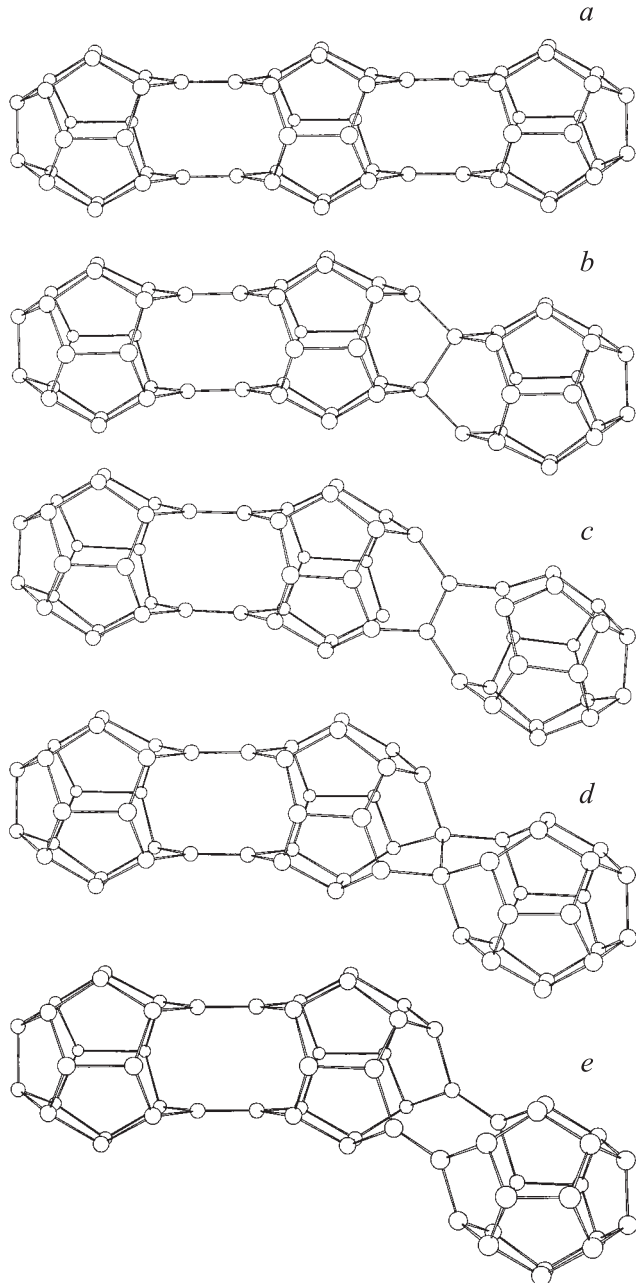


Рис. 4. Последовательность атомных конфигураций при повороте одной из $\text{ореп-}[2+2]$ связей в цепочке $(\text{C}_{20})_3$. Показаны межатомные связи, длина которых не превышает 2 \AA .

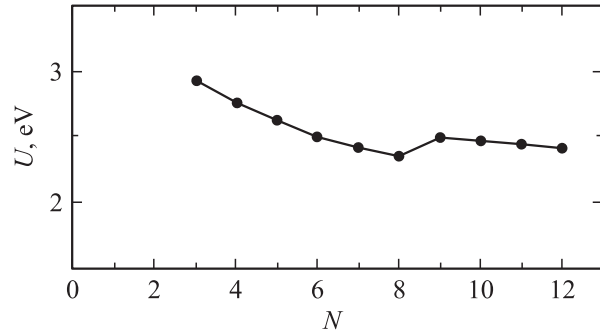


Рис. 5. Зависимость высоты U потенциального барьера для поворота крайней $\text{ореп-}[2+2]$ связи в цепочке $(\text{C}_{20})_N$ от N .

цепочек $(\text{C}_{20})_N$ [12] частая (за времена $0.1\text{--}1$ ps) смена одной или нескольких $\text{ореп-}[2+2]$ связей на „искривленные“ и обратно. Во-вторых (рис. 3), хотя зависимость U от N является нерегулярной, величина U при $N \geq 3$ остается меньше своего значения в димере $(\text{C}_{20})_2$ вплоть до $N = 9$. Таким образом, в длинных цепочках $(\text{C}_{20})_N$ изомеры с различным числом (и различным чередованием) $\text{ореп-}[2+2]$ и „искривленных“ связей не только почти вырождены по энергии, но и отделены друг от друга низкими потенциальными барьерами.

Теперь обсудим вопрос об изомеризации цепочек $(\text{C}_{20})_N$ путем поворота одной из $\text{ореп-}[2+2]$ связей. Рассмотрим его на примере цепочки с $N = 3$, когда изомер $(\text{C}_{20})_3$ с двумя $\text{ореп-}[2+2]$ связями, лежащими в одной плоскости (рис. 4, *a*), переходит в изомер, у которого одна из этих связей повернута относительно другой на угол около 70° (рис. 4, *e*). Этот переход происходит в результате довольно сложной последовательности разрыва одних и возникновения других межкластерных связей. Как в начальной, так и в заключительной стадии процесса поворота образуется изомер с одной „искривленной“ $\text{ореп-}[2+2]$ связью (рис. 4, *b* и *d*), а на промежуточной стадии формируется изомер, изображенный на рис. 4, *c*. Высота барьера для поворота $\text{ореп-}[2+2]$ связи составляет $U = 2.9$ eV, что на порядок больше, чем для ее „искривления“. При повороте $\text{ореп-}[2+2]$ связей в цепочках $(\text{C}_{20})_N$ с $N \geq 4$ (как между крайними (рис. 5), так и между некрайними фуллеренами) величина U также велика, около 3 eV. Именно поэтому при моделировании динамики цепочек $(\text{C}_{20})_N$ повороты межкластерных связей наблюдались сравнительно редко [12].

4. Распад фуллеренов C_{20} в цепочках $(\text{C}_{20})_N$

Ранее мы подробно изучили пути распада изолированного фуллерена C_{20} [17] и одного из фуллеренов в димере $(\text{C}_{20})_2$ [19]. Было показано, что в обоих случаях распад начинается с одновременного разрыва двух связей C—C и образования на „боковой поверхности“

кластера C_{20} двух примыкающих друг к другу восьмиугольников, после чего последовательно разрываются еще три связи C–C, число восьмиугольников увеличивается до пяти и кластер распадается. При этом высоты потенциальных барьеров для распада $U = 5.00$ eV в фуллерене C_{20} и $U = 4.96$ eV в димере $(C_{20})_2$ очень близки, хотя пути перехода в двух случаях несколько различаются (подробнее см. в [19]).

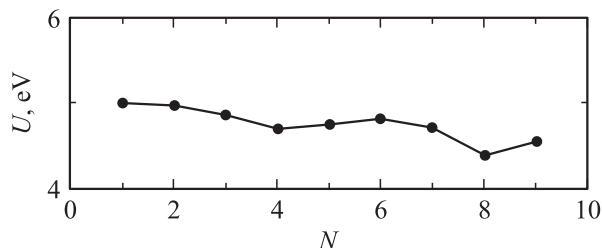


Рис. 6. Зависимость высоты U потенциального барьера для распада крайнего фуллерена в цепочке $(C_{20})_N$ от N (здесь $N = 1$ отвечает изолированному фуллерену C_{20}).

Оказалось, что распад фуллеренов в цепочках $(C_{20})_N$ с $N \geq 3$ (рис. 2, а) происходит по такому же сценарию, как и при $N \leq 2$, но величина U при этом несколько меньше. На рис. 6 приведена зависимость U от N для распада одного из крайних фуллеренов в цепочке. Хотя она является немонотонной, видно, что при $N \gg 1$ величина $U \approx 4.5$ eV слабо зависит от N . При распаде некрайних фуллеренов высота барьера также составляет около 4.5 eV. Таким образом, распаду фуллеренов препятствуют высокие потенциальные барьеры. Именно поэтому при моделировании динамики цепочек $(C_{20})_N$ акты распада имели место лишь при достаточно высокой температуре $T > 2500$ К [12].

5. Слияние фуллеренов C_{20} в цепочках $(C_{20})_N$

Как в случае димера $(C_{20})_2$ [15,19], вторым (после распада) каналом утраты цепочками $(C_{20})_N$ своей кластерной структуры является слияние двух соседних фуллеренов в кластер C_{40} . Тот факт, что при $T < 2500$ К этот канал является единственным (если не принимать во внимание очень редкие случаи отрыва крайнего фуллерена от цепочки) [12], свидетельствует о сравнительно малых (меньших, чем для распада) высотах соответствующих потенциальных барьеров. В димере $(C_{20})_2$ величина U для слияния фуллеренов составляет 2–4 eV — в зависимости от конкретного вида образующегося при этом кластера C_{40} [19]. При моделировании динамики как димера $(C_{20})_2$ [15], так и цепочек $(C_{20})_N$ с $N \geq 3$ [12] чаще всего наблюдалось слияние фуллеренов в кластер C_{40} , представляющий собой сильно дефектный изомер фуллерена C_{40} (рис. 2, б

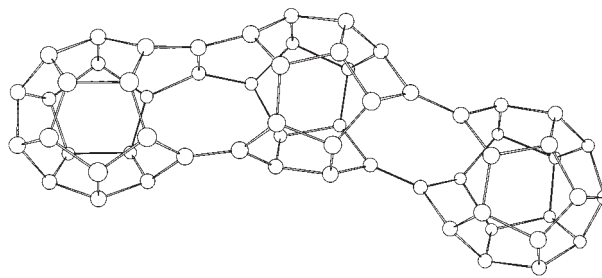


Рис. 7. Атомная конфигурация, образующаяся после слияния двух фуллеренов цепочки $(C_{20})_3$ в кластер C_{40} .

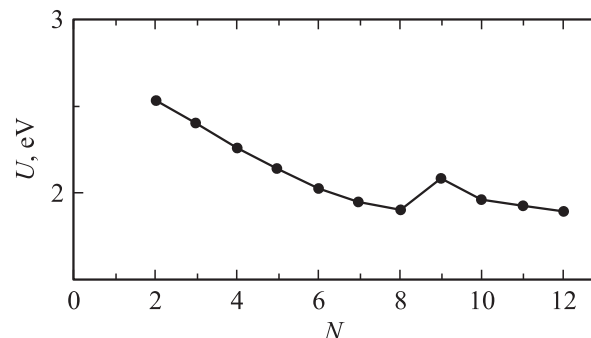


Рис. 8. Зависимость высоты U потенциального барьера для слияния двух крайних фуллеренов цепочки $(C_{20})_N$ в кластер C_{40} от N .

и 7). Мы нашли пути перехода двух крайних фуллеренов в этот изомер для цепочек $(C_{20})_N$ с $N = 3–12$ и определили высоты соответствующих барьеров. При всех N промежуточная метастабильная конфигурация представляет собой изомер $(C_{20})_N$ с „искривленной“ орен-[2+2] связью. Отметим, что с ростом N увеличивается длина почти плоского участка на зависимости энергии цепочки от координаты реакции. Зависимость $U(N)$ приведена на рис. 8. Увеличение N ведет к уменьшению U от 2.5 eV при $N = 2$ до 1.9 eV при $N = 8$, после чего U изменяется с ростом N в пределах 1.9–2.1 eV при $N = 9–12$. Для слияния некрайних фуллеренов в такой же изомер C_{40} мы получили близкие значения U , как правило $U = 2–2.5$ eV.

6. Выводы

1) При $N \gg 1$ квазилинейные изомеры $(C_{20})_N$ с различным чередованием „искривленных“ и орен-[2+2] межкластерных связей почти вырождены по энергии и отделены друг от друга очень невысокими потенциальными барьерами $U = 0.3–0.5$ eV. Поэтому даже при сравнительно низких температурах могут наблюдаться самые разные изомеры $(C_{20})_N$. Это необходимо учитывать при анализе экспериментальных данных (например, рамановских спектров).

2) Основным каналом утраты квазиодномерными комплексами $(C_{20})_N$ своей цепочечно-кластерной структуры является слияние двух соседних фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} .

3) Высоты барьеров, препятствующих слиянию фуллеренов в цепочках $(C_{20})_N$, сравнительно велики ($U \approx 2$ eV при $N \sim 10$), поэтому такие цепочки должны быть достаточно устойчивы даже при комнатной температуре.

В заключение отметим, что, поскольку в цепочках $(C_{20})_N$ с $N \gg 1$ плотность электронных состояний на уровне Ферми конечна [8], а сами цепочки благодаря наличию у них многочисленных изомеров легко изгибаются, представляет интерес исследовать возможность их использования как „соединительных проводов“ в нанoeлектронных устройствах.

Авторы благодарят И.В. Давыдова за обсуждение результатов и проведение некоторых расчетов.

Список литературы

- [1] H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Worth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Issendorff. *Nature* **407**, 60 (2000).
- [2] H.W. Kroto, J.R.Heth, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [3] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Nature* **347**, 354 (1990).
- [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] Z. Chen, T. Heine, H. Jiao, A. Hirsch, W. Thiel, P. von Ragué Schleyer. *Chem. Eur. J.* **10**, 963 (2004).
- [9] Z. Wang, X. Ke, Z. Shu, F. Zhu, M. Raun, H. Chen, R. Huang, L. Zheng. *Phys. Lett. A* **280**, 351 (2001).
- [10] Z. Iqbal, Y. Zhang, H. Grebel, S. Vijayalakshmi, A. Lahamer, G. Benedek, M. Bernasconi, J. Cariboni, I. Spagnolatti, R. Sharma, F.J. Owens, M.E. Kozlov, K.V. Rao, M. Muhammed. *Eur. Phys. J. B* **31**, 509 (2003).
- [11] R. Ehlich, P. Landenberger, H. Prinzbach. *J. Chem. Phys.* **115**, 5830 (2001).
- [12] Л.А. Опенов, И.В. Давыдов, А.И. Подливаев. *Письма в ЖЭТФ* **85**, 418 (2007); I.V. Davydov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. Abstract of international workshop „Fullerenes and atomic clusters“ IWFAC'2007. St.Petersburg (2007). P. 93.
- [13] C.H. Choi, H.-I. Lee. *Chem. Phys. Lett.* **359**, 446 (2002).
- [14] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 73 (2006).
- [15] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 217 (2006).
- [16] C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan, K.M. Ho. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 6047 (1992).
- [17] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **47**, 751 (2005).
- [18] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *Письма в ЖЭТФ* **81**, 656 (2005).
- [19] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **48**, 2104 (2006).