

# 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.

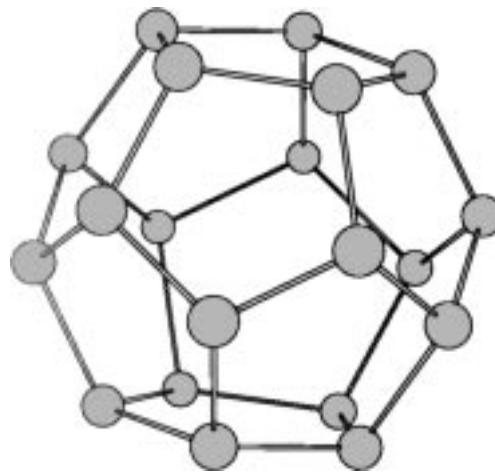
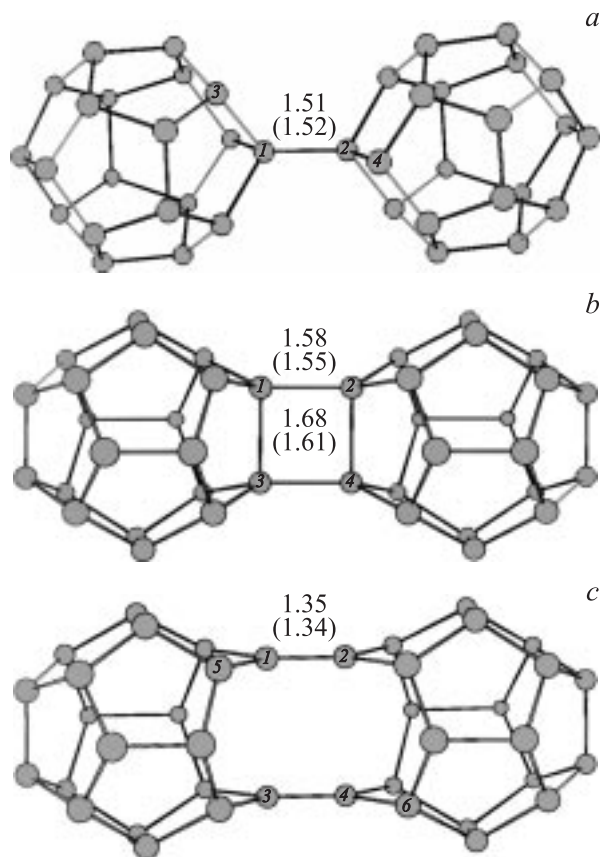


Рис. 1. Фуллерен  $C_{20}$ . Энергия связи  $E_b = 6.08$  eV/atom.



**Рис. 2.** Изомеры  $(C_{20})_2$ . *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  $E_{\text{pot}}$  системы  $(C_{20})_2$  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  $C_{60}$  и  $C_{20}$ . 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  $C_{60}$  и  $C_{20}$  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  $T_{\text{el}}$  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  $C_{20}$  при  $T_{\text{el}} = 0$  и 3000 К различаются незначительно [13], а во-вторых, в димере  $(C_{20})_2$  щель НОМО–LUMO, отделяющая верхние незаполненные одноэлектронные орбитали от нижних заполненных, больше, чем в фуллерене  $C_{20}$  (0.65 и 0.43 eV соответственно), вследствие чего возбужденные электронные состояния в интересующем нас температурном интервале менее существенны.

Для исследования эволюции димера  $(C_{20})_2$  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 $(C_{20})_2$

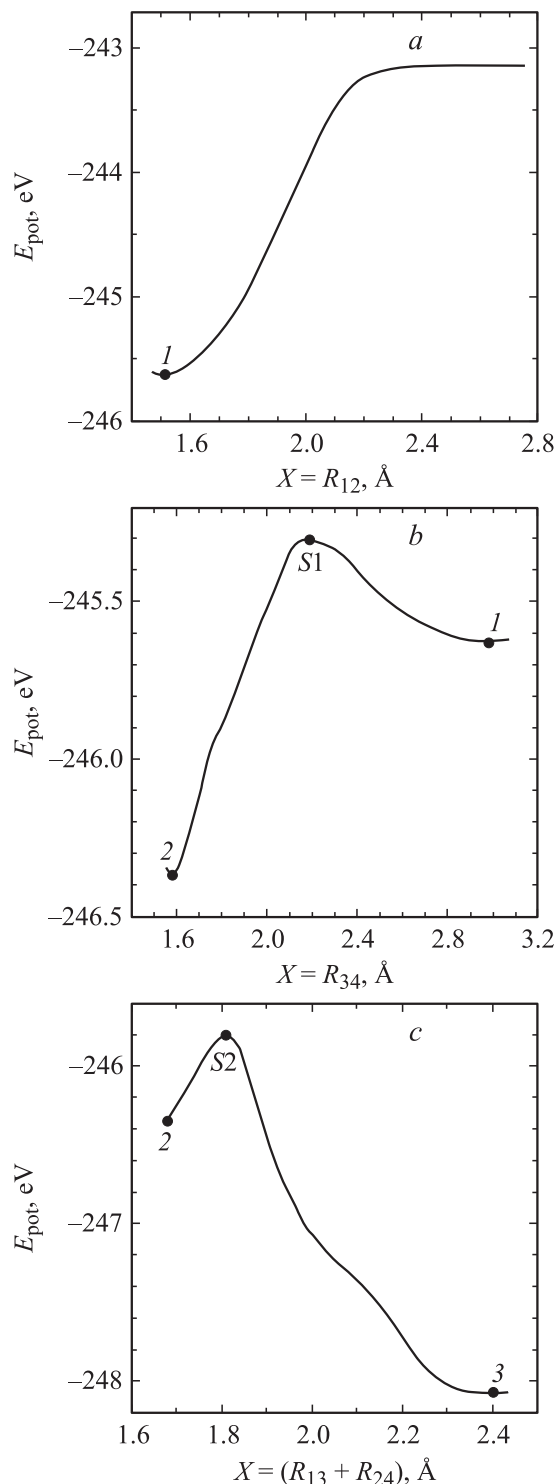
Как и в работе [8], мы нашли несколько метастабильных конфигураций  $(C_{20})_2$ . Три из них, в том числе изомер *open*-[2 + 2] с наименьшей энергией, показаны на рис. 2. Энергии связи  $E_b$  этих изомеров определялись по формуле

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

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  $E_{\text{pot}}$  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  $\Delta E$  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  $\Delta E$  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  $E_{\text{pot}}$  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-



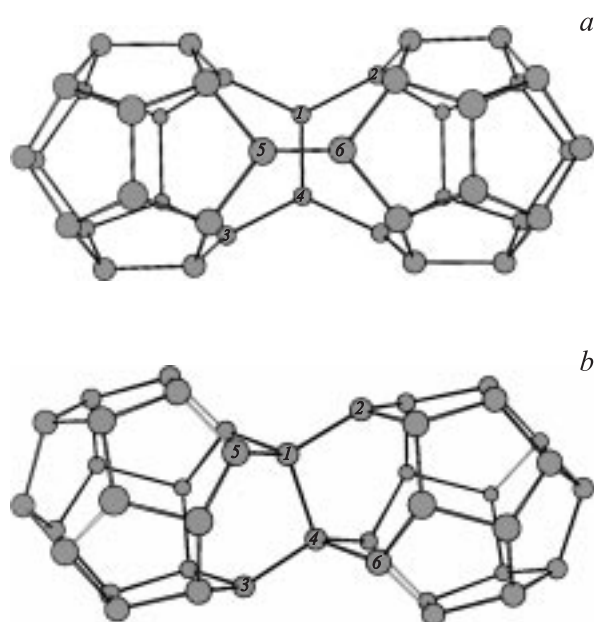
**Рис. 3.** Зависимость потенциальной энергии  $E_{\text{pot}}$  димера  $(C_{20})_2$  от координаты реакции  $X$  для переходов  $C_{20} + C_{20} \rightarrow [1 + 1]$  (*a*),  $[1 + 1] \rightarrow [2 + 2]$  (*b*),  $[2 + 2] \rightarrow \textit{open}$ -[2 + 2] (*c*). Точки на кривых: 1 — изомер [1 + 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.

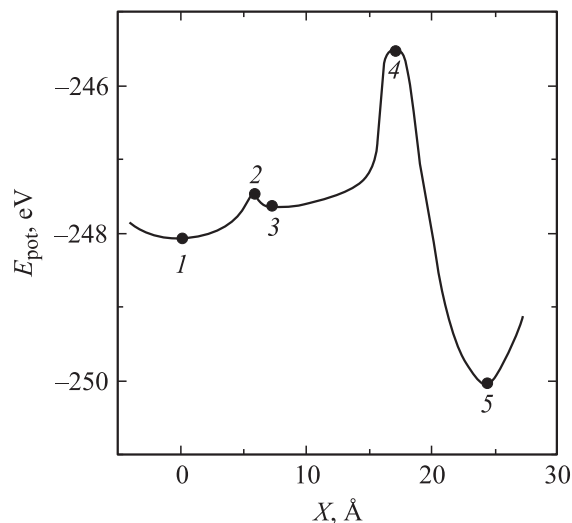
#### 4. Устойчивость димера $(C_{20})_2$

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  $\tau$ , 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.

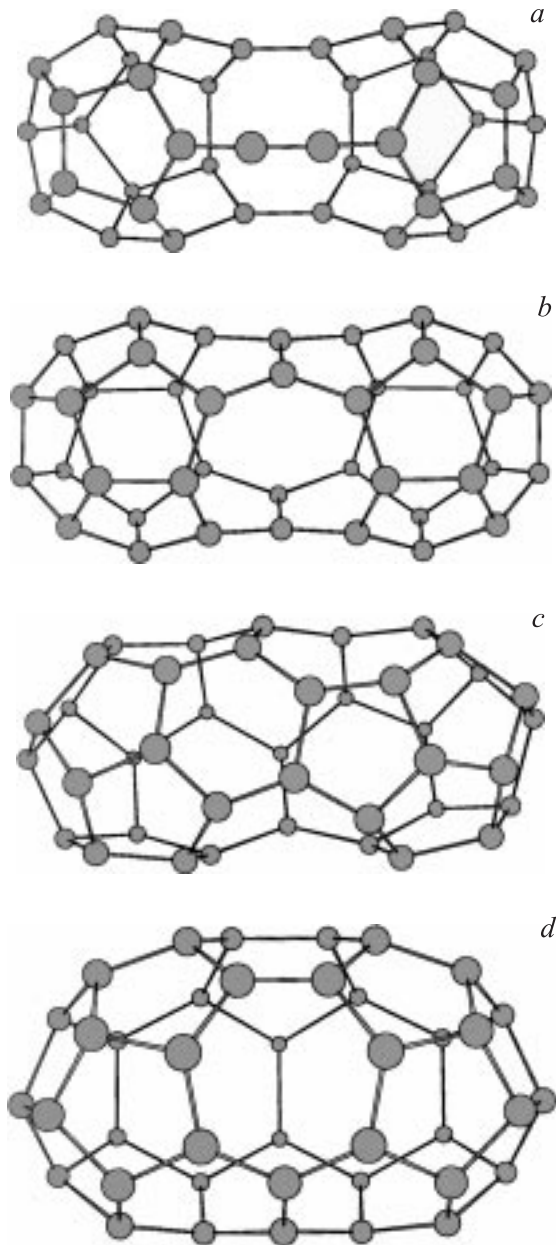


**Рис. 5.** Зависимость потенциальной энергии  $E_{\text{pot}}$  димера  $(C_{20})_2$  от координаты реакции  $X$  для перехода изомера  $\text{open-}[2 + 2]$  в кластер  $C_{40}$  (рис. 4, *a*). Точки на кривой: 1 — изомер  $[2 + 2]$ , 2 и 4 — точки локальных максимумов  $E_{\text{pot}}(X)$ , т.е. седловые 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 ns (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  $90^\circ$  (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).





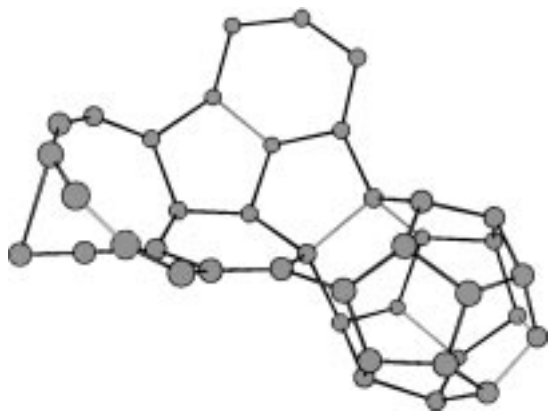
**Рис. 6.** Некоторые кластеры  $C_{40}$ , образующиеся из димера  $(C_{20})_2$  при высокой температуре. Энергии связи (после релаксации)  $E_b = 6.195$  (a),  $6.32$  (b),  $6.36$  (c),  $6.49$  eV/atom (d).

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  $E_{\text{pot}}$ ) 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  $E_b = 6.14 \text{ eV/atom}$ .

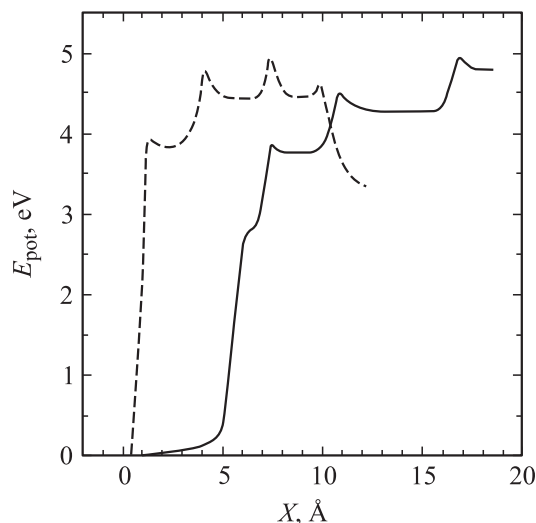
переходит кластер  $C_{40}$  после распада. Только ничтожно малое число этих конфигураций геометрически близко к фуллерену и может в него перейти. Это обстоятельство делает процесс разупорядочения необратимым, несмотря на высокую потенциальную энергию распавшегося кластера и сравнительно низкий энергетический 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  $E_{\text{pot}}$ , 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  $E_{\text{pot}}$  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  $U = 3–5 \text{ eV}$ , 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  $U = 2–4 \text{ eV}$  несколько меньше, чем  $U = 3–5 \text{ eV}$  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 удастся 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  $E_{\text{pot}}$  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).