

## Метастабильные квазиодномерные ансамбли кластеров углерода $C_8$

© Н.Н. Дегтяренко, В.Ф. Елесин, Н.Е. Львов, Л.А. Опенов, А.И. Подливаев

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

(Поступила в Редакцию 18 июня 2002 г.)

Геометрические и энергетические характеристики квазиодномерных ансамблей метастабильных кластеров углерода  $C_8$  рассчитаны методом молекулярной динамики с эмпирическим потенциалом межатомного взаимодействия. Найдены значения энергии активации распада метастабильного состояния и его времени жизни.

Работа выполнена в рамках контракта DSWA01-98-C-0001 и поддержана Российской федеральной программой „Интеграция“ (проект АО133).

После открытия в 1985 г. фуллерена  $C_{60}$  [1] значительно возрос интерес к малым атомным кластерам. Это обусловлено как необходимостью исследования фундаментальных характеристик кластеров, так и перспективами их практического использования. Кластеры углерода и созданные на их основе макроскопические образцы [2] представляют собой новый тип вещества („кластерное вещество“), многие свойства которого существенно отличаются от свойств объемных форм углерода (графит, алмаз, карбин). Можно ожидать, что эти отличия проявятся еще более резко при уменьшении геометрических размеров кластеров  $C_n$ , т.е. при уменьшении числа атомов  $n$  в кластере.

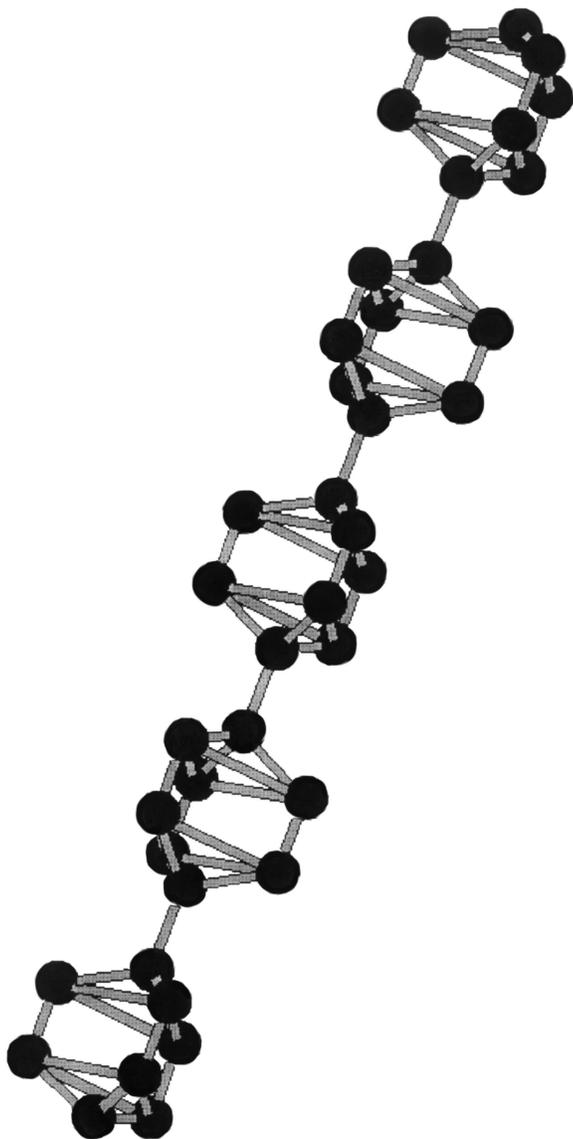
В настоящее время самым маленьким из экспериментально наблюдавшихся трехмерных (cage-like) кластеров углерода является кластер  $C_{20}$  [3]. Энергия связи (когезии)  $E_{\text{coh}}$  атомов в этом кластере ( $E_{\text{coh}}(n) = nE(1) - E(n)$ , где  $E(n)$  — полная энергия  $n$ -атомного кластера), по-видимому, больше энергии связи одномерных и двумерных кластеров  $C_n$  с  $n = 20$ , поэтому трехмерный кластер  $C_{20}$  является устойчивым в отсутствие взаимодействия с окружением (он был обнаружен в газовой фазе.) Пока остается открытым вопрос, способны ли трехмерные кластеры  $C_{20}$  образовывать макроскопические структуры (ансамбли), т.е. не приведет ли взаимодействие между кластерами к потере их индивидуальности и переходу в другое состояние с более низкой величиной полной энергии.

В работе [4] методом ТВМД (tight binding molecular dynamics) была предсказана возможность существования восьмиатомного трехмерного кластера углерода, призмейна  $C_8$ , имеющего форму треугольной призмы, вблизи центров оснований которой расположены два атома углерода. В отличие от трехмерного кластера  $C_{20}$  призмейн  $C_8$  является метастабильным кластером: расчетная величина его энергии связи на 0.45 eV/атом меньше, чем у близких друг к другу по энергии одномерного (цепочка) и двумерного (кольцо) кластеров  $C_8$ . Однако энергетический барьер  $U$ , препятствующий распаду метастабильного состояния  $C_8$ , довольно высок ( $U \approx 0.44$  eV [5]), поэтому можно ожидать, что время жизни призмейна  $C_8$  даже при комнатной температуре

достаточно велико для его экспериментального обнаружения. В работе [6] методом ТВМД выполнены расчеты взаимодействия между призмейнами  $C_8$  и продемонстрирована возможность образования „молекулы“  $(C_8)_2$ , в которой два призмейна  $C_8$  связаны друг с другом ковалентными связями.

Целью настоящей работы было теоретическое исследование геометрических и энергетических характеристик, а также устойчивости ансамблей, состоящих из большого числа призмейнов  $C_8$ . Мы использовали метод молекулярной динамики с классическим потенциалом межатомного взаимодействия [7]. Этот метод, с одной стороны, достаточно хорошо описывает упорядоченные, дефектные и аморфные структуры углерода [7], а с другой — даже для сравнительно больших систем, состоящих из нескольких сотен атомов, позволяет набрать статистику, достаточную для оценки энергии активации распада  $E_a$  и времени жизни  $\tau$  метастабильного состояния. Величина  $E_a$  определялась по формуле  $\tau(T) = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$ , где  $\tau_0 \sim 10^{-15}$  s — характерное „микроскопическое“ время порядка периода колебаний системы (зависимость  $\tau$  от температуры  $T$  получалась путем непосредственного моделирования динамики теплоизолированной системы при  $T = 800$ – $3000$  K, а  $\tau_0$  и  $E_a$  играли роль подгоночных параметров при описании кривой  $\tau(T)$  экспоненциальной функцией). Минимальная высота  $U$  барьера, отделяющего данную метастабильную конфигурацию от других метастабильных конфигураций с большей величиной энергии связи и/или от устойчивой конфигурации, определялась путем поиска седловых точек на обобщенной поверхности полной энергии как функции координат атомов при фиксированном числе атомов в системе [5].

Для изолированного призмейна  $C_8$  расчетные значения величины  $E_{\text{coh}}$  и длин ковалентных связей согласуются с данными, полученными методом ТВМД [4], в пределах 5–10%. Значения  $E_a = 1.2 \pm 0.1$  eV и  $U = 1.36$  eV качественно согласуются с данными ТВМД ( $E_a = 0.8 \pm 0.1$  eV [4] и  $U = 0.44$  eV [5]), но количественно отличаются от них, что связано с чувствительностью исследуемой системы к конкретной вычислительной методике.



Ансамбль  $(C_8)_5$ , состоящий из пяти призмейнов  $C_8$ .

Мы показали, что призмейны  $C_8$  могут образовывать квазиодномерные метастабильные ансамбли, в которых соседние кластеры  $C_8$  связаны друг с другом одной ковалентной связью (см. рисунок). Величина энергии активации распада, вычисленная для ансамблей  $(C_8)_2$ ,  $(C_8)_3$  и  $(C_8)_5$ , составила  $E_a = 0.8 \pm 0.1$ ,  $0.9 \pm 0.1$  и  $0.8 \pm 0.1$  eV соответственно. Распад ансамбля начинается с распада одного из составляющих ансамбль призмейнов  $C_8$  вследствие разрыва какой-либо ковалентной связи. Резкий рост температуры приводит к распаду остальных призмейнов.

Экстраполяция расчетных зависимостей  $\tau(T)$  на область низких температур дает, в частности, при  $T = 200$  К время жизни  $\tau \sim 10^6$  s для изолированного призмейна  $C_8$  и  $\tau \sim 0.1-1$  s для ансамблей  $(C_8)_2$ ,  $(C_8)_3$  и  $(C_8)_5$ . Мы выполнили численное моделирование квази-

одномерных ансамблей  $(C_8)_m$  с  $m \leq 20$ . Для всех исследованных нами ансамблей реализуется метастабильное состояние. Хотя при  $m > 5$  набранная статистика недостаточна для надежной оценки энергии активации распада ансамбля и времени его жизни, можно утверждать, что величины  $E_a$  и  $\tau$  как функции  $m$  выходят на соответствующие константы уже при  $m \sim 2$ .

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности существования нового типа кластерной формы углерода — ансамблей трехмерных кластеров  $C_8$ .

Один из авторов (Н.Е.Л.) признателен К. Nordlund за предоставление данных о параметрах потенциала межатомного взаимодействия.

### Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 6042, 162 (1985).
- [2] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Nature* **347**, 6291, 354 (1990).
- [3] H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Worth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Issendorff. *Nature* **407**, 6800, 60 (2000).
- [4] L.A. Openov, V.F. Elesin. Письма в ЖЭТФ **68**, 9, 695 (1998).
- [5] V.F. Elesin, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Low-Dim. Strust.* **11/12**, 91 (2000).
- [6] L.A. Openov, V.F. Elesin. *Mol. Materials* **13**, 1-4, 391 (2000).
- [7] K. Nordlund, J. Keinonen, T. Mattila. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4, 699 (1996).