

16,17

## Цепочки карбинофуллеренов $C_{20}$

© А.И. Подливаев<sup>1,2</sup>, Л.А. Опенов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, Москва, Россия

E-mail: AIPodlivayev@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 13 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 13 декабря 2018 г.

Принята к публикации 17 декабря 2018 г.)

Представлены результаты компьютерного моделирования новой одномерной углеродной структуры — цепочек, состоящих из карбинофуллеренов  $C_{20}$ . Определены их энергии связи. Методом молекулярной динамики изучена термическая устойчивость. Исследована также устойчивость цепочек к растяжению. Показано, что предпочтительным каналом термического и деформационного распада является разрыв связи между соседними карбинофуллеренами в цепочке. Определены предельные деформации цепочек, а также температурные зависимости их времени жизни до момента распада. В рамках различных подходов найдены значения энергий активации и частотных факторов процесса распада в законе Аррениуса.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-02-00278-а и выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47432.341

### 1. Введение

Синтетическое вещество, состоящее из нульмерных аллотропов углерода (например, различных типов фуллеренов) может найти разнообразные применения и часто по своим свойствам радикально отличается от обычных форм углерода, встречающихся в природе (графит, алмаз, карбин, аморфный углерод). Спектр полезных свойств и исходных элементов таких синтетических образований весьма широк. Для практической применимости, эти соединения должны обладать достаточной прочностью и термической устойчивостью. Так, фуллерен  $C_{60}$  [1], термически устойчивый в изолированном состоянии (энергия активации его распада оценивается величиной  $\sim 10$  eV [2,3]), способен образовывать трехмерное вещество — фуллерит [4,5], однако в этом конгломерате отдельные фуллерены  $C_{60}$  объединены сравнительно непрочными силами Ван-дер-Ваальса. Примером другой синтетической структуры, включающей углеродные фуллерены, являются пиподы [6,7] — одномерные цепочки фуллеренов, помещенных в углеродную нанотрубку (которая в основном и обеспечивает прочность всей конструкции). В некоторых случаях, когда элементом нановещества является атомный кластер, размер которого меньше размера фуллерена  $C_{60}$ , между элементами может возникнуть сильная ковалентная связь, и дополнительная стабилизация такой системе не требуется. Так, в работе [8] для самых маленьких фуллеренов  $C_{20}$  экспериментально показано наличие в газовой фазе заряженных комплексов  $(C_{20})_k^+$  с  $k = 2-13$ . Димеризация нейтральных фуллеренов  $C_{20}$  исследована в

работе [9], а устойчивость цепочек из фуллеренов  $C_{20}$  — в работе [10]. Во всех этих случаях связь между фуллеренами является ковалентной. Согласно теоретическим расчетам углеродный кластер  $C_8$  с еще меньшим числом атомов, имеющий форму куба, способен образовывать трехмерную [11], двумерную [12] и одномерную [13] структуры (поликубаны) с сильной ковалентной связью.

Перспективными элементами для образования кластерного вещества нам представляются карбинофуллерены (см., например, [14]) — каркасные структуры, в которых значительная часть атомов имеет двух соседей и находится в состоянии  $sp$ -гибридизации, в отличие от классических фуллеренов, атомы которых  $sp^2$ -гибридизованы. На рис. 1 изображены классический фуллерен  $C_{20}$  и карбинофуллерен  $C_{20}$ , образованный тремя цепочками, каждая из которых включает шесть  $sp$ -гибридизованных атомов. Эти цепочки сшиты двумя  $sp^2$ -гибридизованными атомами, представляющими собой „полюса“ данной структуры.

Нас интересуют цепочки из карбинофуллеренов  $C_{20}$ , которые соединены друг с другом через полюсные атомы. В этом случае электронные орбитали соседних полюсных атомов меняют  $sp^2$ -гибридизацию (как у атомов в графене или фуллеренах) на  $sp^3$ -гибридизацию (как у атомов алмаза). В случае возникновения прочной ковалентной связи между полюсными атомами соседних карбинофуллеренов от такого кластерного вещества можно ожидать высокой термической устойчивости и устойчивости к сильному растяжению. Термическая устойчивость отдельного карбинофуллерена  $C_{20}$  исследована в работе [15]. Было показано, что

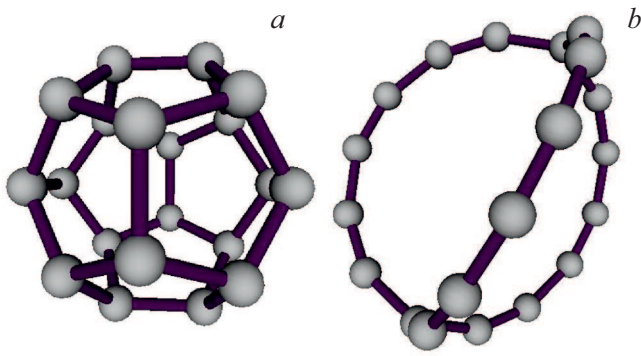


Рис. 1. Кластеры  $C_{20}$ . Классический фуллерен (а) и карбинофуллерен (b).

энергия активации его распада достаточно высока и составляет 2.6 eV. Устойчивость к растяжению цепочки из таких кластеров ожидаема, поскольку деформация будет приводить в основном не к увеличению длин внутрикластерных связей, а к изменению углов между ними вследствие распрямления карбиновых цепочек вдоль оси деформации. Представляет интерес сначала изучить простейшие короткие цепочки. Подобные цепочки могут использоваться в качестве элементов наноэлектронных устройств.

Целью настоящей работы является определение равновесных конфигураций коротких одномерных цепочек, образованных карбинофуллеренами  $C_{20}$ , исследование их термической устойчивости и устойчивости к растяжению. Будут изучены цепочки, состоящие из двух, трех и четырех карбинофуллеренов  $C_{20}$ .

## 2. Методы расчета

При моделировании динамики цепочек карбинофуллеренов  $C_{20}$  мы использовали микроканонический  $NVE$  ансамбль [16], в котором полная энергия  $E$  (сумма потенциальной и кинетической энергии системы) сохраняется в процессе движения атомов. В качестве исходной мы выбирали атомную конфигурацию, у которой потенциальная энергия минимальна. Начальное распределение скоростей атомов подчинялось распределению Максвелла с различными температурами. Роль температуры в микроканоническом ансамбле играет некоторая мера кинетической энергии, называемая микроканонической (или „динамической“) температурой  $T_m$ . Она вычисляется по формуле [17,18]  $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} k_B T_m (3n - 6)$ , где  $\langle E_{kin} \rangle$  — усредненная по времени кинетическая энергия системы,  $n$  — число атомов в ней,  $k_B$  — постоянная Больцмана. При таком подходе предполагаются нулевые значения полного импульса и момента импульса системы. Этот подход часто применяется при моделировании теплоизолированных атомных кластеров и известен как „теория ограниченного теплового резервуара“ (finite heat bath theory) [19,20]. В рамках этой теории среднее

время жизни  $\tau$  изолированной системы определяется следующим приближенным аналогом формулы Аррениуса [19,20]

$$\tau^{-1}(T_m) \approx A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T^*}\right), \quad (1)$$

где  $A$  — частотный фактор,  $E_a$  — энергия активации,  $T^* = T_m - E_a/2C$ ,  $C = (3n - 6)k_B$  — микроканоническая теплоемкость. Формула (1) справедлива при  $T_m \gg E_a/2C$ .

Межатомные взаимодействия описывались в рамках неортогональной модели сильной связи [21], которая уступает по точности первопринципным методам, но требует значительно меньше компьютерных ресурсов и потому позволяет проследить за эволюцией атомных кластеров в течение гораздо более длительного времени. Ранее эта модель продемонстрировала свою применимость к численному моделированию различных углеродных и углеводородных наноструктур (см. работы [15,22–24] и ссылки в них). Постоянный контроль длин межатомных связей в процессе эволюции и запись координат атомов в чередующихся конфигурациях позволяли с необходимой точностью определить момент теплового распада системы. Дополнительные детали численного счета приведены в статье [15].

Моделирование термического распада при различных (сравнительно высоких) температурах позволяет определить параметры  $A$  и  $E_a$  в формуле (1), после чего становится возможным предсказать время жизни системы при низких температурах, для которых непосредственное моделирование распада невозможно из-за чрезмерных затрат компьютерного времени.

Для оценки времени жизни цепочки, находящейся в тепловом контакте с окружающей средой при заданной величине обычной (канонической) температуры  $T$ , можно использовать формулу Аррениуса

$$\tau^{-1}(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right), \quad (2)$$

полагая в ней энергию активации равной высоте  $U$  энергетического барьера, отделяющего на поверхности потенциальной энергии  $E_{pot}$  (potential energy surface, PES) исходную конфигурацию от конфигурации продуктов распада, и вычисляя частотный фактор  $A$  по формуле Виньярда [25].

$$A = \frac{\prod_{i=1}^{3n-6} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3n-7} \nu'_i} \quad (3)$$

где  $\nu_i$  и  $\nu'_i$  — действительные частоты нормальных колебаний системы в конфигурациях, отвечающих, соответственно исходному минимуму и седловой точке PES в обобщенном пространстве координат атомов,  $n$  — число атомов цепочки.

Частотный фактор  $A$  и энергия активации  $E_a$  в (1) не обязательно совпадают с параметрами  $A$  и  $U$  в (2), поскольку обе формулы не являются точными и получены для разных (микроканонического и канонического) ансамблей. Выражение (1) предназначено для описания систем, время теплового распада которых  $\tau$  значительно меньше времени  $\tau_{temp}$  установления теплового равновесия с окружающей средой а выражение (2) подразумевает обратное соотношение ( $\tau \gg \tau_{temp}$ ) и пригодно только для траектории распада, проходящей через седловую точку PES первого порядка.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Структура и энергетические характеристики цепочек

Для анализа термодинамической устойчивости цепочек при  $T = 0$  определим энергию связи атомов в  $n$ -атомной цепочке (или в  $n$ -атомном кластере) как  $E_b(n) = E(n) - n \times E(1)$ , где  $E(n)$  — энергия цепочки (кластера),  $E(1)$  — энергия одного атома углерода. Отрицательная величина  $E_b$  говорит об устойчивости цепочки (кластера) относительно ее деления на  $n$  изолированных атомов. Аналогичным образом определим величину  $E_{b,c}$  — энергию связи карбинофуллеренов  $C_{20}$  в цепочке  $(C_{20})_M$ :  $E_{b,c}(M) = E(20M) - M \times E(20)$ , где  $E(20M)$  — энергия цепочки,  $E(20)$  — энергия одного карбинофуллерена  $C_{20}$ . Опять же, отрицательная величина  $E_{b,c}$  свидетельствует об энергетической выгоде цепочки относительно соответствующего числа изолированных карбинофуллеренов  $C_{20}$ .

Заметим, что у карбинофуллерена  $C_{20}$  удельная (в расчете на атом) энергия связи  $E_b = -6.682$  eV/atom ниже, чем у фуллерена  $C_{20}$ , но выше, чем у фуллерена  $C_{60}$ , для которых наша модель дает  $E_b = -6.307$  eV/atom и  $E_b = -7.011$  eV/atom, соответственно.

В димере  $(C_{20})_2$  межкластерная связь соединяет полюсные атомы двух карбинофуллеренов (рис. 2). При этом оказывается, что минимальную энергию имеет конфигурация, в которой карбинофуллерены повернуты относительно друг друга на угол  $\varphi = 60^\circ$  вокруг оси, проходящей через межкластерную связь (рис. 2, *a*). Для нее энергия связи атомов  $E_b = -6.680$  eV/atom, тогда как  $E_b = -6.677$  eV/atom при  $\varphi = 0$  (рис. 2, *b*). Мы обнаружили, что в спектре собственных колебаний конфигурации с  $\varphi = 0$  присутствует одна мнимая частота ( $18 \text{ cm}^{-1}$ ), то есть эта конфигурация неустойчива и является седловой точкой PES первого порядка. Напротив, в спектре конфигурации с  $\varphi = 60^\circ$  все частоты действительные, то есть данная конфигурация отвечает локальному минимуму PES и потому является динамически устойчивой. В ней длина связи между карбинофуллеренами составляет  $1.641 \text{ \AA}$ .

Заметим, однако, что в устойчивой конфигурации энергия связи карбинофуллеренов  $E_{b,c} = 0.041$  eV/ $C_{20}$  положительна. Это указывает на то (см. выше), что

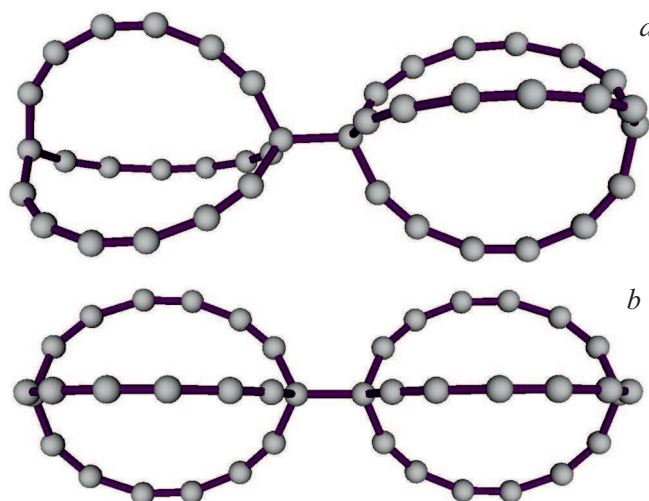


Рис. 2. Димеры карбинофуллеренов  $C_{20}$ . Устойчивая конфигурация (*a*), неустойчивая (седловая) конфигурация (*b*).

с энергетической точки зрения димеру выгодно разделиться на два не взаимодействующих кластера. Расчеты показали, что между устойчивой конфигурацией и двумя удаленными друг от друга карбинофуллеренами существует препятствующий распаду димера энергетический барьер высотой  $U = 0.185$  eV. Этому барьеру соответствует седловая точка PES первого порядка.

Из числа различных изомеров тримера  $(C_{20})_3$  и тетрамера  $(C_{20})_4$  наименьшую энергию также имеют конфигурации в которых соседние карбинофуллерены повернуты относительно друг друга на угол  $60^\circ$  (рис. 3), как в димере. Эти конфигурации динамически устойчивы (в спектрах собственных колебаний отсутствуют мнимые частоты). Энергия связи атомов в тримере и тетрамере составляет  $E_b = -6.688$  eV/atom и  $-6.693$  eV/atom, соответственно, а энергии связи карбинофуллеренов в них равны  $E_{b,c} = -0.117$  eV/ $C_{20}$  и  $-0.219$  eV/ $C_{20}$ , соответственно. Отрицательные значения  $E_{b,c}$  указывают на то, что при  $T = 0$  тример и тетрамер (в отличие от димера) устойчивы относительно системы из соответствующего числа не взаимодействующих карбинофуллеренов. Длины всех межкластерных связей в тримере и тетрамере одинаковы и равны  $1.650 \text{ \AA}$  — больше, чем в димере. Высота энергетического барьера, препятствующего отрыву от цепочки одного карбинофуллерена, равна  $U = 0.532$  eV для тримера и  $U = 0.590$  eV для тетрамера — примерно в три раза больше, чем для димера. Барьер для распада тетрамера на два димера значительно выше,  $U = 1.038$  eV.

#### 3.2. Устойчивость цепочек к растяжению

Для определения предела устойчивости цепочки к растяжению мы прикладывали разрывающую ее силу к крайним полюсным атомам. Величина этой силы

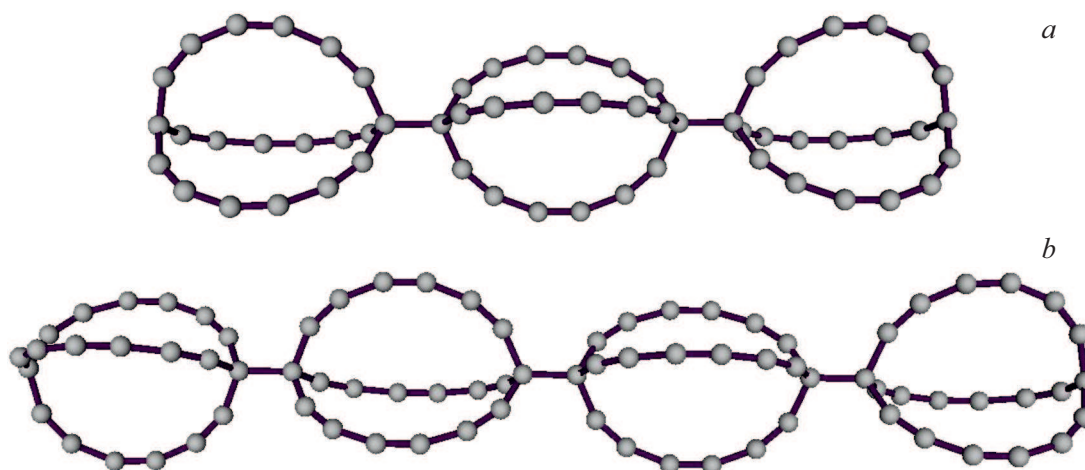


Рис. 3. Тример (а) и тетрамер (b) карбинофуллеренов  $C_{20}$ .

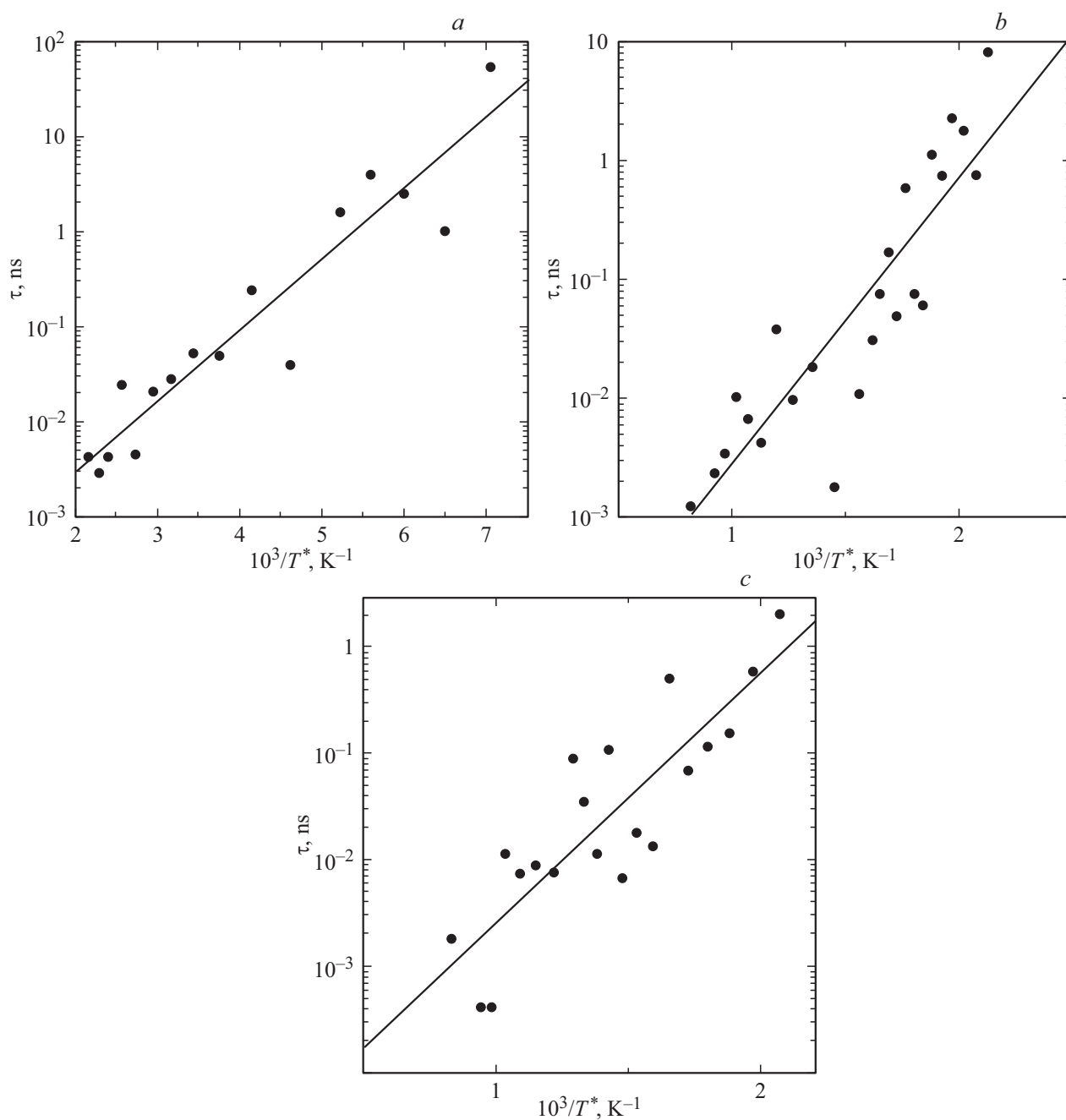
увеличивалась последовательно с шагом  $0.1 \text{ eV/\AA}$ . После каждого такого увеличения проводилась релаксация координат всех атомов цепочки. Максимальное значение силы, при которой цепочка еще не разрывается, обозначим  $F_{break}$ . Относительное удлинение цепочки  $\delta$  (в процентах) при этой силе определим следующим образом:  $\delta = 100 \cdot (L_{break} - L_0)/L_0$ , где  $L_{break}$  и  $L_0$  — расстояния между крайними полюсными атомами цепочки при разрывающей силе  $F_{break}$  и в отсутствие силы, соответственно.

При разрыве димера он разделяется на два карбинофуллерена, а при разрыве тримера и тетрамера от каждого из них отделяется один крайний карбинофуллерен. Разрыва тетрамера на два димера не происходит из-за большой величины соответствующего энергетического барьера (см. выше). Полученные результаты свидетельствуют об аномально высокой величине предельной деформации, необходимой для разрыва цепочек,  $\delta = 21\text{--}23\%$ . При этом требуемая для разрыва сила превышает  $4 \text{ eV/\AA}$ , см. таблицу.

Параметры цепочек карбинофуллеренов  $C_{20}$

Цепочка	Димер ( $C_{20}$ ) <sub>2</sub>	Тример ( $C_{20}$ ) <sub>3</sub>	Тетрамер ( $C_{20}$ ) <sub>4</sub>
Длина связи между карбинофуллеренами $d$ , $\text{\AA}$	1.641	1.650	1.650
Энергия связи атомов в цепочке $E_b$ , eV/atom	-6.680	-6.688	-6.693
Энергия связи карбинофуллеренов в цепочке $E_{b,c}$ , eV/ $C_{20}$	0.041	-0.117	-0.219
Энергия активации разрыва цепочки $E_a$ , eV (МД)	$0.148 \pm 0.015$	$0.480 \pm 0.055$	$0.470 \pm 0.070$
Высота барьера для разрыва цепочки $U$ , eV	0.185	0.532	0.590
Частотный фактор разрыва цепочки $A$ , $10^{14} \text{ 1/s}$ (МД) (В)	$0.110 \pm 0.028$ 4.506	$0.993 \pm 0.245$ 28.87	$0.966 \pm 0.265$ 53.65
Сила разрыва цепочки $F_{break}$ , eV/ $\text{\AA}$	4.4	4.8	4.8
Предельная деформация цепочки $\delta$ , %	23.5	22.1	20.9

Примечание. МД — данные молекулярной динамики, В — расчет по формуле Виньярда (3).



**Рис. 4.** Зависимости времени жизни  $\tau$  цепочек карбинофуллеренов  $C_{20}$  от обратной температуры  $T^*$  (см. текст). Точки — результаты численного счета. Сплошные линии — линейные аппроксимации методом наименьших квадратов. Димер (a), тример (b) и тетрамер (c).

Характер разрыва цепочек при растяжении позволяет предположить, что основным сценарием их термического распада будет фрагментация на более короткие цепочки или отдельные карбинофуллерены. Об этом же говорит тот факт, что высота препятствующего распаду цепочек энергетического барьера существенно меньше энергии активации распада отдельного карбинофуллерена  $C_{20}$  (2.6 eV [15]). Кроме того, длины связей между карбинофуллеренами в цепочках (1.64–1.65 Å) значительно превышают длины межатомных связей внутри

карбинофуллеренов (1.27–1.44 Å), то есть являются более слабыми. Ниже показано, что термический распад цепочек действительно протекает по такому сценарию.

### 3.3. Термическая устойчивость цепочек

Моделирование динамики димера, тримера и тетрамера проводилось при температурах  $T_m = 150$ –450, 450–1100 и 500–1200 К, соответственно. Мы обнаружили, что распад димера всегда происходит путем

его деления на два карбинофуллерепа  $C_{20}$ , а распад тримера и тетрамера — путем отделения от них крайнего карбинофуллерепа, в соответствии со сделанным выше предположением о каналах термического распада цепочек карбинофуллерепа. В отличие от димера и цепочек фуллерепа  $C_{20}$  [10,26], мы ни разу не наблюдали слияния двух карбинофуллерепа  $C_{20}$  в кластер  $C_{40}$ .

Температурные зависимости времени жизни цепочек  $\tau$  представлены на рис. 4. Статистический анализ результатов расчета дает для энергий активации распада димера, тримера и тетрамера значения  $E_a = 0.148, 0.480$  и  $0.470$  eV соответственно, а для частотных факторов процесса распада —  $A = 0.110 \cdot 10^{14}, 0.993 \cdot 10^{14}$  и  $0.966 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  соответственно. Из таблицы видно, что эти величины  $E_a$  неплохо согласуются с высотами барьеров для разрыва соответствующих цепочек, тогда как частотные факторы в 30–50 раз меньше рассчитанных по формуле Виньярда. Используя для оценки времени жизни  $\tau$  формулу (2), найдем, что при комнатной температуре для всех цепочек  $\tau < 1 \mu\text{s}$ . Понижение температуры до  $T = 77$  К приводит к увеличению  $\tau$  до  $\sim 1 \text{ ms}$  для димера и до макроскопической величины ( $> 10^{19} \text{ s}$ ) для тримера и тетрамера.

#### 4. Заключение

Проведенное в настоящей работе теоретическое исследование цепочек карбинофуллерепа  $C_{20}$  показало, что эти структуры обладают достаточно высокой упругостью и выдерживают растяжение до 21–23%, после чего происходит разрыв связей между соседними карбинофуллерепами. Устойчивость таких цепочек к нагреву невысока. При комнатной температуре они распадаются за малые доли секунды. При температуре жидкого азота время жизни димера карбинофуллерепа  $(C_{20})_2$  также чрезвычайно мало, тогда как цепочки большего размера могут существовать достаточно длительное время. Их термический распад протекает путем отрыва от цепочки крайнего карбинофуллерепа. Для поиска более устойчивых структур в дальнейшем представляет интерес изучить системы, в которых карбинофуллерепа соединены друг с другом посредством карбиновых цепочек.

#### Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] A.D. Boese, G.E. Scuseria. *Chem. Phys. Lett.* **294**, 233 (1998).
- [3] G. Sánchez, S. Días-Tendero, M. Alcamí, F. Martín. *Chem. Phys. Lett.* **416**, 14 (2005).
- [4] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Nature* **347**, 354 (1990).
- [5] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. *УФН* **165**, 977 (1995).
- [6] A.A. Farajian, M. Mikami. *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 8049 (2001).
- [7] K.S. Grishakov, K.P. Katin, M.M. Maslov. *Diamond Rel. Mater.* **84**, 112 (2018).
- [8] R. Ehlich, P. Landenberger, H. Prinzbach. *J. Chem. Phys.* **115**, 5830 (2001).
- [9] Y. Miyamoto, M. Saito. *Phys. Rev. B* **63**, 161401 (2001).
- [10] Л.А. Опенов, И.В. Давыдов, А.И. Подливаев. *Письма в ЖЭТФ* **85**, 418 (2007).
- [11] T. Yildirim, P.M. Gehring, D.A. Neumann, P.E. Eaton, T. Emrick. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4938 (1997).
- [12] М.М. Маслов, К.П. Катин, А.И. Авхадиева, А.И. Подливаев. *Хим. физика* **33**, 27 (2014).
- [13] K.P. Katin, M.M. Maslov. *Adv. Condens. Matter Phys.* **2015**, 754873 (2015).
- [14] Е.А. Беленков, И.В. Шахова. *ФТТ* **53**, 2265 (2011).
- [15] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **61**, 604 (2019).
- [16] E.M. Pearson, T. Halicioglu, W.A. Tiller. *Phys. Rev. A* **32**, 3030 (1985).
- [17] C. Xu, G.E. Scuseria. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 669 (1994).
- [18] J. Jellinek, A. Goldberg. *J. Chem. Phys.* **113**, 2570 (2000).
- [19] С.Е. Клотс. *Z. Phys. D* **20**, 105 (1991).
- [20] J.V. Andersen, E. Bonderup, K. Hansen. *J. Chem. Phys.* **114**, 6518 (2001).
- [21] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, К.П. Катин. *Mol. Simul.* **42**, 305 (2016).
- [22] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТТ* **59**, 1240 (2017).
- [23] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **60**, 160 (2018).
- [24] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТТ* **60**, 795 (2018).
- [25] G.V. Vineyard. *J. Phys. Chem. Solids.* **3**, 121 (1957).
- [26] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **48**, 2104 (2006).

Редактор К.В. Емцев