

Изомеры фуллерена C_{46} с карбиновыми цепочками

© А.И. Подливаев, Л.А. Опенов

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

E-mail: LAopenov@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2012 г.)

Динамика процессов изомеризации и распада фуллерена C_{46} изучена путем компьютерного моделирования в режиме реального времени. На промежуточной стадии эволюции кластера (до момента утраты им сфероидалной формы) обнаружены изомеры, в которых группы смежных пяти- и шестиугольников из связей С–С соединены друг с другом двух- четырех- и шестиатомными карбиновыми цепочками. Анализ гиперповерхности потенциальной энергии показал, что эти изомеры достаточно устойчивы и предположительно некоторые из них могут наблюдаться экспериментально.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-00561).

1. Введение

Гибридизация четырех валентных орбиталей атомов углерода ($2s$, $2P_x$, $2P_y$, $2P_z$) приводит к тому, что каждый атом может участвовать в формировании от одной до четырех ковалентных связей. По этой причине у углерода имеется большое количество аллотропных модификаций, различающихся как структурой, так и электронными свойствами. Наиболее известными из них являются алмаз (sp^3 -гибридизация, координационное число $z = 4$), графит (sp^2 , $z = 3$) и карбин [1] (sp , $z = 2$). В последнее время много внимания уделяется углеродным наноструктурам — фуллеренам [2], нанотрубкам [3] и графену [4], в которых связи С–С образуют узор из пяти- и/или шестиугольников, т.е. имеет место sp^2 -гибридизация ($z = 3$).

Большой интерес вызывает непрекращающийся поиск новых аллотропов углерода (как объемных, так и низкоразмерных). Например, недавно [5] была идентифицирована фаза $C_{co}-C_8$, близкая по твердости к алмазу. Предсказаны и синтезированы (см. работы [6–8] и ссылки в них) производные графена: графин (graphyne) и графдин (graphdiyne), в которых шестиугольники из связей С–С соединены друг с другом посредством соответственно двух- и четырехатомных углеродных цепочек с полииновой структурой (рис. 1).

В работах [9,10] высказано предположение, что такие же цепочки могут быть составными элементами фуллереноподобных сферообразных кластеров, связывая между собой пяти- и шестиугольники С–С. Прямолинейный теоретический подход к решению вопроса о возможности существования такого рода кластеров заключается в анализе энергетической выгоды соответствующих структур [9,10], а именно в поиске таких атомных конфигураций, которые отвечают локальным минимумам потенциальной энергии кластера как функции координат составляющих его атомов. В настоящей работе мы, однако, исходно не ставили перед собой эту задачу. Мы исследовали пути распада фуллерена C_{46} (рис. 2), который представляет интерес, во-первых,

по причине более низкой термодинамической устойчивости, чем его неклассический изомер C_{46} с одним четырехугольником [11] (что является исключением из правила), и, во-вторых, из-за наличия у этого кластера

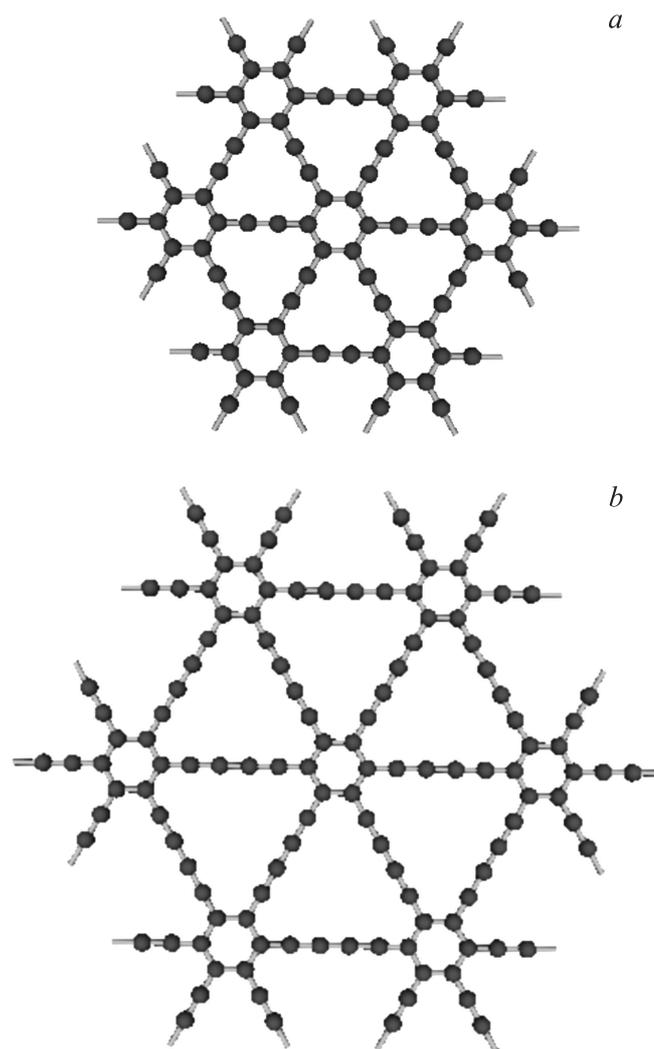


Рис. 1. Фрагменты слоев графина (а) и графдина (b).

новых каналов дефектообразования, отсутствующих в фуллеренах C_{60} , C_{70} и т.п. с более высокой симметрией [12]. Неожиданным для нас результатом стало появление на промежуточной стадии эволюции нагретого фуллерена C_{46} изомеров с двух-, четырех- и шестиатомными карбиновыми цепочками. Целью работы является исследование структуры этих изомеров и переходов между ними, а также расчет препятствующих их распаду энергетических барьеров.

2. Методы расчета

Для численного моделирования временной эволюции фуллерена C_{46} мы использовали метод молекулярной динамики с шагом по времени $t_0 = 2.72 \cdot 10^{-16}$ с и полагали полную энергию кластера (сумму потенциальной и кинетической энергий) неизменной, что отвечает микроканоническому ансамблю (подробнее см. [13,14]). „Динамическая температура“, являющаяся мерой энергии относительного движения атомов [15], полагалась равной $T = 2500\text{--}2800$ К. Этого достаточно, чтобы инициировать дефектообразование [12] за время, отвечающее $\sim 10^6$ шагам молекулярной динамики.

Для расчета энергий атомных конфигураций, возникающих в процессе эволюции кластера, и для определения действующих на атомы сил была использована неортогональная модель сильной связи [16], которая хоть и уступает по точности *ab initio* подходам, но требует гораздо меньших затрат компьютерных ресурсов и поэтому позволяет изучить эволюцию системы из ~ 100 атомов в течение макроскопического (по атомным меркам) времени ~ 10 ns, а также детально проанализировать гиперповерхность потенциальной энергии $E_{\text{пот}}$ вблизи тех или иных атомных конфигураций. Ранее мы успешно использовали эту модель для исследования различных углеродных и углеводородных наноструктур [17,18].

Высоты U энергетических барьеров, препятствующих переходам между различными изомерами кластера C_{46} , определялись путем анализа потенциальной энергии $E_{\text{пот}}$ как функции координат всех атомов в окрестности соответствующих метастабильных конфигураций, отвечающих локальным минимумам $E_{\text{пот}}$. При этом использовался метод поиска седловой точки в нормальных координатах [19,20].

3. Результаты и их обсуждение

Поскольку фуллерен C_{46} (рис. 2) обладает сравнительно низкой симметрией, в нем (в отличие, например, от фуллерена C_{60}) имеется много неэквивалентных связей С–С с разным локальным окружением. По этой причине число различных каналов дефектообразования в фуллерене C_{46} также достаточно велико [12], причем, как показал анализ данных численного моделирования, динамика развития дефектной структуры существенно зависит от типа первого дефекта. В настоящей работе

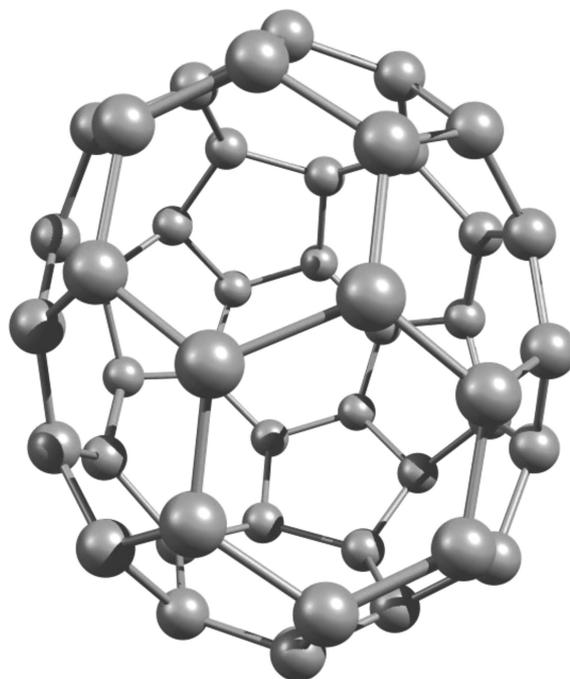


Рис. 2. Фуллерен C_{46} .

мы акцентируем внимание на такой последовательности образования все новых и новых дефектов (наблюдавшейся нами при моделировании эволюции фуллерена C_{46}), которая сначала приводит к формированию изомеров с двухатомными карбиновыми цепочками, а затем к появлению изомеров с четырех- и шестиатомными цепочками.

Первый дефект образуется в результате разрыва одной (общей для двух шестиугольников) связи С–С, и на „поверхности“ фуллерена появляется 10-угольное „окно“ (рис. 3). На следующем этапе разрывается связь С–С, общая для соседних с этим „окном“ пяти- и шестиугольников, в результате чего появляются два смежных „окна“ (10- и 9-угольные). Далее процесс формирования новых „окон“ продолжается по тому же механизму до тех пор, пока они полностью не займут „боковую поверхность“ кластера по экватору (рис. 3), оставив сверху и снизу два „полюса“, образованных пяти- и шестиугольниками из связей С–С (рис. 4). В результате мы имеем изомер C_{46} с восемью „окнами“ (одним 10-угольным и семью 9-угольными) и двумя „полюсами“, связанными между собой посредством восьми двухатомных цепочек (здесь и далее, указывая число атомов в углеродных цепочках, мы не учитываем атомы, принадлежащие „полюсам“). Будем называть изомеры такого типа графинфуллеренами, имея в виду наличие в них элементов структуры графина (рис. 1, а). Карбиновые цепочки, соединяющие „полюса“ графинфуллерена, имеют полииновую структуру, как и в графине: длины центральных связей С–С в них составляют 1.255–1.265 Å, тогда как длины связей между крайними атомами цепочек и атомами, расположенными

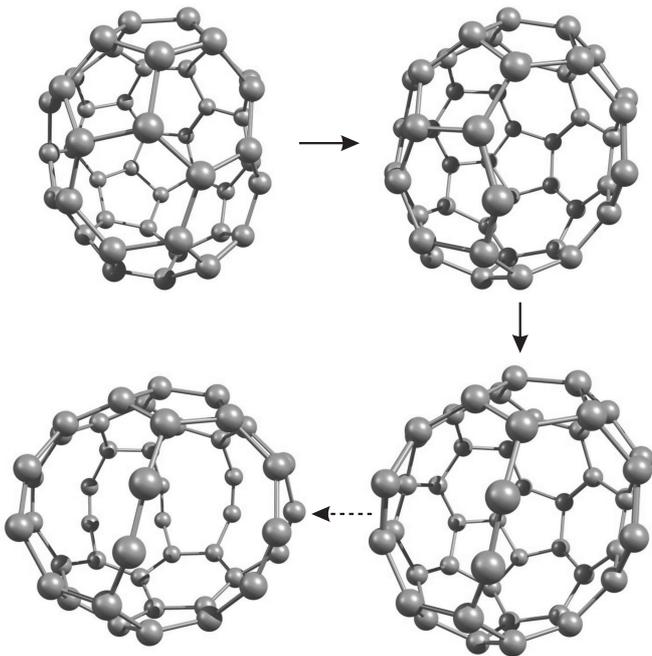


Рис. 3. Последовательность образования дефектных изомеров фуллерена C_{46} , заканчивающаяся формированием графинфуллерена.

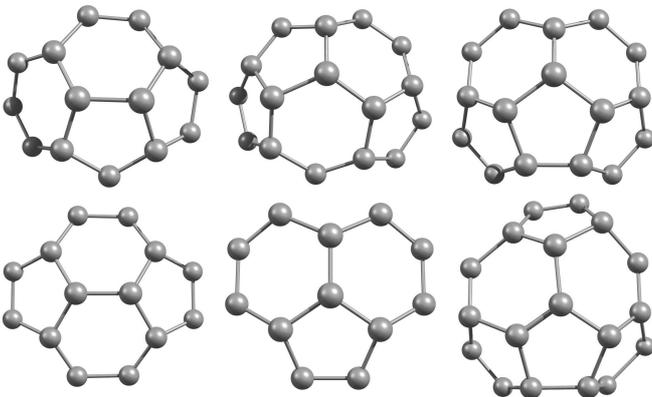


Рис. 4. Различные типы „полюсов“ в графинфуллеренах.

в „полюсах“, равны 1.426–1.461 Å (разброс длин связей каждого типа обусловлен неэквивалентностью цепочек из-за асимметрии „полюсов“). Эти длины связей близки к соответствующим значениям в графине [7].

На рис. 5 (область AA') представлены результаты расчета потенциальной энергии кластера C_{46} вдоль координаты реакции, соединяющей идеальный фуллерен с графинфуллереном и проходящей через конфигурации с различным количеством „окон“ (см. рис. 3). Видно, что промежуточные изомеры с числом „окон“ 1–5 и 7 являются метастабильными, причем их энергия увеличивается по мере увеличения количества „окон“. Для открытия каждого нового „окна“ требуется преодолеть энергетический барьер, высота которого U_{nm} (для

перехода изомера с n „окнами“ в изомер с m „окнами“) составляет $U_{01} = 3.00$ eV, $U_{12} = 0.65$ eV, $U_{23} = 0.58$ eV, $U_{34} = 0.73$ eV, $U_{45} = 0.61$ eV, $U_{57} = 2.00$ eV, $U_{78} = 0.04$ eV (изомер с шестью „окнами“ не является метастабильным). Суммарная высота барьера для перехода фуллерена C_{46} в графинфуллерен (конфигурация с восемью „окнами“) равна $U_{08} = 6.86$ eV. Заметим, что высота барьера для обратного перехода достаточно велика: $U_{80} = 1.75$ eV, т.е. если графинфуллерен C_{46} уже сформировался в процессе термической эволюции исходного фуллерена, то он должен сохранять свою структуру в течение довольно длительного (достаточного для его экспериментальной регистрации) времени.

Изображенный на рис. 3 графинфуллерен C_{46} не является единственно возможным. У него имеется несколько близких по энергии изомеров, которые различаются структурой „полюсов“, образованных, как правило, четырьмя или пятью (реже тремя или шестью) пяти- и шестиугольниками из связей С–С (рис. 4). Общим для всех этих изомеров является наличие восьми двухатомных цепочек, соединяющих два „полюса“. При моделировании динамики кластера C_{46} мы наблюдали неоднократные переходы между различными изомерами. Каждый такой переход происходит в результате синхронного или последовательного разрыва нескольких связей С–С в „полюсах“ и их окрестностях и последующего формирования новых связей. При этом структура каждого „полюса“ изменяется так, чтобы количество свя-

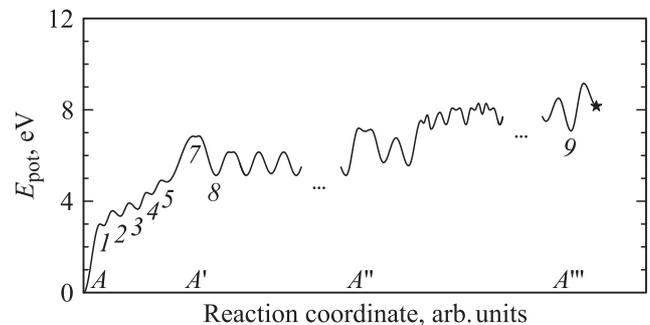


Рис. 5. Изменение потенциальной энергии E_{pot} фуллерена C_{46} при образовании графинфуллеренов, их последующей эволюции и распаде. За начало отсчета принята энергия идеального фуллерена. Координата реакции измеряется в условных единицах. Область AA' соответствует последовательному формированию на „поверхности“ кластера восьми „окон“, разделенных двухатомными карбиновыми цепочками (см. рис. 3). Цифры от 1 до 8 обозначают количество „окон“ (изомер с шестью „окнами“ отсутствует). Изомер с восемью „окнами“ — графинфуллерен, который состоит из двух „полюсов“ (рис. 4), соединенных восемью двухатомными цепочками. Область $A'A''$ отвечает переходам между различными изомерами графинфуллерена, различающимися структурой „полюсов“. В области $A''A'''$ происходит уменьшение размера „полюсов“ и удлинение связывающих их цепочек, что в конечном итоге приводит к распаду кластера. 9 — изомер, изображенный на рис. 6. Звездочка — атомная конфигурация после распада.

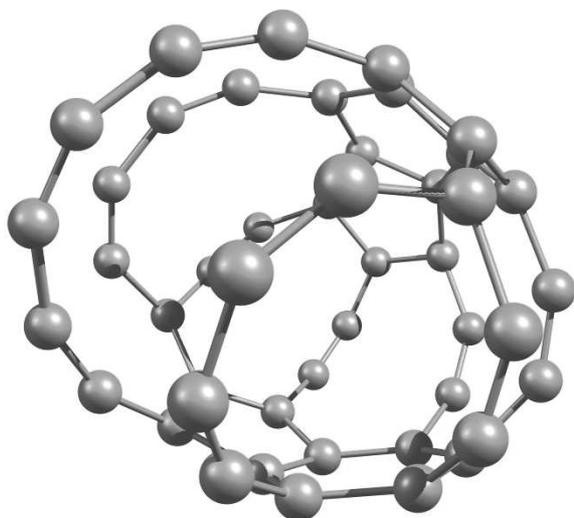


Рис. 6. Изомер C_{46} с пятью двухатомными, двумя четырехатомными и одной шестиатомной углеродными цепочками.

зывают их двухатомных цепочек осталось неизменным. Иногда два „полюса“ просто меняются местами. Характер изменения потенциальной энергии кластера C_{46} при переходах между различными изомерами графинфуллерена представлен на рис. 5 (область $A'A''$). Видно, что энергетические барьеры для таких переходов составляют $U_{gf} \approx 1 \text{ eV}$, т.е. оказываются ниже барьера U_{80} для перехода графинфуллерена обратно в фуллерен.

Распад графинфуллерена начинается с его перехода в изомер, на „боковой поверхности“ которого имеется одно большое 13-угольное „окно“, а „полюса“ соединены между собой не только двухатомными, но и двумя трехатомными цепочками. Затем число больших „окон“ (в том числе 12-, 15- и 16-угольных) увеличивается, в результате чего вместо трехатомных цепочек появляются четырех- и шестиатомные, а количество пяти- и шестиугольников в „полюсах“ уменьшается до одного-трех. Это сопровождается повышением потенциальной энергии кластера (область $A''A'''$ на рис. 5). Изомеры, формирующиеся на этой стадии эволюции кластера, отличаются друг от друга как структурой „полюсов“, так и числом связывающих их двух-, четырех- и шестиатомных цепочек, поэтому нельзя считать, что графинфуллерены переходят в какой-то новый класс карбинофуллеренов (например, если бы „полюса“ были связаны только четырехатомными цепочками, то можно было бы говорить о графинфуллеренах, см. рис. 1, *b*). Чаще других встречаются изомеры с пятью двухатомными, двумя четырехатомными и одной шестиатомной цепочками. В конечном итоге именно один из таких изомеров (рис. 6) теряет сфероидальную форму, которая при последующей эволюции кластера уже не восстанавливается.

Из рис. 5 видно, что барьер для распада графинфуллерена $U \approx 2 \text{ eV}$ существенно больше барьеров $U_{gf} \approx 1 \text{ eV}$ для переходов между его различными изомерами. По-

скольку барьер $U_{80} = 1.75 \text{ eV}$ для обратного перехода графинфуллерена в исходный фуллерен тоже больше, чем U_{gf} (см. выше), можно считать, что в пространстве координат атомов имеется своеобразная „графинфуллереновая долина“, в которой расположены метастабильные конфигурации графинфуллеренов с различной структурой „полюсов“ (область $A'A''$ на рис. 5).

4. Заключение

Изученные нами графинфуллерены C_{46} отличаются от обсуждавшихся ранее „fullereneynes“ (по терминологии работы [9]) и „карбинофуллеренов“ (по терминологии работы [10]) тем, что в них двухатомные карбиновые цепочки связывают не отдельные пяти- и/или шестиугольники, а две группы из нескольких смежных пяти- и шестиугольников, которые мы называем „полюсами“. Подчеркнем, что мы не „угадывали“ атомные конфигурации таких графинфуллеренов, а обнаружили их в процессе проведения компьютерного эксперимента по исследованию эволюции исходного фуллерена C_{46} при его нагревании. Хотя с термодинамической точки зрения эти кластеры и менее устойчивы, чем идеальный фуллерен C_{46} , они отвечают довольно глубоким ($\sim 1 \text{ eV}$) локальным минимумам энергии как функции координат атомов, т.е. в принципе могут быть синтезированы и зарегистрированы.

Интересно, что метастабильный изомер подобного типа мы наблюдали ранее при моделировании термической эволюции фуллерена C_{20} : в нем роль „полюсов“ играют параллельные пятиугольники, связанные между собой пятью двухатомными карбиновыми цепочками [21]. Отметим, что при моделировании распада фуллеренов C_{60} и C_{36} изомеры с цепочечными элементами обнаружены не были [22,23]. По-видимому, тенденция формирования таких изомеров каким-то образом зависит от числа атомов в исходном фуллерене и/или от его симметрии. В дальнейшем было бы интересно изучить возможность формирования карбинофуллеренов с более длинными цепочками, а также рассмотреть двумерные карбинографеновые наноструктуры.

Авторы признательны М.М. Маслову за помощь в работе и обсуждение результатов. Один из авторов (Л.А.О.) благодарен сотрудникам Центра „ЛеДа“ за гостеприимство и моральную поддержку.

Список литературы

- [1] В.И. Касаточкин, А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев, Н.М. Попов, В.В. Коршак. ДАН СССР **177**, 358 (1967).
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. Nature **318**, 162 (1985).
- [3] S. Iijima. Nature **354**, 56 (1991).
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Science **306**, 666 (2004).

- [5] Z. Zhao, B. Xu, X.-F. Zhou, L.-M. Wang, B. Wen, J. He, Z. Liu, H.-T. Wang, Y. Tian. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 215502 (2011).
- [6] R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz. *J. Chem. Phys.* **87**, 6687 (1987).
- [7] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao. *Phys. Rev. B* **58**, 11 009 (1998).
- [8] G. Luo, X. Qian, H. Liu, R. Qin, J. Zhou, L. Li, Z. Gao, E. Wang, W.-N. Mei, J. Lu, Y. Li, S. Nagase. *Phys. Rev. B* **84**, 075 439 (2011).
- [9] R.H. Baughman, D.S. Galvao, C. Cui, Y. Wang, D. Tomanek. *Chem. Phys. Lett.* **204**, 8 (1993).
- [10] Е.А. Беленков, И.В. Шахова. *ФТТ* **53**, 2265 (2011).
- [11] J. An, L.-H. Gan, X. Fan, F. Pan. *Chem. Phys. Lett.* **511**, 351 (2011).
- [12] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **54**, 1417 (2012).
- [13] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТТ* **50**, 1146 (2008).
- [14] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **53**, 2403 (2011).
- [15] J. Jellinek, A. Goldberg. *J. Chem. Phys.* **113**, 2570 (2000).
- [16] М.М. Maslov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A* **373**, 1653 (2009).
- [17] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма в ЖЭТФ* **90**, 505 (2009).
- [18] М.М. Маслов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **51**, 609 (2009).
- [19] V.F. Elesin, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Low-Dim. Struct.* *11/12*, 91 (2000).
- [20] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **48**, 2104 (2006).
- [21] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **47**, 751 (2005).
- [22] Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 73 (2006).
- [23] А.И. Подливаев, К.П. Катин, Д.А. Лобанов, Л.А. Опенов. *ФТТ* **53**, 199 (2011).