Письма в ЖЭТФ, том 87, вып. 7, с. 447 – 452 © 2008 г. 10 апреля

Структура и устойчивость двумерных систем из фуллеренов C_{20}

И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов[1)]

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

Поступила в редакцию 6 февраля 2008 г.

После переработки 6 марта 2008 г.

Двумерные системы из фуллеренов C_{20}, соединенных друг с другом прочными ковалентными связями, исследованы путем численного моделирования. Обнаружено несколько изомеров, различающихся типом межкластерных связей. Методом молекулярной динамики непосредственно рассчитаны времена жизни τ комплексов $(C_{20})_{M\times M}$ с $M = 2$ и 3 при $T = (1800-3300)$ К. Показано, что утрата ими своей периодической кластерной структуры происходит, как правило, из-за слияния двух или нескольких соседних фуллеренов C_{20}. Путем анализа зависимости $\tau(T)$ определена энергия активации этого процесса, $E_a \approx 2.5$ эВ, что согласуется с расчетами высот потенциальных барьеров, препятствующих слиянию. При высоких температурах $T > 2400$ К возможен также распад фуллеренов C_{20}, входящих в состав комплекса.

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

С момента открытия в 2000 г. [1] наименьший возможный фуллерен C_{20} привлекает к себе значительный интерес. Большое внимание уделяется изучению возможности существования макроскопических кристаллических форм на основе фуллеренов C_{20}, по аналогии с фуллеритом C_{60} [2, 3]. Согласно теоретическим работам [4 – 7], кластеры C_{20} в кристаллах связаны друг с другом прочными ковалентными связями, что принципиально отличает фуллерит C_{20} от фуллерита C_{60}, в котором связь между кластерами C_{60} осуществляется за счет слабого ван-дер-ваальсовского притяжения. Интерес к фуллериту C_{20} обусловлен, в том числе, перспективой достижения в нем более высоких температур сверхпроводящего перехода, чем в фуллерите C_{60} (предсказывается значительное усиление электрон-фононного взаимодействия по мере уменьшения размеров фуллеренов от C_{60} к C_{36}, C_{28} и C_{20} [8]) .

Имеются экспериментальные свидетельства существования комплексов $(C_{20})_N^+$ с $N = 3 \div 13$ [9] (представляющих собой, по- видимому, цепочки из фуллеренов C_{20} [10, 11]), а также объемных фаз [12, 13], в которых фуллерены C_{20} формируют кристаллическую решетку, подобно атомам в обычных твердых телах. Структура этих фаз пока остается под вопросом (данные просвечивающей электронной микроскопии [12] и электронной дифракции [13] не согласуются друг с другом, что указывает на различие фаз, наблюдавшихся в работах [12] и [13]). Теоретические исследования в рамках функционала плотности (DFT) показали [4, 5, 7], что она может быть как простой кубической, так и объемноцентрированной (кубической, тетрагональной или орторомбической). Для одного и того же типа решетки межкластерные связи могут иметь различный вид [7], что приводит к огромному разнообразию атомных конфигураций – кандидатов в фуллерит C_{20}. Все эти конфигурации различаются величиной энергии связи фуллеренов C_{20} в кристалле $\Delta E = E(C_{20}) - E[(C_{20})_N]/N$, где N – число фуллеренов ($N \gg 1$ в макроскопической системе). Конфигурация с максимальной величиной ΔE является энергетически наиболее выгодной (она имеет минимальную полную энергию), а остальные – метастабильными по отношению к ней. Кроме того, в работе [13] показано, что кристалл из фуллеренов C_{20} может иметь и гранецентрированную кубическую решетку, в которой фуллерены C_{20} связаны друг с другом посредством дополнительных атомов углерода, так что элементарная ячейка состоит из 22 атомов. По-видимому, существуют и другие трехмерные периодические конфигурации, получающиеся путем различных комбинаций фуллеренов C_{20} (высокая химическая активность фуллеренов C_{20} может приводить и к образованию из них аморфных структур).

Здесь необходимо отметить, что даже в простейших системах $(C_{20})_N$ – квазиодномерных цепочках – число различных типов межкластерных связей довольно велико [7, 10, 11]. При этом величина ΔE максимальна в цепочках со связями *open*-[2+2] и несколько меньше в цепочках со “сдвинутыми” (*twisted*, по терминологии авторов [7]) связями. Прежде чем приступать к поиску трехмерной структуры $(C_{20})_N$ с максимальной величиной ΔE, пред-

[1)]e-mail: LAOpenov@mephi.ru

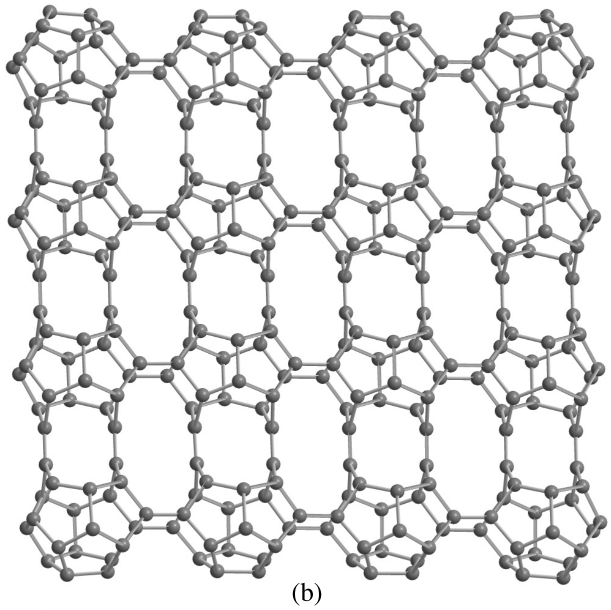
ставляется разумным подробно изучить двумерные комплексы из фуллеренов C_{20}. Несмотря на имеющиеся в литературе (но пока неподтвержденные) данные о синтезе кластерных пленок из фуллеренов C_n с $n = 20-32$ [14], теоретически этот вопрос исследован пока очень мало [15].

Так как в фуллерите C_{20} сильное взаимодействие между кластерами может привести к переходу в другую атомную конфигурацию (даже не кристаллическую, а аморфную), то наряду с энергетической выгодностью той или иной структуры важным аспектом является ее устойчивость. Ранее мы показали [16], что при высокой температуре потеря изолированным фуллереном C_{20} своей сфероидальной формы происходит не путем его перехода в равновесный изомер "чаша" с минимальной полной энергией, а путем распада в различные энергетически невыгодные конфигурации. Утрата квазиодномерными комплексами $(C_{20})_N$ своей цепочечно-кластерной структуры может происходить уже как из-за распада одного из фуллеренов C_{20}, так и из-за слияния двух соседних фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} (возможен также отрыв одного из фуллеренов от цепочки) [10, 11]. При этом высота U наименьшего потенциального барьера, ограничивающего соответствующую метастабильную конфигурацию, уменьшается от ≈ 5 эВ в фуллерене C_{20} [16] до ≈ 2.5 эВ в димере $(C_{20})_2$ [17] и далее – до ≈ 2 эВ в цепочках $(C_{20})_N$ с $N \gg 1$, где основным каналом потери устойчивости является слияние фуллеренов [10, 11]. В двумерных системах можно ожидать как стабилизации метастабильного состояния за счет увеличения числа ближайших соседей у каждого фуллерена, так и появления новых механизмов потери устойчивости.

Целью настоящей работы является исследование структурных и энергетических характеристик двумерных комплексов из фуллеренов C_{20}, а также анализ их устойчивости. Для расчета использован метод сильной связи [18], который учитывает вклад всех валентных электронов (по четыре на каждый атом) в полную потенциальную энергию E. Этот метод не требует таких вычислительных ресурсов, как *ab initio* подходы, позволяя исследовать системы, состоящие из нескольких сотен и более атомов. Для кластеров C_{60} и C_{20} он дает значения межатомных расстояний, энергий связи, щели HOMO-LUMO и других характеристик, которые в большинстве своем очень хорошо согласуются с экспериментальными данными и расчетами из первых принципов [16, 17, 19–21], а для цепочек $(C_{20})_N$ приводит к такой же последовательности в расположении изомеров с различными межкластерными связями по величине ΔE [10, 11], как и более строгие расчеты на основе DFT [7].

Мы исследовали квазидвумерные комплексы $(C_{20})_{M\times M}$ с $M = 2-5$ и различными типами межкластерных связей, используя свободные граничные условия. По аналогии с цепочками $(C_{20})_N$ [10, 11] можно было бы ожидать, что энергия связи ΔE максимальна, когда фуллерены C_{20} соединены между собой *open*-[2+2] связями как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях (конфигурация A, рис.1a). Но оказалось, что величина ΔE сущест-

(a)



(b)

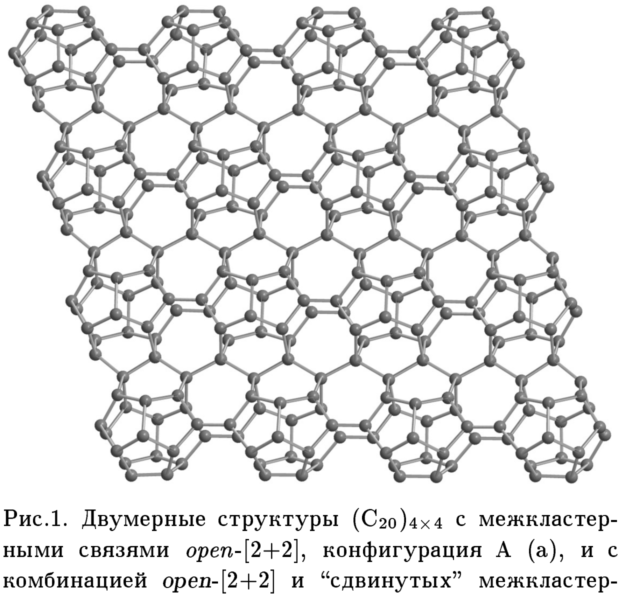


Рис.1. Двумерные структуры $(C_{20})_{4\times4}$ с межкластерными связями *open*-[2+2], конфигурация A (a), и с комбинацией *open*-[2+2] и "сдвинутых" межкластерных связей, конфигурация B (b). Энергия связи фуллеренов ΔE = 6.11эВ/C_{20} (a) и ΔE = 7.08эВ/C_{20} (b)

венно (на ~ 1 эВ/C_{20}) больше, если вдоль одного из направлений межкластерные связи являются "сдвинутыми" (конфигурация B, рис.1b). Конфигурация B получается из конфигурации A путем смещения горизонтальных цепочек относительно друг друга таким образом, что межкластерные связи в вертикальном направлении (то есть связи между фуллеренами разных цепочек) становятся "сдвинутыми". Такую конфигурацию можно представить себе и как построенную из вертикальных цепочек со "сдвинутыми" связями, соединенных между собой *open*-[2+2] связями. Различие между энергиями связи ΔE фуллеренов в комплексах $(C_{20})_{M\times M}$ с конфигурациями A и B увеличивается с ростом размеров системы (то есть с ростом M). Экстраполяция данных, полученных при $M = 2-5$, к $M \to \infty$ дает $\Delta E = 8.00$ эВ/C_{20} и 9.54 эВ/C_{20} для конфигураций A и B, соответственно, см. рис.2. Мы также рассчитали ΔE для

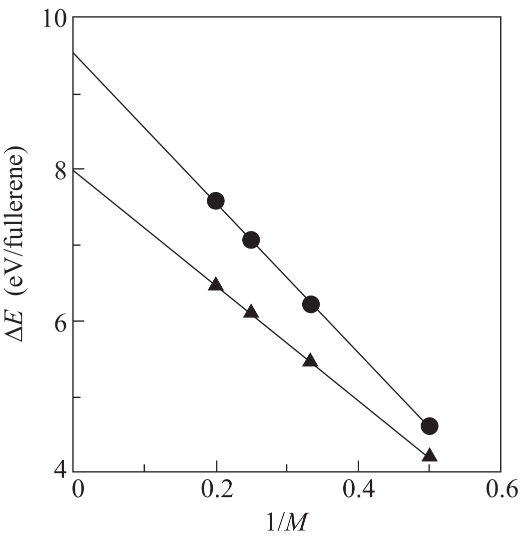


Рис.2. Зависимости энергий связи ΔE фуллеренов C_{20} в двумерных структурах $(C_{20})_{M\times M}$ с различным типом межкластерных связей от $1/M$. Треугольники – конфигурация A, кружки – конфигурация B. Сплошные линии – аппроксимации методом наименьших квадратов

конфигурации B с периодическими граничными условиями. При экстраполяции к $M \to \infty$ величина $\Delta E = (9.45\div 9.81)$ эВ/C_{20} практически не отличается от таковой для свободных граничных условий (сравнительно большая погрешность здесь обусловлена немонотонной "пилообразной" зависимостью ΔE от M и небольшим количеством точек, по которым проводилась экстраполяция).

Для исследования термической устойчивости комплексов $(C_{20})_{M\times M}$ мы использовали метод молекулярной динамики. В качестве исходной выбиралась конфигурация B с комбинацией *open*-[2+2] и "сдвинутых" межкластерных связей, см. рис.1b. В начальный момент времени всем атомам сообщались случайные скорости и смещения так, чтобы суммарный импульс и суммарный момент импульса были равны нулю. Классические уравнения движения Ньютона решались численно с шагом по времени $t_0 = 2.72\cdot 10^{-16}$ с. Полная энергия системы (сумма потенциальной и кинетической энергий) оставалась неизменной в процессе моделирования, что отвечает микроканоническому ансамблю, а ее динамическая температура T, являющаяся мерой энергии относительного движения атомов, вычислялась по формуле [22, 23] $\langle E_{\mathrm{kin}}\rangle = \frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T\,(3m-6)$, где $\langle E_{\mathrm{kin}}\rangle$ – усредненная по времени кинетическая энергия всей системы, $m = 20M^2$ – число атомов в ней, k_{B} – постоянная Больцмана. Так как время жизни комплексов $(C_{20})_{M\times M}$ до момента утраты ими своей периодической кластерной структуры экспоненциально возрастает при понижении T, а время, необходимое для проведения численных расчетов при данной величине T, пропорционально M^6, мы ограничились моделированием систем с $M = 2$ и 3 при $T = (1800-3300)$ К.

Несколько раз мы наблюдали переходы из конфигурации B в конфигурацию A и обратно, что обусловлено близостью энергий этих конфигураций (см. рис.2) и, по-видимому, сравнительно небольшой величиной разделяющего их потенциального барьера (на основании результатов, полученных для цепочек $(C_{20})_N$ [10], можно ожидать, что его высота составляет около 1 эВ). Такие переходы, однако, происходят хотя и быстро (за времена 0.1–1 пс, что отвечает ~ 1000 шагам молекулярной динамики), но достаточно редко и не приводят ни к потере фуллеренами C_{20} своей сфероидальной формы, ни к нарушению периодичности в их расположении.

Как и при моделировании цепочек $(C_{20})_N$ [11], мы обнаружили два принципиально различных канала потери устойчивости комплексами $(C_{20})_{M\times M}$: распад одного из фуллеренов C_{20} и слияние двух соседних фуллеренов C_{20} в кластер C_{40}. При распаде энергия связи ΔE уменьшается на $(0.5-1)$ эВ, а при слиянии – увеличивается на примерно такую же величину, то есть система переходит в энергетически менее выгодную или, напротив, более выгодную конфигурацию, соответственно. В обоих случаях за первым актом распада/слияния следуют очень быстрые (за времена ~ 1 пс) процессы распада и/или слияния остальных фуллеренов комплекса, см. рис.3. В частности, иногда бывает трудно отличить, происходит

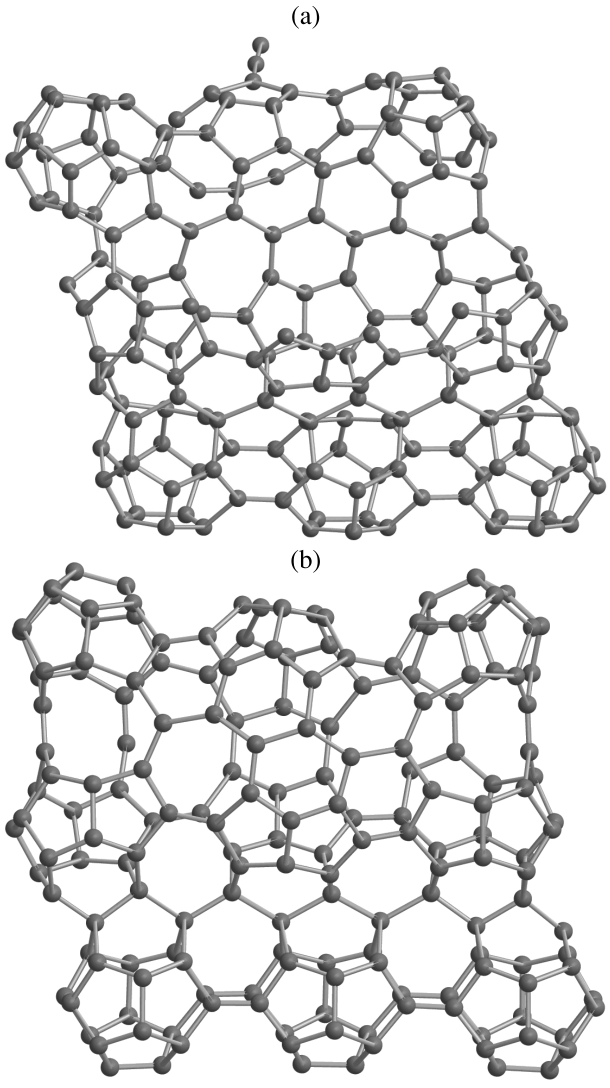


Рис.3. Конфигурации $(C_{20})_{3\times3}$, образующиеся после распада одного из фуллеренов C_{20} (a) и слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} (b). Начальная температура $T = 2500$ K (a) и 2220 K (b). Время жизни до распада и до слияния $\tau = 2.7$ пс (a) и 59.6 пс (b). Энергия связи (после релаксации) $\Delta E = 5.93$ эВ/C_{20} (a) и 7.01 эВ/C_{20} (b)

ли последовательное слияние двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40}, а затем его слияние с еще одним фуллереном C_{20} в кластер C_{60}, или же сразу три фуллерена C_{20} сливаются в кластер C_{60}. По этой же причине не всегда удается четко определить, какое событие – распад или слияние – произошло первым, инициируя нарушение целостности всей системы. Тем не менее, прослеживается корреляция между температурой комплекса $(C_{20})_{M\times M}$ и механизмом потери им своей устойчивости: при $1800 < T < 2400$ K утрата периодической кластерной структуры происходит только из-за слияния фуллеренов C_{20}, а при $T > 2400$ K – как из-за слияния, так и из-за распада, хотя акты распада случаются гораздо реже, см. рис.4. Примерно такая же картина имеет место в це-

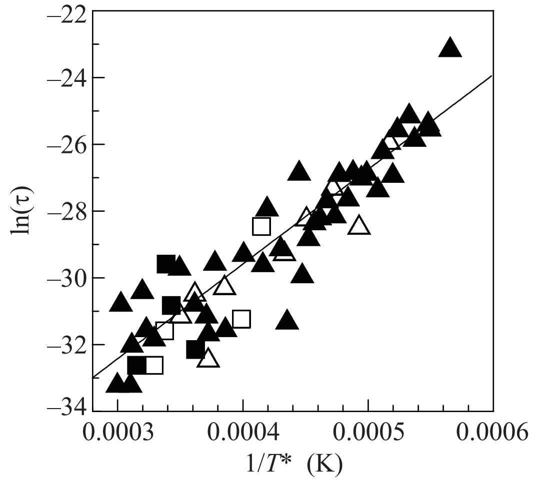


Рис.4. Зависимости логарифма времени жизни (в секундах) комплексов $(C_{20})_{M\times M}$ до момента распада одного из фуллеренов C_{20} (квадраты) или слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} (треугольники) от обратной начальной температуры T^* с учетом поправок на ограниченные размеры теплового резервуара, см. текст. Закрашенные символы – для $M = 2$, светлые символы – для $M = 3$. Сплошная линия – линейная аппроксимация для процессов слияния при $M = 2$

почках $(C_{20})_N$ [11], однако, в отличие от цепочек, мы ни разу не наблюдали отделения одного фуллерена C_{20} от комплекса $(C_{20})_{M\times M}$, что обусловлено ковалентной связью каждого фуллерена C_{20} не менее чем с двумя другими фуллеренами.

Для определения энергии активации E_a процесса слияния фуллеренов C_{20} в комплексе $(C_{20})_{2\times2}$ мы провели анализ температурной зависимости времени жизни, используя формулу Аррениуса для микроканонического ансамбля с поправкой на конечные размеры теплового резервуара (finite-heat-bath correction) [24, 25]. При этом полагалось, что $\tau^{-1}(T) = A\exp(-E_a/k_{\rm B}T^*)$, где $T^* = T - E_a/2C$ (микроканоническую теплоемкость мы считали равной $C = (3m-6)\,k_{\rm B}$, где $m = 20M^2$; ниже мы увидим, что $E_a/2C \approx 100\,{\rm K} << T$ при $T \approx 2000$ K). Как видно из рис.4, в первом приближении расчетная зависимость $\ln(\tau)$ от $1/T^*$ аппроксимируется прямой линией (достаточно большой разброс данных численного эксперимента не позволяет надежно определить температурную зависимость параметра A). По углу наклона этой прямой и точке ее пересечения с осью ординат мы нашли энергию активации $E_a = (2.45 \pm 0.2)$ эВ и частотный фактор $A = (6 \pm 1) \cdot 10^{17}\,\text{с}^{-1}$. Величина E_a в пределах погрешности совпадает с $E_a = (2.7 \pm 0.3)$ эВ для слияния фуллеренов C_{20} в димере $(C_{20})_2$ [21]. Следует иметь в виду, что она представляет собой, вообще говоря, усредненное по разным каналам слияния значение. Действительно, анализ потенциальной энергии комплекса $(C_{20})_{2\times2}$ как функции координат составляющих его атомов показал, что существует много различных путей перехода из конфигурации B в конфигурации со слившимися фуллеренами, и высоты U встречающихся на этих путях потенциальных барьеров лежат в довольно широком диапазоне $U = (2.4–3.0)$ эВ (не исключено, что существуют барьеры и с еще меньшей величиной U, которые мы не нашли из-за сложной формы потенциального рельефа).

Чтобы набрать статистику, достаточную для определения E_a в комплексе $(C_{20})_{3\times3}$, требуются очень большие затраты компьютерного времени. Тем не менее, из сравнения значений τ, полученных при некоторых температурах в диапазоне $T = (2000 - 3000)$ К, с зависимостью $\tau(T)$ для слияния фуллеренов C_{20} в комплексе $(C_{20})_{2\times2}$, см. рис.4, видно, что при увеличении размеров системы ее устойчивость практически не изменяется: $E_a \approx 2.5$ эВ как при $M = 2$, так и при $M = 3$. Что касается процессов распада, то полное отсутствие таковых при $T < 2400$ К свидетельствует о сравнительно большой величине их энергии активации (по-видимому, $E_a = (3.5 - 4)$ эВ, как и для димера $(C_{20})_2$ [21]).

Резюмируя представленные результаты, можно утверждать, что основным каналом утраты двумерными системами $(C_{20})_{M\times M}$ своей периодической кластерной структуры является слияние составляющих их фуллеренов C_{20}. Средняя энергия активации таких процессов составляет около 2.5 эВ, что позволяет говорить о макроскопически большом времени жизни этих систем при комнатной температуре. Поскольку двумерные комплексы из фуллеренов C_{20} не менее устойчивы, чем одномерные [11], то можно ожидать, что и трехмерные системы на основе кластеров C_{20} также характеризуются достаточно высокой устойчивостью.

В заключение отметим, что плотность одночастичных электронных состояний на уровне Ферми $g(\varepsilon = 0)$ в двумерных комплексах $(C_{20})_{M\times M}$ конечна (рис.5) и при $M = 3 - 5$ слабо зависит от M. Поэтому можно ожидать, что пленки из фуллеренов C_{20}, если они будут синтезированы, окажутся проводящими. Для изготовления таких пленок можно попы-

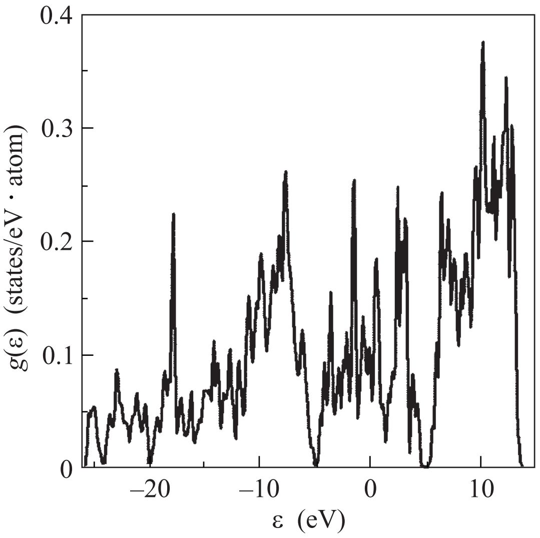


Рис.5. Плотность одночастичных электронных состояний для комплекса $(C_{20})_{4\times4}$ с комбинацией *open*-[2+2] и “сдвинутых” связей, см. рис.1b. Энергия ω отсчитывается от уровня Ферми

таться модифицировать методику осаждения низкоэнергетического пучка нейтральных кластеров [14]. При этом очень важно выбрать надлежащий материал для подложки (монослои C_{60}, например, недавно были выращены на подложках из Au [26]). Представляет также интерес выполнение численного моделированния процесса слияния изначально изолированных фуллеренов C_{20} в двумерные комплексы.

1. H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger et al., Nature **407**, 60 (2000).
2. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. OBrien et al., Nature **318**, 162 (1985).
3. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, УФН **165**, 977 (1995).
4. Y. Miyamoto and M. Saito, Phys. Rev. B **63**, 161401 (2001).
5. S. Okada, Y. Miyamoto, and M. Saito, Phys. Rev. B **64**, 245405 (2001).
6. I. Spagnolatti, M. Bernasconi, and G. Benedek, Europhys. Lett. **59**, 572 (2002).
7. Z. Chen, T. Heine, H. Jiao et al., Chem. Eur. J. **10**, 963 (2004).
8. M. Cote, J. Grossman, M. Cohen, and S. Louie, Phys. Rev. B **58**, 664 (1998).
9. R. Ehlich, P. Landenberger, and H. Prinzbach, J. Chem. Phys. **115**, 5830 (2001).

10. Л. А.Опенов, И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **85**, 418 (2007).
11. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, ФТТ **50**, 954 (2008).
12. Z. Wang, X. Ke, Z. Zhu et al., Phys. Lett. A **280**, 351 (2001).
13. Z. Iqbal, Y. Zhang, H. Grebel et al., Eur. Phys. J. B **31**, 509 (2003).
14. V. Paillard, P. Melinon, V. Dupuis et al., Phys. Rev. B **49**, 11433 (1994).
15. A. J. Du, Z. Y. Pan, Y. K. Ho et al., Phys. Rev. B **66**, 035405 (2002).
16. И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, ФТТ **47**, 751 (2005).
17. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, ФТТ **48**, 2104 (2006).
18. C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 6047 (1992).
19. А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, Письма в ЖЭТФ **81**, 656 (2005).
20. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **84**, 73 (2006).
21. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **84**, 217 (2006).
22. C. Xu and G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. **72**, 669 (1994).
23. J. Jellinek and A. Goldberg, J. Chem. Phys. **113**, 2570 (2000).
24. C. E. Klots, Z. Phys. D **20**, 105 (1991).
25. J. V. Andersen, E. Bonderup, and K. Hansen, J. Chem. Phys. **114**, 6518 (2001).
26. Y. Wang, R. Yamachika, A. Wachowiak et al., Nature Mater. **7**, 194 (2008).