

На правах рукописи

Давыдов Игорь Вячеславович

**Структура и устойчивость фуллерена C_{20} и
кластерного вещества на его основе**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Автор



Москва – 2010

Работа выполнена в *Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»*.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент

Опенев Леонид Артурович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН

Мелихов Игорь Витальевич

кандидат физико-математических наук,
доцент

Станкевич Иван Вячеславович

Ведущая организация: *Институт физики твердого тела РАН*

Защита состоится 24 ноября 2010 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.130.06 НИЯУ МИФИ, по адресу: 115409, Москва, *Каширское ш., 31*

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *НИЯУ МИФИ*.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2010 г.

Отзывы и замечания по автореферату в одном экземпляре, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

доктор физико-математических наук, профессор



В.П. Яковлев

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Исследование наноразмерных материалов является одним из самых востребованных и быстроразвивающихся направлений современной науки. Особые строение и свойства этих материалов представляют значительный научный интерес, поскольку являются промежуточным звеном между свойствами изолированных атомов и твердого тела. Теоретические исследования и моделирование играют ключевую роль в понимании свойств углеродных наноструктур. Многие свойства были сначала предсказаны теоретически, а потом обнаружены экспериментально.

Фуллерены, а также их производные, являются перспективными нанообъектами для создания новых материалов с различными свойствами: полупроводников, сегнетоэлектриков, сверхпроводников. Кроме того, существует множество других областей для применения фуллеренов – оптоэлектроника, химия, фармакология и другие.

Фуллерен C_{20} был синтезирован в газовой фазе в 2000 году и сразу привлек к себе значительный интерес. Ранее считалось, что из-за сильного «искривления» и, следовательно, больших механических напряжений, структура фуллерена C_{20} не может быть устойчивой. За последние 10 лет было проведено довольно много как экспериментальных, так и теоретических исследований направленных на определение структуры и сравнительной устойчивости изомеров C_{20} . Экспериментальное исследование в основном осложнено очень высокой реакционной способностью кластеров C_{20} . При этом теоретические *ab initio* расчеты приводили к различному порядку расположения изомеров по энергии в зависимости от использованного метода. Последние расчеты, использующие наиболее современные вычислительные алгоритмы говорят о том, что фуллерен C_{20} является метастабильным. Та-

ким образом, возникает вопрос: почему в условиях реального эксперимента фуллерен C_{20} сохраняет свою «энергетически невыгодную» структуру и не переходит в конфигурацию с более низкой энергией?

Большое внимание также уделяется изучению возможности существования макроскопических кристаллических форм на основе фуллеренов C_{20} , по аналогии с фуллеритом и полимерными фазами на основе фуллерена C_{60} . Согласно теоретическим работам, кластеры C_{20} в кристаллах связаны друг с другом прочными ковалентными связями, что принципиально отличает конденсированную фазу фуллерена C_{20} от фуллерита C_{60} , в котором связь между кластерами C_{60} осуществляется за счет слабого ван-дер-ваальсовского притяжения. Интерес к твердой фазе на основе фуллерена C_{20} обусловлен, в том числе, перспективой достижения в нем более высоких температур сверхпроводящего перехода, чем в фуллерите C_{60} , допированном щелочными металлами (предсказывается значительное усиление электрон-фононного взаимодействия по мере уменьшения размеров фуллеренов от C_{60} к C_{36} , C_{28} и C_{20}).

Имеются экспериментальные свидетельства существования комплексов $(C_{20})_N^+$ с $N = 3 \div 13$ (представляющих собой, по-видимому, цепочки из фуллеренов C_{20}), а также объемных фаз, в которых фуллерены C_{20} формируют кристаллическую решетку, подобно атомам в обычных твердых телах. Структура этих фаз пока остается под вопросом.

Планирование экспериментов по синтезу и исследованию углеродных наноматериалов требует развития адекватных микроскопических моделей. Основу таких моделей составляют сведения о кристаллической, электронной структуре и природе межатомных взаимодействий в данных материалах, получаемые с помощью вычислительных методов.

Цель диссертационной работы

Целью данной диссертационной работы является компьютерное моделирование структуры и устойчивости фуллерена C_{20} и кристаллических структур на его основе.

Научная новизна

Основные новые результаты, полученные в диссертации состоят в следующем:

- На основе метода сильной связи разработан метод молекулярной динамики, позволяющий моделировать временную эволюцию наноуглеродных структур при конечной температуре.
- Путем компьютерного моделирования детально исследованы энергетические и структурные характеристики фуллерена C_{20} , кластерной молекулы $(C_{20})_2$, а также одномерных, двумерных и трехмерных комплексов на основе фуллерена C_{20} и их различных изомеров.
- Рассчитана температурная зависимость времени жизни фуллерена C_{20} до момента его распада. Дано объяснение экспериментально наблюдаемой аномально высокой термической устойчивости фуллерена C_{20} .
- Рассчитаны температурные зависимости времени жизни кластерной молекулы $(C_{20})_2$, а также одномерных и двумерных полимеров на основе фуллерена C_{20} до момента утраты ими своей кластерной структуры. Определены различные каналы потери устойчивости, включая распад кластеров C_{20} , их слияние друг с другом, а также отделение одного фуллерена C_{20} от комплекса. Показано, что хотя устойчивость и по-

нижается с ростом размеров комплекса, но, тем не менее, остается достаточно высокой.

- Предложены различные типы структуры трехмерного кристалла на основе фуллерена C_{20} , существенно отличающиеся по своим характеристикам от обсуждавшихся в литературе.

Практическая значимость

- Полученные в диссертации результаты расчета структурных характеристик одномерных, двумерных и трехмерных комплексов на основе фуллеренов C_{20} могут быть использованы для интерпретации экспериментальных исследований и при планировании новых экспериментов.
- Разработанные в диссертации методики расчетов могут быть использованы при численном моделировании структуры и устойчивости самых различных наноуглеродных систем, в том числе и методами молекулярной динамики; при этом нет необходимости накладывать какие-либо начальные условия на тип симметрии кристалла.

Результаты и положения, выносимые на защиту

1. Методика моделирования структуры и устойчивости наноуглеродных систем на основе методов сильной связи и молекулярной динамики при конечной температуре.
2. Объяснение экспериментально наблюдаемой аномальной высокой термической устойчивости фуллерена C_{20} .
3. Результаты моделирования структуры различных изомеров одномерных и двумерных кристаллических структур состоящих из фуллеренов C_{20} .

4. Результаты расчета температурных зависимостей времени жизни фуллерена C_{20} до момента его распада, а также времени жизни кластерной молекулы $(C_{20})_2$, одномерных и двумерных комплексов на основе фуллерена C_{20} до момента утраты ими своей кластерной структуры.
5. Вывод о том, что времена жизни одномерных и двумерных комплексов на основе фуллерена C_{20} в метастабильных состояниях макроскопически велики.
6. Результаты моделирования структуры трехмерного кристалла на основе фуллеренов C_{20} .

Апробация работы

Изложенные в диссертации результаты докладывались на: 8-ой Международной конференции «Фуллерены и атомные кластеры» (IWFAC'2007, 2-6 июля 2007 г., Санкт-Петербург); Конференции по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению (26-30 ноября 2007 г., РНЦ "КИ", Москва); Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» в 2008, 2009 годах; Научных сессиях МИФИ в 2003, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009 годах.

Личный вклад автора

Вклад автора заключался в разработке компьютерных программ, проведении численного моделирования, обработке, обсуждении и интерпретации результатов, формулировке выводов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения и обзора литературы, шести глав и заключения. Общий объем — 151 страница, включая 49 рисунков, 15 таблиц и список цитируемой литературы из 154 наименований.

Содержание работы

Во введении дана краткая характеристика работы и обзор литературы по основным физическим свойствам фуллеренов и теоретическим моделям их исследования, сформулированы основные цели и задачи работы. Обоснована актуальность работы, определено ее место в общей проблематике изучения углеродных наноструктур.

В первой главе обоснован выбор метода сильной связи, на его основе развита методика, позволяющая рассчитывать основные характеристики фуллеренов, а также проводить моделирование методом молекулярной динамики. Представлены результаты тестовых расчетов, проведенных с использованием развитых методов на примере наиболее изученного фуллерена C_{60} .

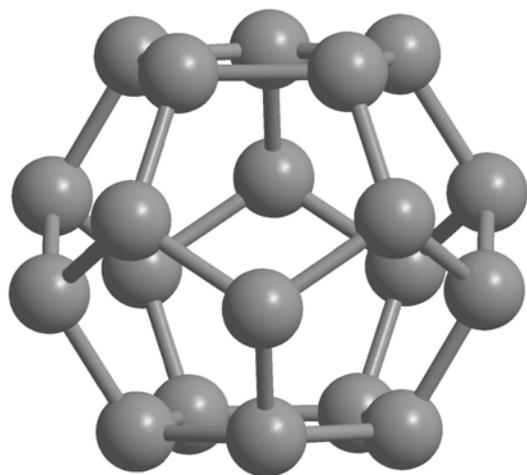
Выбор теоретического подхода для исследования углеродных кластеров не является однозначным и во многом зависит от поставленных целей. Мы предполагали не только рассмотреть различные статические конфигурации из фуллеренов, но и проследить за термической эволюцией этих систем. Поэтому выбор метода молекулярной динамики имеет для нас принципиальное значение. В основе любой схемы молекулярной динамики стоит задача выбора способа описания, а точнее аппроксимации, межатомных взаимодействий, поскольку атомы углерода в таких системах могут образовывать различные sp^3 , sp^2 и sp типы ковалентных связей. Большое

количество теоретических исследований посвящено изучению уникальных свойств углеродных материалов, в том числе их электронной структуры и образованию межатомных связей. В большинстве современных исследований используются первопринципные (*ab initio*) методы. Однако понимание процессов образования и устойчивости кластерных структур из фуллеренов углерода при помощи компьютерного моделирования требует рассмотрения достаточно больших и сложных систем из сотен и даже тысяч атомов в течение длительных промежутков времени в диапазоне от нано до микро секунд. Таким образом проводить исследования с помощью первопринципных методов молекулярной динамики при таких размерах системы и временных масштабах на данном этапе развития вычислительной техники не представляется возможным. С другой стороны использование простых классических потенциалов также является проблематичным, поскольку такие потенциалы не учитывают квантово-механическую природу различных типов ковалентной связи и поэтому часто приводят к ошибочным результатам.

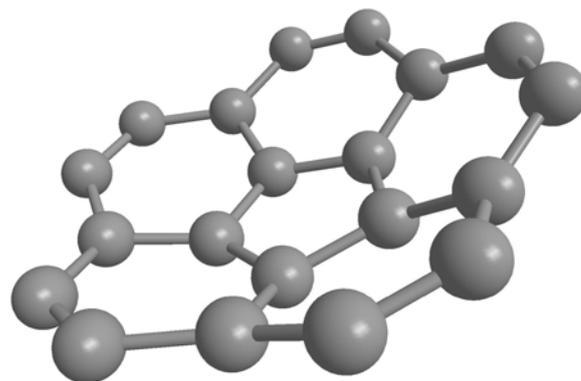
Именно выбор потенциала сильной связи позволил нам осуществить задуманное — произвести необходимые вычисления в течение приемлемых временных рамок и получить информацию о структуре и устойчивости систем сравнительно большого размера.

Во второй главе представлены результаты расчетов структурных и энергетических характеристик, а также исследована термическая устойчивость уединенного фуллерена C_{20} .

Мы рассчитали структурные и энергетические характеристики четырех изомеров кластера C_{20} (цепочка, кольцо, клетка и чаша см. рис. 1). Для каждого изомера была определена энергия связи атомов в кластере E_b ,



(а) «Клетка» (фуллерен)



(б) «Чаша»

Рис. 1. Изомеры кластера C_{20} .

которая вычислялась по формуле:

$$E_b = E(C_1) - [E(C_{20})] / 20, \quad (1)$$

где $E(C_{20})$ — энергия кластера C_{20} , а $E(C_1)$ — энергия одиночного атома углерода. Конфигурация с максимальной величиной E_b является устойчивой (равновесной), так как ее полная энергия минимальна. Конфигурации с меньшей величиной E_b — метастабильные; они соответствуют локальным минимумам полной энергии в пространстве координат атомов.

Полученные нами результаты (см. табл. 1) свидетельствуют о метастабильности «клетки» C_{20} , что согласуется с последними расчетами методом Монте-Карло, а также наиболее современными расчетами СС (метод связанных кластеров), МР4 (теория возмущений четвертого порядка Моллера-Плессета) и DFT (теория функционала плотности). Точные экспериментальные данные для структуры и энергии кластеров C_{20} нам не известны.

Также было выполнено моделирование «жизни» фуллерена C_{20} при различных начальных температурах $T_{ini} = (2000 \div 4000)$ К атомной подсистемы

Таблица 1. Относительные энергии связи E_b (эВ/атом) некоторых изомеров кластера C_{20} , рассчитанные различными методами. Жирным выделен изомер, обладающей наибольшей энергией связи, за ноль принята энергия связи атомов в чаше. HF (метод Хартри-Фока); LDA (метод функционала плотности в приближении локальной плотности); Ter (эмпирический метод Терзофа-Бреннера); CC (метод связанных кластеров); MP4 (теория возмущений четвертого порядка Моллера-Плессета); ТВ (настоящая работа).

Изомер C_{20}	Относительные энергии связи E_b (эВ/атом)					
	HF	LDA	Ter	CC	MP4	ТВ
Чаша	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Клетка	-0.14	0.08	0.27	-0.01	-0.05	-0.06
Кольцо	0.08	-0.10	-0.07	-0.12	–	-0.19

методом молекулярной динамики. При этом, разные значения T_{ini} соответствуют разным наборам начальных скоростей атомов кластера V_{i0} , которые каждый раз выбирались случайным образом (но так, чтобы выполнялось условие $\sum V_{i0} = 0$). Таким образом мы непосредственно определили время жизни кластера τ как функцию температуры T_{ini} , что позволило нам определить величину энергии активации перехода фуллерена C_{20} в другое состояние. Вероятность перехода кластера в другое состояние в единицу времени определяется статистической формулой Аррениуса для скорости процесса (или реакции):

$$1/\tau = k(T) = A \exp(-E_a/k_B T), \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура, A — частотный фактор с размерностью s^{-1} , E_a — энергия активации процесса перехода.

Следует подчеркнуть, что «физическое время», в течение которого мы моделировали динамику фуллерена C_{20} , превышало 1.5 нс, что на 2 поряд-

ка больше, чем в известных нам работах по моделированию термической устойчивости фуллеренов(около 10пс). Именно это позволило найти зависимость времени жизни кластера от T_{ini} в достаточно широком диапазоне температур и определить таким образом величину энергии активации $E_a = (7 \pm 1)$ эВ по формуле2.

Важнейшим результатом данной главы является демонстрация очень высокой устойчивости метастабильного фуллерена C_{20} относительно перехода в равновесное состояние с более низкой полной энергией. Причина этого заключается в большой величине потенциального барьера препятствующего распаду « клетки » C_{20} и, соответственно, большой величине энергии активации ее распада. Как следствие, время жизни фуллерена C_{20} даже при комнатной температуре макроскопически велико.

В третьей главе исследованы различные изомеры кластерных молекул $(C_{20})_2$ и показано, что образование связанного состояния является энергетически выгодным. Исследована устойчивость димеров $(C_{20})_2$.

Нами были исследованы различные возможные изомеры кластерных молекул, состоящих из двух фуллеренов C_{20} . Были обнаружены 10 различных изомеров, три наиболее устойчивых из них представлены на рис. 2.

Энергии связи атомов в кластерной молекуле вычислялись по формуле:

$$E_b = E(C_1) - [E((C_{20})_2)] / 40. \quad (3)$$

Мы обнаружили, что наименьшей энергией(наибольшей энергией связи E_b) обладает изомер *open*-[2+2], что согласуется с результатами расчетов других авторов. Все значения E_b для этих димеров лежат выше энергии связи $E_b = 6.08$ эВ/атом одиночного фуллерена C_{20} . Таким образом, их формирование является термодинамически выгодным. Значения энергий коагуляции, рассчитанные как:

$$\Delta E = E(C_{20}) - [E((C_{20})_2)] / 2 \quad (4)$$

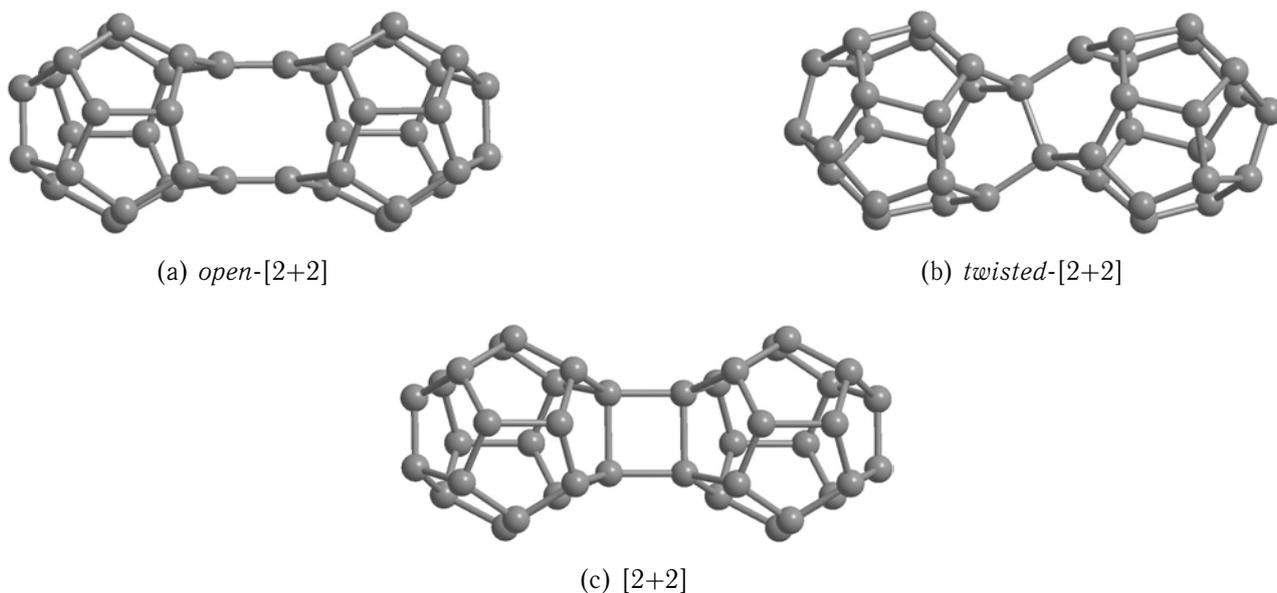


Рис. 2. Различные изомеры кластерных молекул, состоящих из двух фуллеренов C_{20} .

представлены в табл. 2.

Известно, что энергия связи кластеров углерода в расчете на атом(3) увеличивается с ростом числа атомов(этим свойством обладает большинство элементов Периодической системы, за исключением азота, гелия и некоторых других элементов). Поэтому с термодинамической точки зрения двум или нескольким кластерам углерода выгодно слиться в один большой кластер, повысив тем самым энергию связи — по аналогии с синтезом легких ядер. Но, в тоже время, выполненное нами исследование термической устойчивости изолированного фуллерена C_{20} показало, что при нагревании он переходит не в более устойчивый изомер с максимальной энергией связи («чашу»), а в различные энергетически *невыгодные* конфигурации. Это связано с присущей углеродным структурам способностью образовывать большое количество промежуточных метастабильных состояний, отделенных высокими энергетическими барьерами от конфигураций с более низкой потенциальной энергией.

Поскольку в димере $(C_{20})_2$ фуллерены C_{20} , с одной стороны, находятся

Таблица 2. Значения энергии коагуляции ΔE различных изомеров димеров $(C_{20})_2$, рассчитанные различными методами. НР — настоящая работа.

Изомер	$\Delta E, \text{эВ} / \text{фуллерен}$		
	НР	HF	DFT
a. <i>open</i> -[2+2]	2.48	3.6	3.2
b. <i>twisted</i> -[2+2]	2.26	—	—
c. [2+2]	1.62	3.0	2.4
d. [1+1]	1.26	1.2	1.2
e. <i>open</i> -[5+2]	0.92	1.0	1.2
f. <i>Di</i> -[5+5]	0.84	0.9	0.8
g. <i>Tri</i> -[5+5]	0.80	1.5	1.2
h. [5+2]	0.76	—	—
i. <i>Di</i> -[5+5]	0.64	—	—
j. <i>Tetra</i> -[5+5]	0.38	1.5	1.5

на небольшом расстоянии друг от друга и сильно взаимодействуют, а с другой — каждый из них в целом сохраняет свою сферообразную форму (см. рис. 2), то утрата димером $(C_{20})_2$ своей молекулярной структуры возможна, в принципе, как путем слияния двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} , так и путем распада одного из них. Возникает вопрос: какой из двух факторов — термодинамический (минимальность энергии конечного продукта при слиянии) или кинетический (термоактивированный переход в метастабильную конфигурацию с высокой энергией при распаде) — определяет в конечном счете устойчивость димера $(C_{20})_2$? Для ответа на этот вопрос мы выполнили моделирование динамики изомера *open*-[2+2] кластерной молекулы на основе фуллерена C_{20} при различных начальных температурах

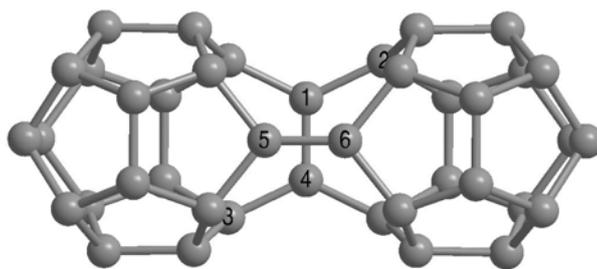


Рис. 3. Один из кластеров C_{40} , образующихся при слиянии фуллеренов в димере $(C_{20})_2$. Энергия связи $E_b=6.25$ эВ/ атом.

($T_{ini} = 2000 \div 3500$ К) атомной подсистемы методом молекулярной динамики.

Нами были детально исследованы процессы утраты димерами $(C_{20})_2$ своей молекулярной структуры. Показано, что наряду с распадом одного из фуллеренов в кластерной молекуле, может также происходить слияние двух фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} , см. рис. 3. Устойчивость димера $(C_{20})_2$ оказывается хотя и ниже, чем у отдельного фуллерена C_{20} , но является достаточно высокой. Энергия активации составляет $E_a = (3.4 \pm 0.2)$ эВ и (2.7 ± 0.3) эВ для процессов распада и слияния соответственно.

Четвертая глава просвещена исследованию одномерных цепочек на основе фуллеренов C_{20} , а также изучению их термической устойчивости.

Прежде всего мы убедились в том, что наши расчеты приводят к такой же последовательности в расположении изомеров цепочек $(C_{20})_N$ по степени их «энергетической выгоды» (т.е. по величине ΔE), как и более строгие расчеты на основе DFT. Мы нашли, что величина ΔE максимальна в цепочках со связями *open*-[2+2]. Следующими по величине ΔE являются цепочки со «сдвинутыми» (*twisted*) связями и третьими идут цепочки с [2+2] связями. Экстраполяция данных, полученных для $N = 2 \div 12$ с использованием свободных граничных условий, к $N \rightarrow \infty$ дает 4.34 эВ/ C_{20} , 4.31 эВ/ C_{20} , 2.75 эВ/ C_{20} для связей *open*-[2+2], «сдвинутых» и [2+2] связей, соответственно, см. рис. 4.

Кроме того, мы обнаружили, что возможны комбинации различных ти-

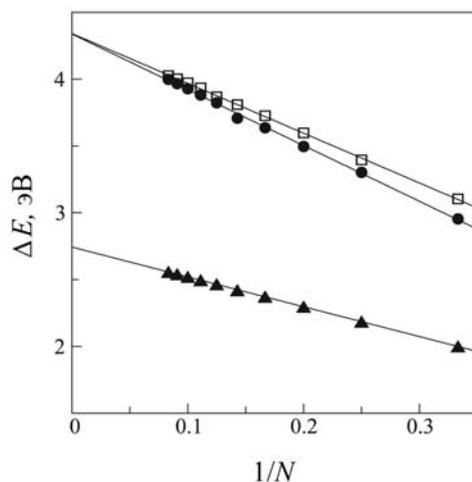


Рис. 4. Зависимости энергий коагуляции ΔE фуллеренов C_{20} в цепочках $(C_{20})_N$ с различными межкластерными связями от $1/N$. Треугольники — все связи $[2+2]$, квадраты — все связи *open*- $[2+2]$ и кружки — все связи «сдвинутые». Сплошные линии — аппроксимация методом наименьших квадратов.

пов межкластерных связей. Значения энергии связи ΔE при этом, как правило, лежат между соответствующими значениями ΔE для цепочек с одним типом связи.

Интересным представляется также изучить свойства «бесконечных» цепочек на основе фуллеренов C_{20} .

На рис. 5 представлены фрагменты структуры бесконечных цепочек с различными типами связей, а также соответствующие плотности электронных состояний. Электронные структуры этих цепочек очень похожи — в обоих случаях отсутствует щель на уровне Ферми, но и плотности состояний при этом не велики (в цепочке со «сдвинутыми» связями плотность состояний на уровне Ферми чуть выше). В обоих случаях выше уровня Ферми присутствует щель шириной $1 \div 2$ эВ.

Для исследования термической устойчивости цепочек $(C_{20})_N$ мы также использовали метод молекулярной динамики. В качестве исходных выбирались конфигурации со всеми связями *open*- $[2+2]$. Как и при моделирова-

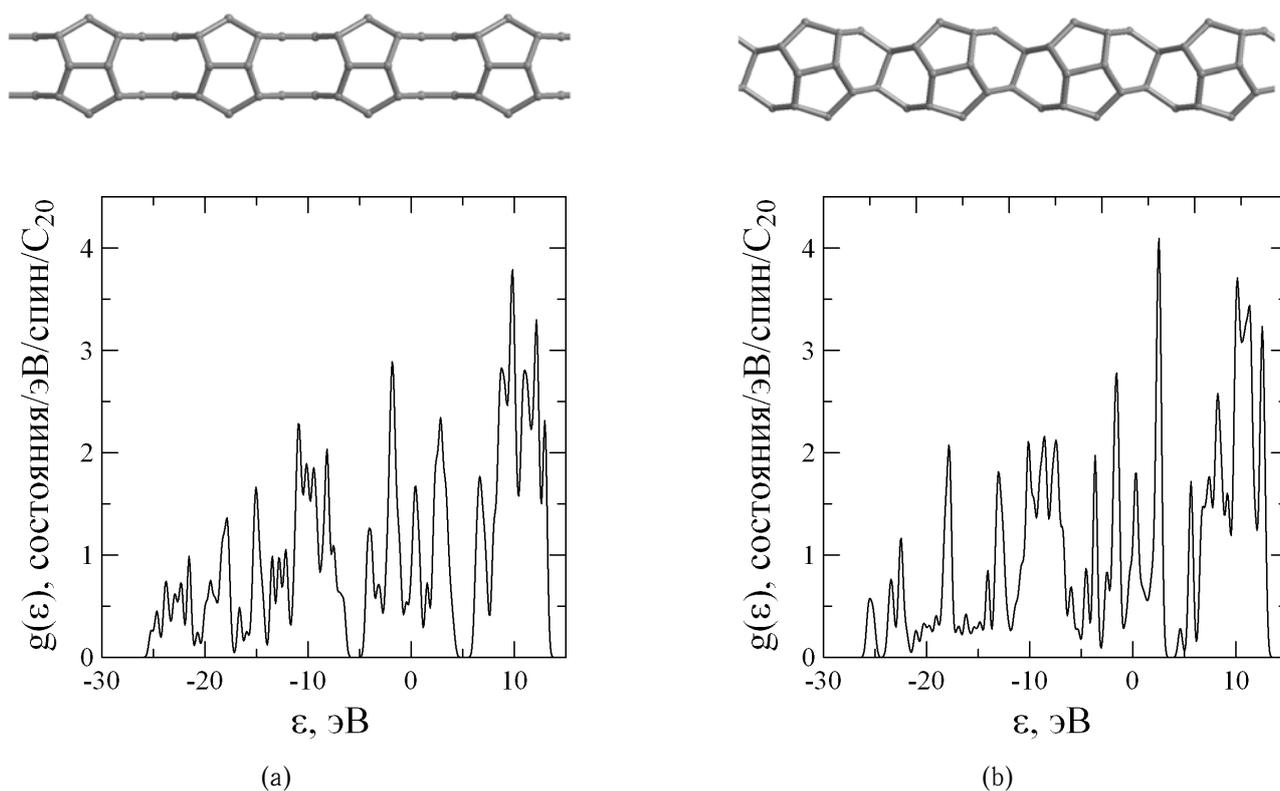
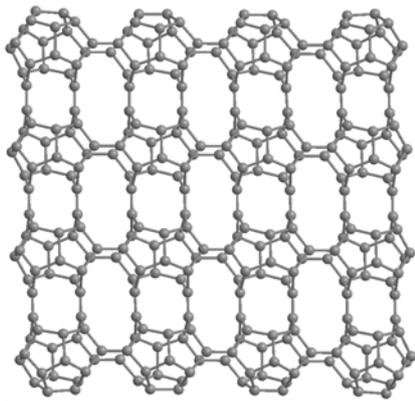
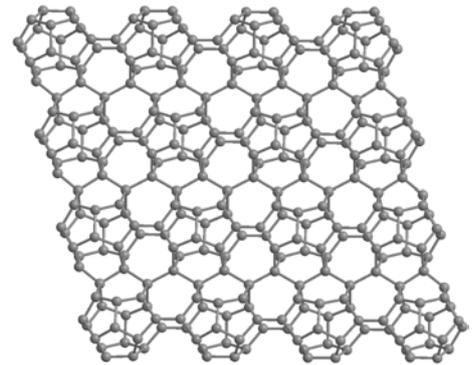


Рис. 5. Фрагменты структуры «бесконечных» цепочек, полученные при использовании периодических граничных условий (для случая четырех фуллеренов в ячейке периодичности) для *open*-[2+2] (а) и «сдвинутых» (б) типов связей между фуллеренами, а также соответствующие плотности одночастичных электронных состояний. Уровень Ферми отвечает $\varepsilon = 0$.

нии термической устойчивости кластерного димера $(C_{20})_2$, мы наблюдали акты распада одного из фуллеренов в цепочке. При этом энергия коагуляции уменьшается на $(1.5 \div 2)$ эВ, то есть система всякий раз переходит в энергетически менее выгодную конфигурацию. Помимо распада существует и принципиально другой механизм потери фуллеренами C_{20} в цепочке своей индивидуальности — слияние двух соседних фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} . При этом энергия коагуляции ΔE повышается на $(0.5 \div 1.5)$ эВ — тем больше, чем ближе по своей структуре оказывается кластер C_{40} к фуллерену C_{40} . Энергия активации процессов слияния оказывается достаточно высокой, $E_a = 1.3$ эВ, поэтому такие цепочки должны быть устойчивыми



(a)



(b)

Рис. 6. Двумерные структуры $(C_{20})_{4 \times 4}$ с межкластерными связями *open*-[2+2], конфигурация «А» (a) и с комбинацией *open*-[2+2] и «сдвинутых» межкластерных связей, конфигурация «В» (b). Энергия коагуляции фуллеренов $\Delta E = 6.112 \text{ эВ}/C_{20}$ (a) и $\Delta E = 7.075 \text{ эВ}/C_{20}$ (b).

даже при комнатной температуре.

В пятой главе исследуются плоские двумерные структуры $(C_{20})_{M \times M}$ и их устойчивость. Этот вопрос, насколько нам известно, до сих пор изучен не был.

Мы исследовали квазидвумерные комплексы $(C_{20})_{M \times M}$ с $M = 2 \div 5$ и различными типами межкластерных связей, используя как свободные, так и периодические граничные условия. Оказалось, что величина ΔE существенно (на $\sim 1 \text{ эВ}/C_{20}$) больше, если вдоль одного из направлений межкластерные связи являются «сдвинутыми» (конфигурация «В», рис. 6b).

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. Как и при моделировании цепочек $(C_{20})_N$, мы обнаружили два принципиально различных канала утраты комплексами $(C_{20})_{M \times M}$ своей периодической кластерной структуры: распад одного из фуллеренов C_{20} и слияние двух

соседних фуллеренов C_{20} в кластер C_{40} . При распаде энергия связи ΔE уменьшается на $(0.5 \div 1)$ эВ, а при слиянии — увеличивается примерно на такую же величину, то есть система переходит в энергетически менее выгодную или, напротив, более выгодную конфигурацию, соответственно.

Шестая глава посвящена моделированию трехмерных кристаллов на основе фуллеренов C_{20} .

Основываясь на нашем предыдущем опыте с одномерными и двумерными структурами, разумно остановить свой выбор на структурах с *open*-[2+2] и со«сдвинутыми» связями. Таким образом, в первую группу вошли: ортогональная структура со всеми *open*-[2+2] связями(рис. 7а), а также структуры со сдвинутыми связями в одном, двух и трех направлениях(рис. 7b-d).

Во вторую группу исследуемых структур мы включили две конфигурации, которые, по мнению других авторов, обладают наибольшей энергией коагуляции и наибольшей атомной плотностью из всех конфигураций, которые встречались нам в литературе. Одна из них представляет собой гранецентрированную кубическую решетку(ГЦК), в которой фуллерены C_{20} соединены между собой посредством дополнительных атомов углерода. Таким образом, в элементарной ячейке присутствует 22 атома углерода(см. рис. 8).

Мы также использовали периодические граничные условия для исследования четырех наиболее интересных конфигураций, найденных нами в случае свободных граничных условий. Конфигурация «А» соответствует тетрагональной решетке, а конфигурации «В», «С» и «D» соответствуют триклинным решеткам — они определяются тремя базисными векторами разной длины, ни один из углов между которыми не является прямым, с той разницей, что в конфигурации «В» связи «сдвинуты» лишь в одной плоскости, а остальные связи *open*-[2+2] типа; в конфигурации «С» связи

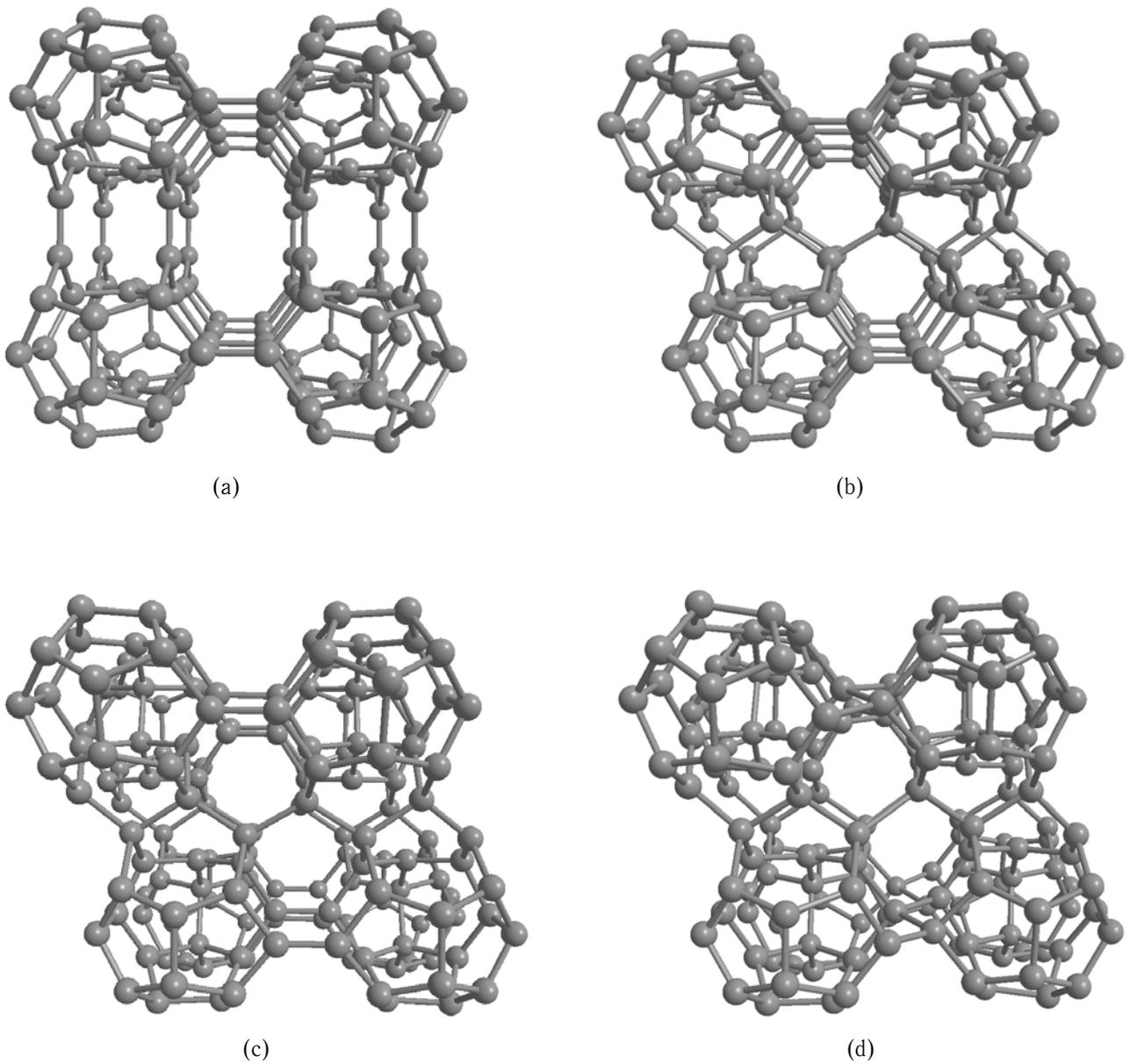


Рис. 7. Трехмерные структуры $(C_{20})_{2 \times 2 \times 2}$ с межкластерными связями *open*-[2+2], конфигурация «А» (a), с комбинацией *open*-[2+2] и «сдвинутых» межкластерных связей в одном направлении, конфигурация «В» (b), со «сдвинутыми» связями вдоль двух направлений — конфигурация «С» (c) и со «сдвинутыми» связями вдоль трех направлений — конфигурация «D» (d). Энергия коагуляции фуллеренов $\Delta E = 5.602$ эВ/ C_{20} (a), $\Delta E = 5.928$ эВ/ C_{20} (b), $\Delta E = 6.278$ эВ/ C_{20} (c) и $\Delta E = 5.998$ эВ/ C_{20} (d). Граничные условия — свободные.

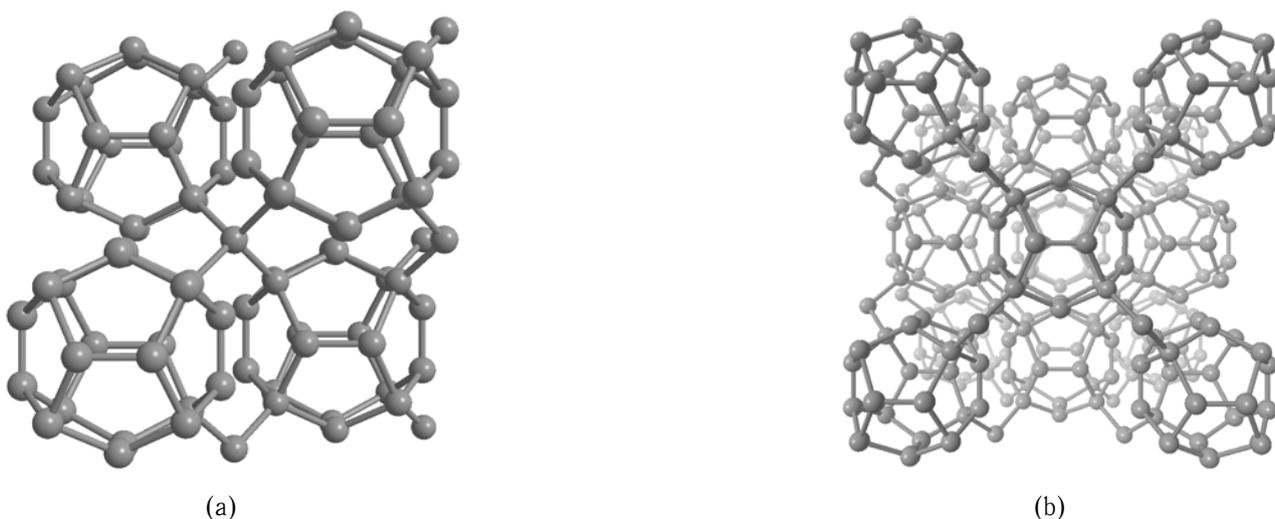


Рис. 8. Гранецентрированная кубическая ячейка кристалла C_{22} . (a) Ячейка периодичности, состоящая из четырех «молекул» C_{22} , расположенных в узле и центрах соседних граней ГЦК решетки. (b) Общий вид ГЦК решетки.

между плоскостями (в которых все связи «сдвинуты») являются *open*-[2+2] типа, в то время как в конфигурации «D» связи между плоскостями тоже «сдвинуты». Отметим также, что все наши расчеты проводились в отсутствие ограничений, связанных с фиксацией какой-либо симметрии кристалла. При этом конфигурация «D» является безусловным лидером как по энергии связи в расчете на один атом, так и по энергии коагуляции фуллеренов в кристалле.

Интересно сравнить различные структурные и энергетические параметры различных типов решеток, предложенных другими авторами и рассмотренных нами выше, с наиболее энергетически выгодной конфигурацией «D» (см. табл. 3). Как видно из таблицы, все рассмотренные нами трехмерные конфигурации, кроме структуры «D», обладают довольно близкой энергией связи в расчете на один атом углерода. Для конфигурации «D» энергия связи значительно больше, чем у всех исследованных нами структур на основе фуллеренов C_{20} и у клатратной структуры C_{22} . Наш метод дает несколько большие размеры ячеек для рассматриваемых структур, чем

Таблица 3. Сравнение основных структурных и энергетических характеристик конфигурации «D» и некоторых трехмерных структур, предложенных в литературе.

Параметр	Метод / Конфигурация				
	ТВ (настоящая работа)			LDA	DFT
	D	bco	C ₂₂	bco	C ₂₂
$E_b, \text{эВ/ ат}$	6.72	6.55	6.59	14.9/8.60 (DFT)	6.4
$\Delta E, \text{эВ/C}_{20}$	12.86	9.42	–	–	–
$\rho, 10^{23} \text{cm}^{-3}$	1.53	1.26	1.35	1.5	1.48
$L_1, \text{Å}$	5.22	6.17	8.67	5.95	8.61
$L_2, \text{Å}$	5.25	6.77	8.67	5.96	8.61
$L_3, \text{Å}$	5.33	7.61	8.67	7.60	8.61
Насыщ. связей	45%	80%	45%	80%	45%
$d_{min}, \text{Å}$	1.37	1.34	1.37	1.29	1.35
$d_{max}, \text{Å}$	1.62	1.70	1.55	1.67	1.53

другие методы. Таким образом, можно утверждать, что конфигурация «D» (впрочем, как и «С») обладает наибольшей атомной плотностью среди всех конфигураций, рассматриваемых в литературе.

Конфигурация «D», по-видимому, представляет собой наилучший компромисс между стремлением отдельных фуллеренов «снять» свое структурное напряжение и образованием связей между соседними фуллеренами. Если посмотреть на структуру отдельных кластеров C₂₀ в решетке конфигурации «D», то мы увидим, что они существенно отличаются от свободного фуллерена C₂₀ — большая часть (одиннадцать) атомов углерода являются sp²-гибридизированными, а девять — sp³-гибридизированными. Таким образом, можно предположить, что эта структура будет обладать достаточно большой твердостью, по аналогии с полимерными структурами на основе

фуллерена C_{60} .

В заключении кратко перечислены основные результаты, полученные в диссертации.

В настоящей диссертации путем компьютерного моделирования детально исследованы структура, энергетические характеристики и устойчивость фуллерена C_{20} и различных комплексов, состоящих из фуллеренов C_{20} : от простейших кластерных молекул $(C_{20})_2$ до сложных трехмерных структур с довольно низкой симметрией, состоящих из сотен атомов. Перечислим основные результаты полученные в настоящей работе:

1. На основе метода сильной связи разработана модификация метода молекулярной динамики, позволяющая моделировать временную эволюцию наноуглеродных структур при конечной температуре. Такой подход позволяет исследовать как малые кластеры, так и сравнительно большие системы.
2. Дано объяснение высокой термической устойчивости уединенного фуллерена C_{20} . Хотя конфигурация фуллерена оказывается метастабильной, она, тем не менее, отделена от других изомеров очень высокими энергетическими барьерами. Если фуллерен C_{20} образовался, время его жизни при нормальных условиях будет макроскопически большим.
3. Показано, что образование связей между двумя фуллеренами C_{20} является энергетически выгодным. При этом возможно образование большого количества различных изомеров кластерных молекул $(C_{20})_2$.
4. Обнаружены различные типы квазиодномерных цепочек состоящих из фуллеренов C_{20} . Показано, что хотя их устойчивость и уменьшается с ростом размеров системы, но, тем не менее, остается достаточно

высокой, что указывает на возможность экспериментального синтеза таких цепочек.

5. Продемонстрирована возможность существования различных квазидвумерных систем на основе фуллеренов C_{20} (кластерных пленок).
6. Детально исследованы процессы перехода одномерных и двумерных кристаллических структур на основе фуллерена C_{20} в другие состояния. Показано, что основным каналом утраты комплексами $(C_{20})_N$ и $(C_{20})_{M \times M}$ своей структуры является слияние двух соседних фуллеренов C_{20} в кластеры C_{40} .
7. Для всех рассмотренных структур рассчитана плотность одноэлектронных состояний.
8. Предсказаны трехмерные структуры на основе фуллеренов C_{20} , обладающие высокими значениями энергии связи и атомной плотности.

Список публикаций

По теме диссертации опубликовано 16 работ:

1. И .В . Давыдов, А .И . Подливаев, Л .А . Опенов, Моделирование структуры и устойчивости полимеров на основе фуллеренов C_{20} , *Известия вузов. Физика*, **11**, 79 (2009).
2. И .В . Давыдов, А .И . Подливаев, Л .А . Опенов, Структура и устойчивость двумерных систем из фуллеренов C_{20} , *Письма в ЖЭТФ* **87**, 447 (2008).
3. Л .А . Опенов, И .В . Давыдов, А .И . Подливаев, Устойчивость цепочек из фуллеренов C_{20} , *Письма в ЖЭТФ* **85**, 418 (2007).

4. И. В. Давыдов, Влияние разогрева электронной подсистемы на термическую устойчивость фуллеренов C_{60} , C_{20} , а также кластерной молекулы $(C_{20})_2$, *ФТТ* **49**, 1141 (2007).
5. И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, Аномальная термическая устойчивость метастабильного фуллерена C_{20} , *ФТТ* **47**, 751 (2005).
6. И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, Моделирование структуры и устойчивости полимеров на фуллеренов C_{20} , Сборник трудов Всероссийской конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» —ММПСН -2009, 27-29 мая 2009 г., Москва, с . 126, 2009.
7. И. В. Давыдов, Моделирование трехмерных полимерных комплексов из фуллеренов C_{20} , Сборник трудов Научной сессии МИФИ-2009, Конференция " Молодежь и наука" **т.1**, 108, 2009.
8. И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, Моделирование структуры и устойчивости 1D, 2D и 3D кластерного вещества из фуллеренов C_{20} , Сборник трудов Всероссийской конференция « Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» —ММПСН -2008, 12-14 марта 2008 г., Москва, с . 227, 2008.
9. И. В. Давыдов, Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Термическая устойчивость квазидвумерных комплексов из фуллеренов C_{20} , Сборник трудов Научной сессии МИФИ-2008, **т.7**, 47, 2008.
10. I. V. Davydov, A. I. Podlivaev, and L. A. Openov Stability of linear $(C_{20})_k$ complexes of the smallest fullerenes C_{20} , In Proc. 8th Biennial

International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters – IWFAC’2007”,
St Petersburg, Russia, July 2-6, Book of Abstracts, p. 93, 2007.

11. И .В . Давыдов, А .И . Подливаев, Л .А . Опенов, Устойчивость квазиодномерных и квазидвумерных комплексов из фуллеренов C_{20} , Сборник трудов Конференции по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению, 26-30 ноября 2007 г., РНЦ“КИ”, Москва, 2007.
12. И .В . Давыдов, Одномерные цепочки фуллеренов C_{20} , Сборник трудов Научной сессии МИФИ-2007, т.4, 167, 2007.
13. И .В . Давыдов, Термическая эволюция димера фуллерена C_{20} , Сборник трудов Научной сессии МИФИ-2006, т.4, 176, 2006.
14. И .В . Давыдов, Моделирование кластерных молекул на основе фуллерена C_{20} , Сборник трудов Научной сессии МИФИ-2005, т.4, 171, 2005.
15. И .В . Давыдов, А .И . Подливаев, Л .А . Опенов, Аномальная термическая устойчивость метастабильного фуллерена C_{20} , Сборник трудов Научной сессии МИФИ-2005, т.4, 173, 2005.
16. И .В . Давыдов, Л .А . Опенов, Энергии связи изомеров кластеров углерода C_{20} , Сборник трудов Научной сессии МИФИ-2003, т.4, 156, 2003.