

# Исследование ориентационного плавления и термодинамических свойств наночастицы $C_{60}@C_{240}$ методом молекулярной динамики

© Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов

Институт спектроскопии Российской академии наук,  
142092 Троицк, Московская обл., Россия  
E-mail: lozovik@isan.troitsk.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2001 г.)

Рассчитаны барьеры для относительного вращения оболочек и другие энергетические характеристики двухоболочечных углеродных наночастиц ("луковиц")  $C_{60}@C_{240}$  с внешними оболочками различной формы. Потеря ориентационного порядка взаимного расположения оболочек при повышении температуры (ориентационное плавление) исследована с использованием метода молекулярной динамики. Процесс межоболочечной ориентационной диффузии описан с помощью соотношения Аррениуса, а также проведен численный расчет параметров Аррениуса. Предложено определение для температуры потери ближнего порядка в таких системах, плавление которых происходит без изменения структуры. Температура ориентационного плавления наночастицы  $C_{60}@C_{240}$  составляет  $\approx 60$  К.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований и программами "Фуллерены и атомные кластеры" и "Физика твердотельных наноструктур".

В последнее десятилетие, после открытия фуллеренов [1] и разработки метода их получения в макроскопических количествах [2], значительный интерес вызывают также исследования других углеродных наноструктур, в частности наночастиц с оболочечной структурой, образующихся в дуговом разряде [3,4]. В ряде работ рассмотрены структура и энергетика таких наночастиц [5–13], однако термодинамическим свойствам этих объектов не уделялось до сих пор должного внимания.

Плавление кластера может существенным образом отличаться от фазовых переходов в макроскопических системах [14–20]. В частности, плавление кластера с оболочечной структурой может представлять собой иерархию переходов с несколькими стадиями разрушения порядка расположения частиц. Например, для двумерных кластеров во внешнем удерживающем потенциале с кулоновским [14–16], экранированным кулоновским [18], логарифмическим [19] и дипольным [20] взаимодействием между частицами разрушение порядка взаимного расположения соседних оболочек предшествует разрушению порядка расположения частиц внутри оболочки. Данное явление, которое заключается в относительных переориентациях, а с ростом температуры — в относительном вращении оболочек, мы называем ориентационным плавлением кластера. Исследование относительного вращения оболочек наночастиц может представлять также большой интерес для наномеханики. Например, недавно был предложен способ передачи энергии в оболочку всего из трех частиц таким образом, чтобы вызвать направленное вращение оболочки [21].

Взаимодействие Ван-дер-Ваальса между атомами соседних оболочек углеродной наночастицы существенно слабее, чем химические связи между атомами внутри оболочки. Поэтому весьма вероятно, что в этих объектах существует ориентационное плавление [5]. Возможность ориентационного плавления обсуждалась также

для длинной двухоболочечной нанотрубки [22] и была исследована для связки однооболочечных нанотрубок [23].

В данной работе ориентационное плавление углеродных наночастиц изучено на примере наночастицы  $C_{60}@C_{240}$  из двух оболочек — фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{240}$  с  $I_h$  симметрией. Определены энергетические характеристики наночастицы при нулевой температуре: энергии взаимодействия и деформации оболочек, а также барьеры для относительного вращения оболочек. С помощью метода молекулярной динамики исследованы термодинамические свойства наночастицы в процессе ориентационного плавления. Предложено определение и рассчитана температура полного ориентационного плавления наночастицы.

## 1. Методы численных расчетов и моделирования

Наш выбор оболочек наночастицы (фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{240}$  с  $I_h$  симметрией) обусловлен следующими причинами. Во-первых, на изображениях наночастиц, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, видно, что диаметр внутренней оболочки может быть близок к диаметру фуллерена  $C_{60}$  [24,25]. Во-вторых, фуллерены, меньшие, чем  $C_{60}$ , отсутствуют среди фуллеренов, экстрагированных из фуллереносодержащей сажи растворением в бензоле, толуоле и других растворителях (см., например, [26,27]). Для объяснения этого факта было сделано предположение, что атомы фуллеренов, принадлежащие одновременно двум соседним пятиугольникам, могут иметь химические связи с соседними фуллеренами и другими кластерами и молекулами, содержащимися в саже [28,29]. Такие химические связи между соседними фуллеренами присутствуют, например, в кристалле из фуллеренов  $C_{36}$  [30].  $C_{60}$  с  $I_h$

симметрией является наименьшим фуллереном, структура которого не содержит смежных пятиугольников. Таким образом, мы считаем, что  $C_{60}$  с  $I_h$  симметрией является наименьшей внутренней оболочкой, для которой отсутствие химических связей с внешней оболочкой весьма вероятно (это необходимое условие для возможности относительного вращения оболочек). В качестве внешней оболочки наночастицы мы выбрали фуллерен  $C_{240}$  с  $I_h$  симметрией. В этом случае расстояние между оболочками соответствует эксперименту [25]. Кроме того, фуллерен  $C_{240}$  с  $I_h$  симметрией имеет большую энергию связи, чем фуллерены  $C_{240}$  другой структуры [7].

Для длин одинарной и двойной связей  $C_{60}$  взяты значения 1.455 и 1.391 Å соответственно [31]. Рассмотрено пять различных форм для второй оболочки  $C_{240}$  с  $I_h$  симметрией. Формы  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и  $E$  получены при расчетах из первых принципов минимумов энергии связи фуллерена  $C_{240}$  с  $I_h$  симметрией путем оптимизации семью независимыми геометрическими параметрами [5,8,9]. Формы  $B$  и  $D$  отвечают глобальному и локальному минимумам энергии связи  $C_{240}$ , найденным Йорком и др. [8], и близки к сфере и усеченному икосаэдру соответственно. Формы  $C$  и  $E$  близки друг к другу и являются промежуточными между формами  $B$  и  $D$ . Они соответствуют единственному минимуму в энергии связи, найденным Скуцериа [9] и Осавой [5]. Все атомы формы  $A$  расположены на сфере. Эта форма получена оптимизацией трех независимых геометрических параметров [8].

Для описания взаимодействия Ван-дер-Ваальса между атомами соседних оболочек использован потенциал Леннарда-Джонса  $U = 4\epsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6)$  с параметрами  $\epsilon = 28$  К и  $\sigma = 3.4$  Å. Эти параметры применялись в [32] для моделирования твердого  $C_{60}$ . Взаимодействие атомов внутри оболочек  $C_{60}$  и  $C_{240}$  описывалось в данной работе с помощью потенциала Борна

$$U = \frac{\alpha - \beta}{2} \sum_{i,j=1}^{60} \left( \frac{(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \right)^2 + \frac{\beta}{2} \sum_{i,j=1}^{60} (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)^2,$$

где  $\mathbf{u}_i$ ,  $\mathbf{u}_j$  — смещения атомов из положения равновесия при нулевой температуре,  $\mathbf{r}_{ij}$  — расстояния между атомами. Для параметров потенциала взяты значения  $\alpha = 1.14 \cdot 10^6$  dyn/cm и  $\beta = 1.24 \cdot 10^5$  dyn/cm из работы [33], где потенциал Борна был использован для расчета спектра внутренних колебаний  $C_{60}$ . Очевидно, что потенциал Борна адекватен только вблизи дна потенциальной ямы. Однако использование простого потенциала Борна в данной работе оправдано тем, что система исследуется при температурах, в десятки раз меньших, чем температура, при которой происходит разрыв связей в фуллеренах.

Ориентационное плавление наночастиц  $C_{60}@C_{240}$  с формой  $D$  второй оболочки исследовано методом молекулярной динамики. Моделирование проведено в микроканоническом ансамбле. Уравнения движения интегрировались с помощью схемы с перешагиванием, с

шагом по времени  $t = 6.1 \cdot 10^{-16}$  s, что соответствует примерно 100 шагам за период колебания атома внутри оболочки. В начальный момент времени скорости атомов верхнего слоя графита выбирались случайно из распределения Максвелла, а отклонения атомов от положений равновесия распределялись по закону Гаусса таким образом, чтобы кинетическая энергия примерно равнялась внутренней энергии оболочки в соответствии с теоремой вириала для гармонического потенциала. Система приводилась в равновесие в течение 300–500 ps, что соответствует примерно 30 периодам вращательных колебаний оболочек. Среднеквадратичные флуктуации полной энергии и температуры за это время спадают и выходят на постоянное значение. Затем свойства системы исследовались в течение 100 ps. При этом среднеквадратичные флуктуации полной энергии составляли менее 0.3% кинетической энергии, а среднеквадратичные флуктуации температуры — менее 1.3%. Время изменения направления угловых скоростей оболочек велико по сравнению с временем, доступным для исследования в данном численном эксперименте. Поэтому для каждой рассмотренной температуры все физические величины были получены усреднением по 34–46 численным экспериментам с различным случайным направлением и значением угловых скоростей оболочек, соответствующих распределению этих скоростей при данной температуре.

## 2. Результаты и обсуждение

2.1. Энергетические характеристики наночастиц. Глобальные и локальные минимумы потенциальной энергии наночастиц  $C_{60}@C_{240}$  (включающей энергию взаимодействия и деформации оболочек) найдены с помощью оптимизации трех углов взаимной относительной ориентации оболочек и длин связей между атомами внутри оболочки. (Ранее для нескольких форм второй оболочки нами были рассчитаны минимумы энергии взаимодействия оболочек и барьеры для вращения оболочек без учета их деформации [34].) В качестве углов взаимной относительной ориентации оболочек мы использовали углы  $\alpha_z$ ,  $\alpha_y$  и  $\alpha_x$  последовательных поворотов первой оболочки вокруг осей  $OZ$ ,  $OY$  и  $OX$  системы координат. Начальная ориентация оболочек, от которой отсчитывались углы  $\alpha_z$ ,  $\alpha_y$  и  $\alpha_x$ , показана на рис. 1. Центры обеих оболочек находились в центре системы координат. Вследствие высокой  $I_h$  симметрии оболочек число эквивалентных глобальных или локальных минимумов потенциальной энергии наночастицы равно 60. Эти эквивалентные минимумы относятся к различным взаимным ориентациям оболочек. Энергии взаимодействия оболочек и углы одной из взаимных ориентаций, соответствующие глобальным и локальным минимумам потенциальной энергии наночастицы, представлены в табл. 1.

Энергии взаимодействия оболочек, рассчитанные в данной работе, незначительно меньше полученных для

**Таблица 1.** Энергии взаимодействия оболочек  $E$  и углы  $\alpha_z$ ,  $\alpha_y$  и  $\alpha_x$  одной из взаимных ориентаций, соответствующие глобальным и локальным минимумам потенциальной энергии наночастицы

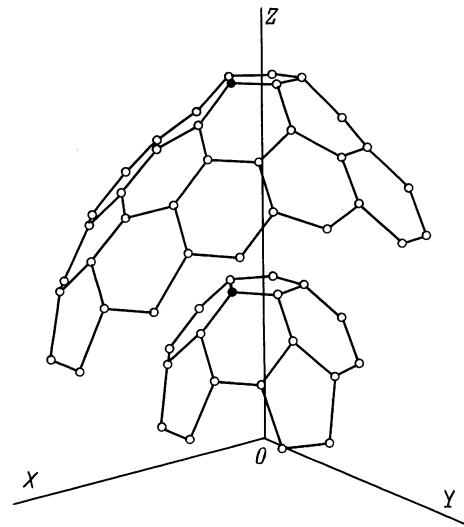
Форма	$E$ , meV/at.	$\alpha_z$ , rad	$\alpha_y$ , rad	$\alpha_x$ , rad
A	15.034	0.0819	0.1452	0.0540
A	15.033	0.2495	0.8128	-0.0081
A	15.032	0.6283	0.4634	0.0
B	15.124	0.6283	0.4634	0.0
B	15.101	0.0	0.0	0.0
C	15.180	0.0	0.0	0.0
C	15.098	0.6283	0.4634	0.0
D	13.819	0.0	0.0	0.0
D	13.777	0.6283	0.4634	0.0
E	15.166	0.0	0.0	0.0
E	15.061	0.6283	0.4634	0.0

рассмотренной наночастицы с использованием других представлений для взаимодействия Ван-дер-Ваальса (16.9 [10], 18.57 [11] и 20.3 meV/at. [10]) и примерно в 3 раза меньше, чем оценка для графита [35]. Отметим, что вопреки предположениям Лу и Янга [11] энергия взаимодействия оболочек не является максимальной для оболочек сферической формы.

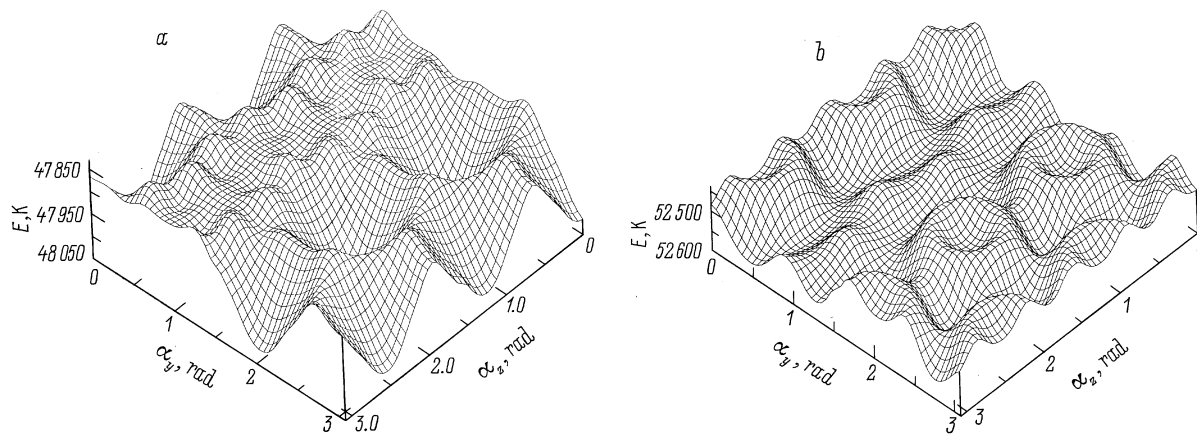
Согласно проведенным расчетам, углы взаимной ориентации оболочек, соответствующие минимумам потенциальной энергии наночастицы, определяются формой второй оболочки. Для форм  $C$ ,  $D$  и  $E$ , близких к форме усеченного икосаэдра, взаимная ориентация оболочек с сонаправленными осями симметрии соответствует глобальному минимуму потенциальной энергии наночастицы. Некоторые из этих глобальных минимумов показаны на рис. 2, *a*. Для формы  $B$ , близкой к сфере, такая взаимная ориентация соответствует лишь локальному минимуму потенциальной энергии (рис. 2, *b*). Для сферической формы  $A$  взаимная ориентация оболочек с сонаправленными осями симметрии вообще не соответствует минимуму потенциальной энергии. Интересно, что различия  $\Delta E_{\text{loc}}$  в потенциальной энергии наночастиц между глобальными и локальными минимумами на несколько порядков меньше самой потенциальной энергии и (так же как углы взаимной ориентации оболочек) определяются формой второй оболочки (табл. 2). Именно этот факт приводит к возможности ориентационного плавления при небольших температурах. Геометрические характеристики второй оболочки, которые определяют разности  $\Delta E_{\text{loc}}$ , представлены в табл. 2. Такими характеристиками являются 1) разность  $l = h - r_{\text{min}}$  между средним расстоянием между оболочками ( $h = \langle R_{i2} \rangle - \langle R_{i1} \rangle$ , где  $R_{i1}$  и  $R_{i2}$  — расстояния от центра наночастицы до атомов первой и второй оболочек) и расстоянием  $r_{\text{min}}$  между оболочками, соответствующим минимуму межатомного потенциала; 2) среднее отклонение второй оболочки от сферы  $\langle \Delta R_{i2} \rangle = \langle |R_{i2} - \langle R_{i2} \rangle| \rangle$ .

Величина  $\Delta E_{\text{loc}}$  особенно мала для наночастиц с малой величиной  $\langle \Delta R_{i2} \rangle$ , т.е. со вторыми оболочками почти сферической и сферической формы (формы  $A$  и  $B$ ). Кроме того, среди наночастиц со вторыми оболочками, близкими по форме к усеченному икосаэдру (формы  $C$ ,  $D$  и  $E$ ), разность между глобальными и локальными минимумами в несколько раз меньше для формы  $D$ . Этот факт можно объяснить следующим образом. У наночастицы с формой  $D$  второй оболочки величина  $l$  в несколько раз меньше, чем у наночастиц с формами  $C$  и  $E$  второй оболочки, т.е. расстояние между оболочками в наночастице с формой  $D$  второй оболочки в несколько раз ближе к величине, соответствующей дну межчастичного потенциала. Следовательно, в этой наночастице меньшая часть расстояний  $d_{12}$  между атомами, принадлежащими разным оболочкам, соответствует области межатомного потенциала до его минимума, где зависимость энергии взаимодействия от расстояния более крутая. Поэтому изменение расстояний  $d_{12}$  при повороте оболочки слабее сказывается на изменении энергии взаимодействия между оболочками и приводит к меньшей разности между энергиями взаимодействия, соответствующими различным взаимным ориентациям оболочек.

Энергии деформации оболочек, усредненные по трем углам их взаимной ориентации, представлены в табл. 2. Влияние деформации оболочек на барьеры для относительного вращения оболочек при нулевой температуре исследовано нами на примере барьеров  $B_5$  для относительного вращения оболочек вокруг оси симметрии пятого порядка. (Это вращение началось из взаимной ориентации с сонаправленными осями



**Рис. 1.** Фрагменты обеих оболочек (форма  $D$  второй оболочки) в положении начальной ориентации.  $OX$ ,  $OY$  и  $OZ$  — оси системы координат. Одна из осей симметрии пятого порядка обеих оболочек совпадает с осью  $OZ$ . По одному из ближайших к оси  $OZ$  атомов каждой из оболочек (показаны черными кружками) расположено в плоскости  $OXZ$ , что фиксирует ориентацию оболочек относительно осей  $OX$  и  $OY$ .



**Рис. 2.** Зависимость энергии  $E$  взаимодействия оболочек от углов их взаимной относительной ориентации.  $\alpha_x$  и  $\alpha_y$  — углы последовательных поворотов первой оболочки из положения начальной ориентации вокруг осей  $OZ$  и  $OY$  системы координат. Угол поворота вокруг оси  $OX$  фиксирован равным нулю. *a* — форма  $D$  второй оболочки, *b* — форма  $B$  второй оболочки.

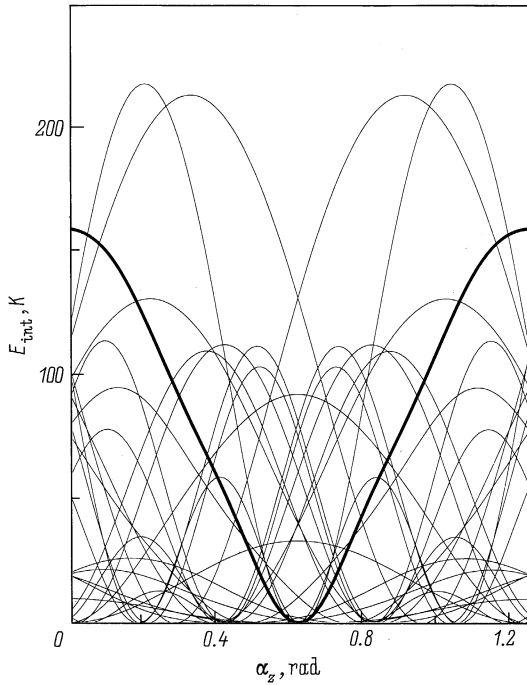
симметрии оболочек.) Сравнение барьеров  $B_5$ , рассчитанных с учетом и без учета деформации оболочек, показывает, что учет деформации оболочек меняет величину барьеров  $B_5$  менее чем на 1% для всех пяти рассмотренных форм второй оболочки. По этой причине мы не учитывали деформации оболочек при расчете барьеров для относительного вращения оболочек при нулевой температуре. (Длины связей между атомами оболочек и углы между связями были фиксированы при вращении оболочек.) Отметим, что противоположная ситуация имеет место, например, для кластера с логарифмическим взаимодействием между частицами [19]. В этом случае взаимодействие между частицами одной и той же и соседних оболочек одинаково, и учет деформации оболочек необходим для адекватного расчета барьеров для вращения оболочек. При расчете барьеров для относительного вращения оболочек центры симметрии оболочек были фиксированы в одной точке, так как смещение одной оболочки относительно другой только увеличивает потенциальную энергию наночастицы.

Энергетические барьеры для относительного вращения оболочек рассчитаны для взаимных ориентаций оболочек, соответствующих глобальным минимумам потен-

циальной энергии наночастицы (табл. 1). Удивительно, что барьеры для вращения только в несколько раз больше, чем барьеры  $\Delta E_a$  в зависимости от угла поворота оболочки для энергии взаимодействия одного атома второй оболочки со всей первой оболочкой. Например, для наночастицы с формой  $D$  второй оболочки барьер для вращения вокруг оси симметрии пятого порядка составляет 158.8 К. В то же время максимальный барьер среди барьеров  $\Delta E_a$  для различных атомов второй оболочки при этом вращении составляет 21.6 К. Детальный анализ показывает, что максимумы барьеров  $\Delta E_a$  для различных атомов соответствуют разным углам поворота оболочки, и в результате этого зависимость энергии взаимодействия оболочек от угла поворота существенно сглаживается (рис. 3). Это приводит к значительному понижению эффективного барьера для межоболочечного вращения. Величина барьеров для относительного вращения оболочек определяется формой второй оболочки: аналогично поведению разности между глобальными и локальными минимумами потенциальной энергии наночастицы (см. выше) барьеры для вращения уменьшаются, когда  $\langle R_{i2} \rangle \rightarrow 0$  и  $h \rightarrow r_{\min}$ . Отметим, что использование сферической формы для второй оболочки ведет к существенной недооценке барьеров для вращения.

**Таблица 2.** Характеристики наночастиц при нулевой температуре: геометрические характеристики  $l$  и  $\langle \Delta R_{i2} \rangle$ ; разности  $\Delta E_{\text{loc}}$  между глобальными и локальными минимумами полной энергии наночастицы; минимальные  $B_{\min}$  и средние  $B_{\text{av}} \pm \Delta B_{\text{av}}$  барьеры для относительного вращения оболочек, чем барьер  $B_{\text{av}}$  получен усреднением по направлениям оси вращения, а  $\Delta B_{\text{av}}$  — дисперсия этого барьера; средние энергии деформации  $E_{d1} \pm \Delta E_{d1}$  и  $E_{d2} \pm \Delta E_{d2}$  первой и второй оболочек соответственно, где энергии  $E_{d1}$  и  $E_{d2}$  получены усреднением по трем углам относительной ориентации оболочек, а  $\Delta E_{d1}$  и  $\Delta E_{d2}$  — дисперсии энергий деформации первой и второй оболочек соответственно

Форма	$l, \text{Å}$	$\langle R_{i2} \rangle, \text{Å}$	$\Delta E_{\text{loc}}, \text{K}$	$B_{\min}, \text{K}$	$B_{\text{av}} \pm \Delta B_{\text{av}}, \text{K}$	$E_{d1} \pm \Delta E_{d1}, \text{K}$	$E_{d2} \pm \Delta E_{d2}, \text{K}$
A	-0.245	0.0	3.2, 5.5	19.0	$20.5 \pm 0.8$	$2.09 \pm 0.02$	$34.56 \pm 0.12$
B	-0.258	0.057	76.7	82.9	$122.1 \pm 12.1$	$1.62 \pm 0.07$	$29.98 \pm 0.50$
C	-0.289	0.152	287.4	349.3	$363.1 \pm 8.8$	$2.17 \pm 0.26$	$18.19 \pm 0.42$
D	-0.119	0.244	144.4	160.3	$177.3 \pm 9.6$	$3.75 \pm 0.20$	$34.40 \pm 0.55$
E	-0.299	0.147	368.3	441.2	$459.9 \pm 12.9$	$4.58 \pm 0.44$	$13.78 \pm 0.38$



**Рис. 3.** Зависимость энергий взаимодействия между первой оболочкой наночастицы и группами атомов второй оболочки с формой  $D$  от угла поворота  $\alpha_z$  первой оболочки вокруг оси  $OZ$  из положения начальной ориентации. Каждая группа атомов включает все атомы с одинаковой зависимостью от угла поворота для энергии  $E_a$  взаимодействия между отдельным атомом и всей первой оболочкой. Кривые, соответствующие всем 25 группам атомов (23 группы по 10 атомов и 2 группы по 5 атомов) с различными зависимостями энергий  $E_a$  от угла поворота, показаны тонкими линиями. Зависимость полной энергии взаимодействия между оболочками наночастицы от угла поворота  $\alpha_z$  показана жирной линией. Все энергии измерены относительно их минимумов.

Итак, проведенные нами расчеты показывают, что барьеры для относительного вращения оболочек очень чувствительны к форме второй оболочки. Поэтому использование различных форм для второй оболочки наночастицы, взятых из работ [5,8,9], дает существенную неопределенность в величине барьера: от 80 до 500 К. Вместе с тем барьер для относительного вращения оболочек вокруг оси симметрии пятого порядка в наночастице  $C_{60}@C_{240}$  с формой  $E$  второй оболочки, рассчитанный нами с учетом деформации оболочек, всего лишь на 12% меньше, чем барьер, полученный с помощью квантово-химических расчетов для тех же самых направления оси вращения и формы второй оболочки [5]. Таким образом, описание ван-дер-ваальсова взаимодействия между оболочками простым потенциалом Леннарда–Джонса адекватно для наших расчетов.

2.2. Моделирование ориентационного плавления. Методом молекулярной динамики были получены зависимости от температуры для следующих величин: полной энергии наночастицы, частоты переориентаций оболочек, автокорреляционных функций угловых скоро-

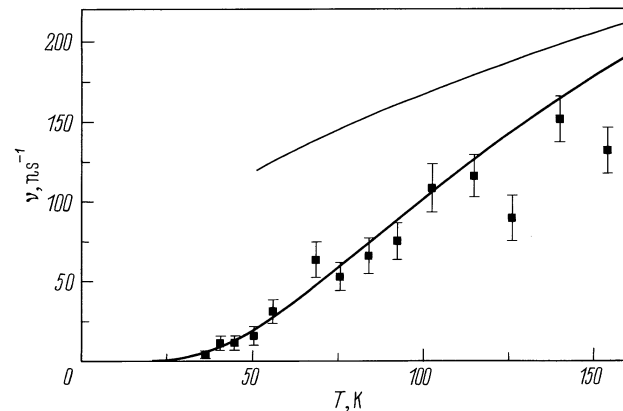
стей оболочек, спектра вращательных колебаний оболочек (либронов), распределения углов Эйлера взаимной ориентации оболочек, реальных барьеров в энергии взаимодействия оболочек в моменты переориентации.

Зависимость полной энергии от температуры использована для расчета теплоемкости наночастицы. В исследованной области температур 30–150 К отличие теплоемкости, приходящейся на одну степень свободы, от аналогичной теплоемкости для системы гармонических осцилляторов оказалось менее 2%, что меньше погрешности расчета, которая не превышает в данном случае 5%. Всего три степени свободы соответствуют взаимной относительной ориентации оболочек. Поэтому, как и следовало ожидать, особенности в зависимости теплоемкости наночастицы от температуры отсутствуют и ориентационное плавление двухоболочечной углеродной наночастицы имеет характер кроссовера.

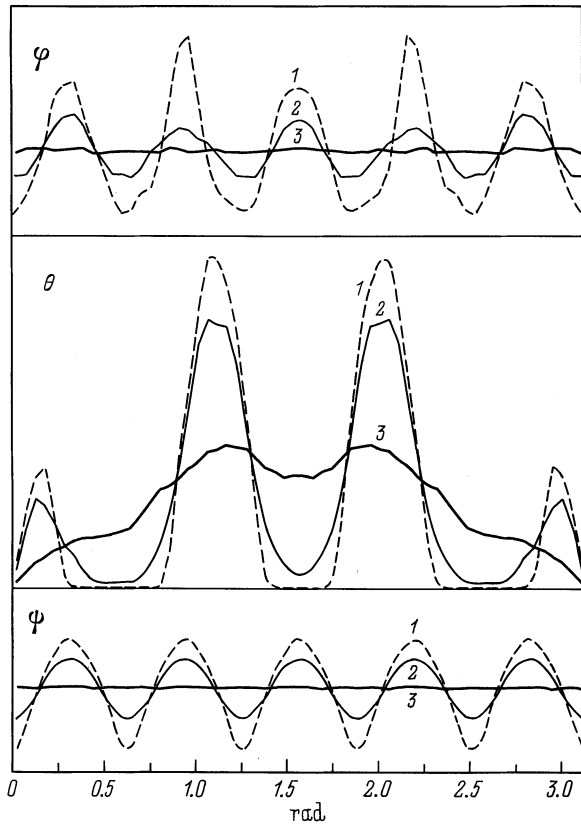
Полученная в численном эксперименте зависимость частоты переориентаций оболочек  $\nu$  от температуры показана на рис. 4. В области температур  $kT \ll B_{\text{eff}}$ , где  $B_{\text{eff}}$  — эффективный энергетический барьер для переориентации оболочек, происходит прыжковая ориентационная диффузия оболочек. В этой области температур (30–150 К) мы интерполировали частоту переориентаций оболочек  $\nu$  формулой Аррениуса (жирная линия на рис. 4)

$$\nu = \Omega_0 \exp\left(-\frac{B_{\text{eff}}}{kT}\right), \quad (1)$$

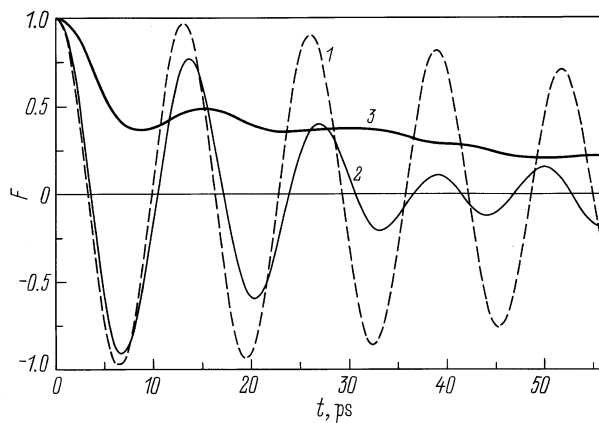
где  $\Omega_0$  — предэкспоненциальный множитель. Подгонка методом наименьших квадратов дает следующие значения для параметров формулы Аррениуса:  $B_{\text{eff}} = 167 \pm 22$  К и  $\Omega_0 = 540 \pm 180$  ns<sup>-1</sup>. Использование меньшей области температур ( $T = 30$ –75 К) для интерполяции не оказывает существенного влияния на рассчитанные параметры  $B_{\text{eff}}$  и  $\Omega_0$ . Интересно отметить, что полученный в численном эксперименте эффективный барьер  $B_{\text{eff}}$  согласуется (в пределах ошибок) с минимальным  $B_{\text{min}}$  и средним  $B_{\text{av}}$  барьерами



**Рис. 4.** Зависимость частоты  $\nu$  переориентаций оболочек от температуры. Точки — результат моделирования. Жирная линия — интерполяция формулой Аррениуса (1) для температур  $kT \ll B_{\text{eff}}$ . Тонкая линия — оценка с помощью выражения (2) для  $kT \gg B_{\text{re}}$ .



**Рис. 5.** Распределения углов Эйлера взаимной ориентации оболочек для температур  $T = 21$  (1), 36 (2) и 140 К (3) для углов  $\theta$ ,  $\psi$  и  $\varphi$ , соответствующих полярному углу и азимутам взаимной ориентации оболочек.



**Рис. 6.** Автокорреляционная функция  $F$  угловой скорости первой оболочки для температур  $T = 21$  (1), 36 (2) и 140 К (3).

для вращения оболочек при нулевой температуре. Это позволяет использовать значения величин  $B_{\min}$  и  $B_{\text{av}}$  в качестве эффективного барьера для оценки температур ориентационного плавления углеродных наночастиц и нанотрубок.

Экспоненциальное увеличение частоты переориентаций  $\nu$  прекращается при температуре 100–150 К, что

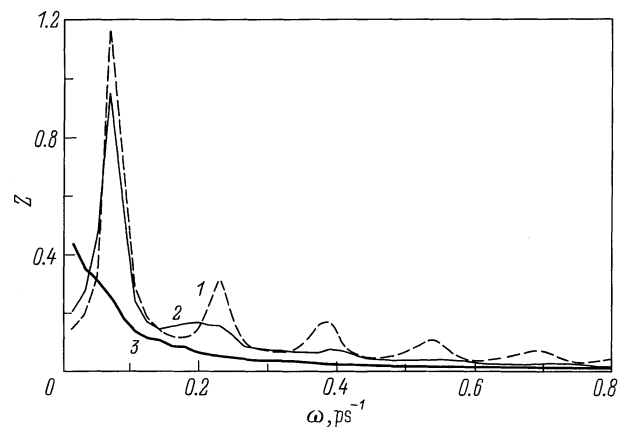
указывает на начало относительного вращения оболочек (в этой области температур вращений оболочек наблюдалось примерно в 30% численных экспериментов). Можно показать, что в случае свободного вращения оболочек (для температур  $kT \gg B_{\text{eff}}$ ) частоту переориентаций  $\nu$  можно оценить выражением

$$\nu = \frac{n}{2\pi} \sqrt{\frac{3kT(I_1 + I_2)}{I_1 I_2}}, \quad (2)$$

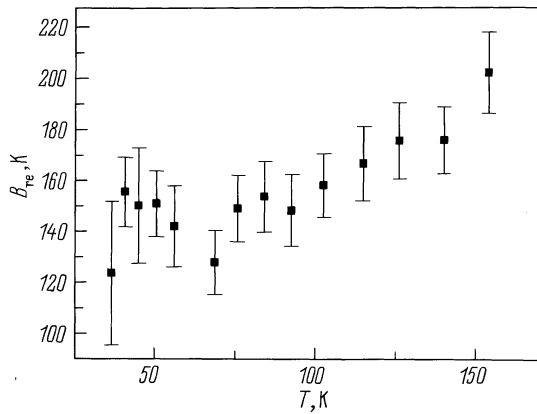
где  $n$  — среднее число переориентаций за период относительного оборота оболочек ( $n \approx 5$ ),  $I_1$  и  $I_2$  — моменты инерции первой и второй оболочек соответственно. Зависимость частоты переориентаций оболочек  $\nu$  от температуры, рассчитанная с использованием выражения (2), показана на рис. 4 тонкой линией (при расчете использованы моменты инерции недеформированных оболочек).

Сильное сглаживание распределений углов Эйлера взаимной ориентации оболочек (рис. 5), исчезновение максимумов в автокорреляционных функциях угловых скоростей оболочек (рис. 6) и спектре либронов (рис. 7) подтверждают, что вращение оболочек определяет термодинамические свойства наночастицы при температуре, большей 140 К.

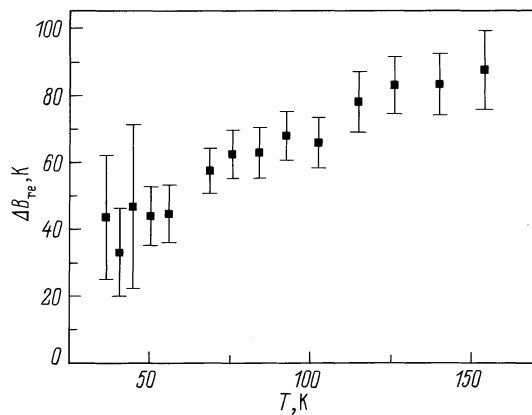
”Экспериментальные величины” барьера  $B_{\text{re}}$  в энергии взаимодействия оболочек были получены усреднением по всем зарегистрированным переориентациям (примерно 30–70 переориентаций для температуры 40–55 К и 200–600 переориентаций для температуры 70–150 К). Зависимость барьеров  $B_{\text{re}}$  от температуры показана на рис. 8. Для области температур 30–100 К, отвечающей прыжковой ориентационной диффузии оболочек, величина барьеров  $B_{\text{re}}$  приблизительно соответствует как величине минимального барьера для вращения оболочек  $B_{\min}$  (табл. 2), так и величине эффективного барьера  $B_{\text{eff}}$  в формуле Аррениуса. Для области температур 100–150 К, в которой начинается переход к свободному вращению оболочек, наблюдается увеличение  $\Delta B_{\text{re}}$  реальных барьеров, которое достигает при температуре 154 К величины, равной примерно 50 К. Это увеличение превышает дисперсию  $\Delta B_{\text{av}}$  барьера для вращения



**Рис. 7.** Спектр либронов  $Z$  для температур  $T = 21$  (1), 36 (2) и 140 К (3).



**Рис. 8.** Зависимость величины барьеров  $V_{re}$  в энергии взаимодействия оболочек от температуры.



**Рис. 9.** Зависимость дисперсии  $\Delta V_{re}$  барьеров в энергии взаимодействия оболочек от температуры.

оболочек при нулевой температуре, которая составляет около 10 К (табл. 2). Следовательно, увеличение  $\Delta V_{re}$  барьеров не может быть объяснено тем, что преодоление барьера происходит при росте температуры не только в "самом низком месте" барьера. Поэтому мы считаем, что увеличение  $\Delta V_{re}$  реальных барьеров с ростом температуры является результатом деформации оболочек. На влияние деформации оболочек на величину барьеров  $V_{re}$  указывает также увеличение дисперсии  $\Delta V_{av}$  барьеров с ростом температуры (рис. 9). Отметим, что энергия деформации оболочки на три порядка превосходит увеличение барьеров  $V_{re}$  в результате деформации оболочек. (Полученные в численном эксперименте значения энергий деформации оболочек  $E_d$  находятся в соответствии с виртуальной теоремой для гармонической системы  $E_d = kT(3N - 6)/2$ , где  $N$  — число атомов в оболочке.)

Явления, связанные с потерей порядка, в системах с конечным числом частиц, как правило, происходят в некоторой области температур. Это вызывает трудности при попытке дать определение температуре потери порядка в такой системе (см., например, [36] и ссылки в этой работе). При плавлении большинства кластеров

(аналогично плавлению в макроскопической системе) с повышением температуры происходит изменение структуры кластера и кроме основного состояния заселяются также другие минимумы потенциальной энергии системы. В ряде случаев при плавлении система флуктуирует между различными состояниями, разделенными барьером: твердым, соответствующим основному состоянию системы, и жидким со структурой, соответствующей другим минимумам потенциальной энергии системы. Для характеристики такой системы в процессе плавления была предложена [37] величина  $K = \gamma_l/\gamma_s$ , равная отношению вероятностей  $\gamma_l$  и  $\gamma_s$  нахождения системы в жидком и твердом состоянии соответственно. Температурой плавления в этом случае можно считать такую температуру, при которой система проводит равное время в обоих состояниях, т.е. температуру, при которой  $K = 1$ .

В рассматриваемой системе — наночастице  $C_{60}@C_{240}$  — переориентации оболочек при ориентационном плавлении являются переходами между состояниями, соответствующими эквивалентным минимумам потенциальной энергии системы. Таким образом, при ориентационном плавлении данной наночастицы не меняется структура системы. Для характеристики "степени расплавленности" таких систем, в которых в процессе потери порядка появляется диффузия, но не меняется структура системы, мы предлагаем величину  $K_m = \nu_l/\omega_l$ , где  $\nu_l$  — частота переходов между эквивалентными минимумами потенциальной энергии системы, а  $\omega_l$  — частота такого колебания системы, при котором движение частиц системы направлено по пути перехода. Температурой потери порядка в рассматриваемых системах мы предлагаем считать такую температуру  $T_c$ , при которой  $K_m = 1$ , т.е. половина соответствующих колебаний системы сопровождается переходом в эквивалентный минимум. Отметим, что предложенное определение (в отличие от приведенного выше определения для систем с переходами между различными минимумами) соответствует температуре потери ближнего порядка и не имеет аналогий с фазовыми переходами в макроскопических системах.

Для наночастицы  $C_{60}@C_{240}$  величиной, характеризующей ее ориентационное плавление, будет  $K_r = \nu/\omega$ , где  $\nu$  — частота переориентаций оболочек,  $\omega$  — частота вращательных колебаний оболочек. Равенство  $K_r = 1$  означает, что в половине случаев относительное вращательное колебание оболочек начавшись в одном минимуме зависимости полной энергии наночастицы от углов взаимной ориентации оболочек, завершается не возвращением в этот минимум, а переходом в соседний. Оценка с помощью проведенного моделирования показывает, что для наночастицы  $C_{60}@C_{240}$  с формой  $D$  второй оболочки температура ориентационного плавления  $T_c$  (соответствующая  $K_r = 1$ ) составляет  $T_c \simeq 60$  К (частота вращательных колебаний оболочек определена по максимуму в спектре либронов).

Согласно выполненным в данной работе расчетам, величина барьеров для относительного вращения оболочек

очень чувствительна к форме оболочек. По этой причине возможность ориентационного плавления многооболочечных углеродных наночастиц определяется их формой. Наночастицы, получаемые в дуговом разряде, обычно имеют граненую форму [3,4]. Однако при облучении электронами они меняют свою форму на почти сферическую [25,35,38], что должно приводить к уменьшению барьеров для относительного вращения оболочек и, следовательно, температуры ориентационного плавления. Различные теоретические работы предсказывают как граненую [7,10], так и сферическую [11,13] форму для многооболочечных наночастиц, а также переход от граненой к сферической форме для оболочек, содержащих более 3500 атомов [39]. Кроме того, рассчитана трансформация граненых наночастиц в сферические при увеличении температуры [10,12]. В этом случае барьеры для относительного вращения оболочек могут уменьшаться при увеличении температуры из-за изменения формы оболочек. Полученная температура ориентационного плавления наночастицы  $C_{60}@C_{240}$   $T_c \simeq 60$  К более чем на порядок меньше температуры разрушения оболочек. Поэтому мы предполагаем, что ориентационное плавление может происходить также в углеродных наночастицах и коротких нанотрубках [40] из нескольких оболочек.

Углеродные наночастицы с оболочечной структурой не являются единственным примером наночастиц с различными типами взаимодействия между атомами одной и той же и соседних оболочек. Например, была получена двухоболочечная наночастица из  $MoS_2$  [13]. Мы полагаем, что ориентационное плавление может происходить также в наночастицах из этого и других аналогичных материалов со слоистой структурой ( $MX_2$ ,  $M = Mo, W, X = S, Se$ ).

Ориентационное плавление наночастиц с оболочечной структурой может быть экспериментально обнаружено при исследовании ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния по температурной зависимости ширины спектральных линий. При вращательной диффузии оболочек в этой ширине должен быть вклад типа Аррениуса (аналогично поведению пластических кристаллов, см., например, [41]). Такое исследование позволит также оценить величину барьера переориентации. Кроме того, при ориентационном плавлении может наблюдаться уменьшение ширины линий ЯМР.

## Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 6042, 162 (1985).
- [2] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiroupolos, D.R. Huffman. *Nature* **347**, 6291, 354 (1990).
- [3] S. Iijima. *J. Cryst. Growth* **50**, 675 (1980).
- [4] D. Ugarte. *Chem. Phys. Lett.* **198**, 6, 596 (1992).
- [5] M. Yoshida, E. Osawa. *Full. Sci. Technol.* **1**, 1, 54 (1993).
- [6] D. Tomanek, W. Zhang, E. Krastev. *Phys. Rev.* **B48**, 20, 15461 (1993).
- [7] A. Maiti, C.J. Brabec, J. Bernhole. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 20, 3023 (1993).
- [8] D. York, J.P. Lu, W. Yang. *Phys. Rev.* **B49**, 12, 8526 (1994).
- [9] G.E. Scuceria. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 3–4, 193 (1995).
- [10] A. Maiti, C.J. Brabec, J. Bernhole. *Mod. Phys. Lett.* **B7**, 29–30, 1883 (1993).
- [11] J.P. Lu, W. Yang. *Phys. Rev.* **B49**, 16, 11421 (1994).
- [12] A. Maiti, C.J. Brabec, J. Bernhole. *Chem. Phys. Lett.* **219**, 5–6, 473 (1994).
- [13] D.J. Srolovita, S.A. Safran, M. Homyonfer, R. Tenne. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 10, 1779 (1995).
- [14] Ю.Е. Лозовик. *УФН* **153**, 2, 356 (1987).
- [15] Yu.E. Lozovik, V.A. Mandelsham. *Phys. Lett.* **A145**, 5, 269 (1990).
- [16] Yu.E. Lozovik, E.A. Rakoch. *Phys. Lett.* **A240**, 6, 311 (1998).
- [17] V.M. Bedanov, F.M. Peeters. *Phys. Rev.* **B49**, 4, 2667 (1994).
- [18] G.E. Astrakharchik, A.I. Belousov, Yu.E. Lozovik. *Phys. Lett.* **B258**, 2–3, 123 (1999).
- [19] Yu.E. Lozovik, E.A. Rakoch. *Phys. Rev.* **B57**, 2, 1214 (1998).
- [20] Yu.E. Lozovik, E.A. Rakoch. *Phys. Lett.* **A235**, 1, 55 (1997).
- [21] M. Porto, M. Urbakh, J. Klafter. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 26(I), 6058 (2000).
- [22] Y.K. Kwon, D. Tomanek. *Phys. Rev.* **B58**, 24, R16001 (1998).
- [23] Y.K. Kwon, D. Tomanek. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 7, 1483 (2000).
- [24] S. Iijima. *J. Phys. Chem.* **91**, 13, 3466 (1987).
- [25] D. Ugarte. *Nature* **359**, 6397, 707 (1992).
- [26] D.H. Parker, P. Wurz, K. Chatterjee, K.R.E. Lykke, J.E. Hunt, M.J. Pellin, J.C. Hemminger, D.M. Gruen, L.M. Stock. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7499 (1991).
- [27] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R.E. Haufler, L.P.E. Chibante, J. Fure, L. Wang, J.M. Alford, R.E. Smalley. *J. Phys. Chem.* **95**, 20, 7564 (1991).
- [28] Yu.E. Lozovik, A.M. Popov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **6**, 33 (1994).
- [29] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов, *УФН* **167**, 7, 751 (1997).
- [30] C. Pishoti, J. Yarger, A. Zetti. *Nature* **395**, 6704, 771 (1998).
- [31] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. *Nature* **353**, 6340, 147 (1991).
- [32] A. Cheng, M.L. Klein. *J. Phys. Chem.* **95**, 18, 6750 (1991).
- [33] Q. Jiang, H. Xia, Z. Zhang, D. Tian. *Chem. Phys. Lett.* **191**, 1–2, 197 (1991).
- [34] Yu.E. Lozovik, A.M. Popov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **8/9**, 63 (1997).
- [35] D. Ugarte. *Europhys. Lett.* **22**, 1, 45 (1993).
- [36] P. Borrmann, O. Mulken, J. Hurting. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 11, 3511 (2000).
- [37] J. Jellinek, T.L. Beck, R.S. Berry. *J. Chem. Phys.* **84**, 5, 2783 (1986).
- [38] D. Ugarte. *Chem. Phys. Lett.* **207**, 4–6, 473 (1993).
- [39] A. Perez-Garrido. *Phys. Rev.* **B62**, 11, 6979 (2000).
- [40] Yu.E. Lozovik, *Low-Dim. Struct.* (2002), in press.
- [41] Г.Н. Жижин, Ю.Е. Лозовик, М.А. Москалова, А. Усманов. *ДАН* **190**, 1/3, 301 (1970).