

Формирование нанообъектов при трансформации аморфного углерода

Синица А.С.¹, Книжник А.А.¹, Потапкин Б. В.¹.¹Национальный Исследовательский Центр “Курчатовский Институт”

Несмотря на то, что молекулы-фуллерены известны в течение уже почти 20 лет, с момента их открытия в начале 1990-х годов, текущий механизм образования фуллеренов сих пор остается неизвестным. После разработки Крэчмером и коллегами известного метода получения фуллеренов в макроскопическом количестве [1], включающим термическое испарение графитовых электродов (за счет их резистивного нагрева или в дуговом разряде) и экстракцию фуллеренов из полученной сажи, плазменные методы получения значительное развитие. Однако до сих пор остается открытым вопрос о механизме образования фуллеренов в этом процессе. Некоторые механизмы роста фуллеренов были предложены для дачи объяснений о том, как высоко структурированные молекулы фуллеренов образуются из хаотических смесей атомов углерода и малых молекул (что как раз соответствует плазменным технологиям получения фуллеренов, подробнее о предложенных механизмах образования см. обзор [2]). В то время как один из самых интересных свойств другой аллотропной формы углерода, углеродных нанотрубок, является их способность инкапсуляции молекулы и их ограничения, с формированием квази-1D массивов [3]. В нашей работе мы исследуем процесс трансформации аморфной структуры углерода в фуллерен внутри ОУН. Исследуется как трансформация при высокой температуре, так и при облучении аморфной структуры электронами. Проводится атомистическое моделирование на основе эмпирических потенциалов и молекулярной динамики.

Формирование фуллеренов наблюдается из различных исходных структур. Разнообразие этих исходных структур может быть показано с помощью следующих примеров: лазерная абляция высших оксидов углерода производит кольца C_{18} , C_{24} и C_{30} , которые сливаются в большие углеродные кластеры, а затем трансформируются в фуллерены, превращение би- и трициклических кластеров, состоящих из 34-60 атомов, в фуллерены, превращение хлопьев графена в фуллерен под электронным пучком [4].

Согласно расчетам теории функционала плотности, фуллерен - основное состояние для углеродных систем, состоящих из более чем 20 атомов. Теоретические соображения дают верхний предел термодинамической стабильности фазы фуллеренов или многослойных фуллеренов (nano-onion, углеродный «лук») - около 1000 атомов [5]. Таким образом, образование фуллерена должно сопровождаться уменьшением потенциальной энергии независимо от исходной структуры углеродной системы. Из перечисленных выше, гипотеза

[2] предполагает, что при формировании фуллерена происходит спонтанная самоорганизация структуры углерода. При этом «порядок» возникает через многие изменения структуры, вызванные термодинамическими флуктуациями без каких-либо определенных термодинамически устойчивых промежуточных структур. Здесь мы предлагаем новую возможную исходную структуру в список начальных систем образования фуллеренов, упомянутых выше: мы исследуем процесс превращения аморфного углерода в фуллерен. Проведенные расчеты подтверждают гипотезу образования фуллеренов в результате самоорганизации аморфной структуры.

На начальном этапе в центре исходной структуры образуется замкнутая полость (см. рис. 1, (a) - (c)), вокруг которого свободно «болтаются» (dangling) цепочки из приблизительно 8-10 атомов углерода. В "критический момент" (около 10 нс, см. рис. 1, (d) - (f)) из аморфной структуры быстро формируется закрытая оболочка из атомов углерода (что показывают быстрые скачки на нижнем графике на рис. 1). Хотя этот "фуллерен" содержит много различных дефектов, например, многоугольники, которые состоят из 10 или даже более атомов углерода. Далее эти крупные полигоны переходят уже в небольшие 6-8-угольники, таким образом, общее количество полигонов резко возрастает и образуется близкая к идеальному фуллерену структуры.

Было проведено атомистическое моделирование трансформации аморфного углерода, основанные на использовании эмпирических реакционных потенциалов и метода молекулярной динамики. Во всех расчетах аморфная структура превращается в закрытые фуллереноподобные структуры. Среднее время формирования таких структур в этих условиях весьма мало и лишь немного выше, чем формирование сходной структуры при трансформации идеальных гексагональных хлопьев [6]. Очевидно, что "самоорганизации" происходит от "центра" структуры к краям, а на первом этапе полость образуется в центре исходной структуры. Эта начальная структура содержит большие полигоны и «болтающиеся» углеродные цепи вокруг неё, но постепенно реорганизуется в структуру-фуллерен. Молекулярно-динамическое моделирование подтверждает гипотезу образования фуллеренов в результате самоорганизации.

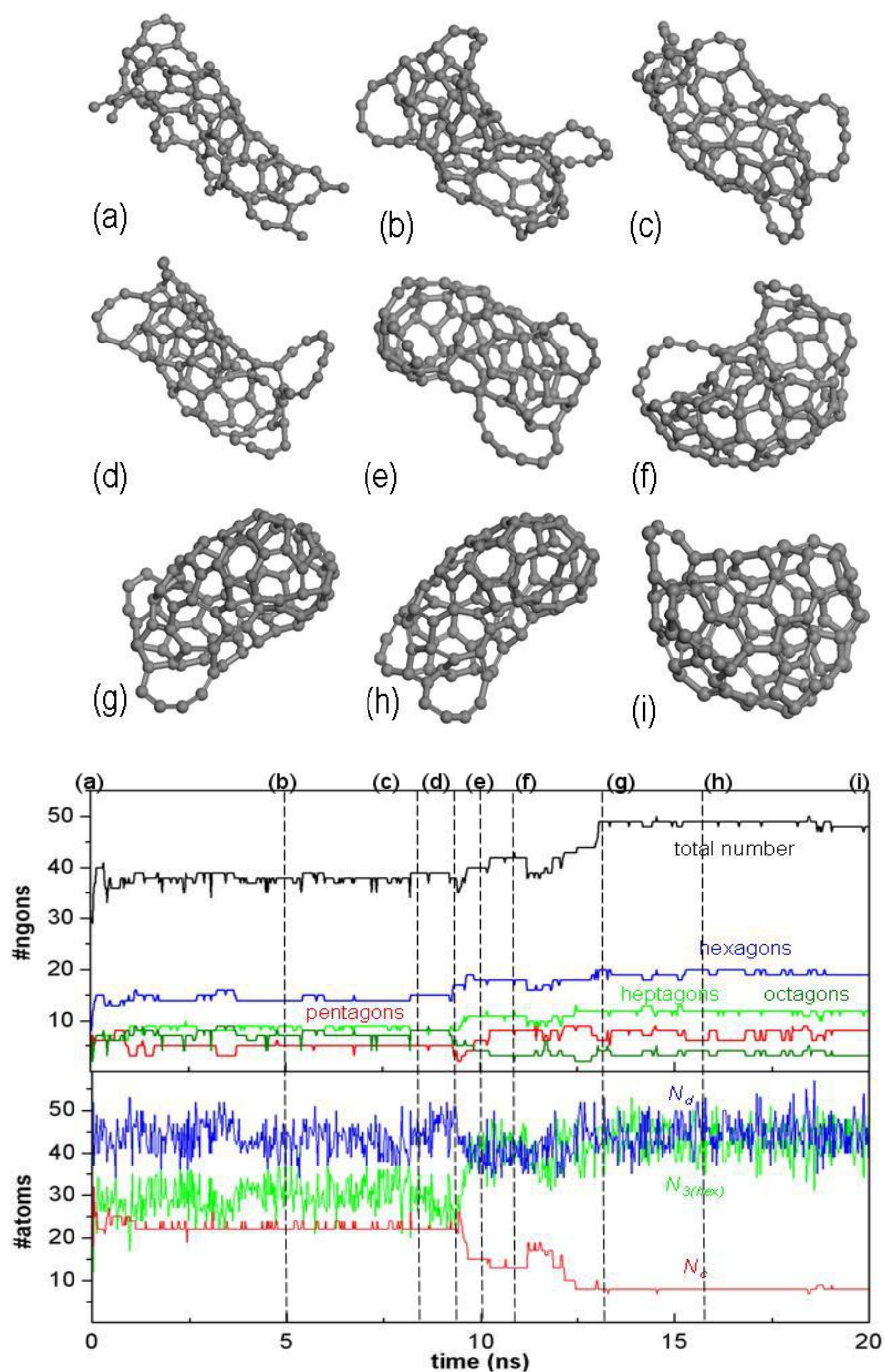


Рис. 1. Пример одной из молекулярно-динамических траекторий: трансформация аморфного углерода в фуллерен. Аморфная структура состоит из $N_0 = 96$ атомов углерода, $T = 2500$ К. На обоих графиках: ОХ - время моделирования в наносекундах (а) - исходная структура, (b) - 5 нс, (c) - 8,5 нс, (d) - 9,5 нс, (e) - 10 нс, (f) - 11 нс, (g) - 13 нс, (h) - 16 нс, (i) - 20 нс. ОУ-верхний график: число атомов углерода конкретного типа: N_c - атомы в цепочках, не взаимодействующие с кластером N_i , N_d - трикоординированные атомы углерода, принадлежащие к негексагональным кольцам, $N_{3(HEX)}$ - трикоординированные атомы в гексагональных кольцах; ОУ-осью нижний график - количество полигонов различных типов (черная линия - общее количество).

Лумепамыра

1. *Kratschmer W*, The story of making fullerenes – *Nanoscale*.– 2011.–Vol. 3, № 6.– P. 2485-2489.
2. *S. Irle, G.S. Zheng, Z. Wang, K. Morokuma*, The C60 Formation Puzzle “Solved”: QM/MD Simulations Reveal the Shrinking Hot Giant Road of the Dynamic Fullerene Self-Assembly Mechanism; – *J. Phys. Chem. B*, – 2012, 110, 14531.
3. *A. N. Khlobystov, D. A. Britz and G. A. D. Briggs*, Molecules in carbon nanotubes; – *Acc. Chem. Res.*, 2005, – 38, 901.
4. *A. Chuvilin, U. Kaiser, E. Bichoutskaia, N. A. Besley, A. N. Khlobystov*, Direct transformation of graphene to fullerene. – *Nat. Chemistry*, – 2010, 2, 450-453.
5. *A. S. Barnard, S.P. Russo, and I.K. Snook*; – Size dependent phase stability of carbon nanoparticles: Nanodiamond versus fullerenes – *J. Chem. Phys.* – 2003, 118, 5094-5097.
6. *I. V. Lebedeva, A. A. Knizhnik, A. M. Popov and B. V. Potapkin*; – Ni-Assisted Transformation of Graphene Flakes to Fullerenes - *J Phys. Chem. C*, 2012, 116, 6572.