

УДК 541.621.22:547.62

ПРОЦЕССЫ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ФУЛЛЕРЕНОВЫХ СМЕСЯХ

© 2023 г. Р. Р. Хайруллина^{1, *}, Р. М. Хуснутдинов^{1, 2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук”,
Ижевск, Россия

*E-mail: raniya-art@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Изучены локальные структурные особенности фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) для широкой области температур, с целью выяснения механизма формирования икосаэдрического ближнего порядка в бинарных молекулярных жидкостях. Выявлено наличие икосаэдрических кластеров в фазе переохлажденного расплава и определена критическая температура стеклования.

DOI: 10.31857/S0367676523702782, EDN: GFLTWW

ВВЕДЕНИЕ

Заметным событием в области химии углерода стало открытие в 20 веке новой аллотропной модификации углерода — фуллеренов [1]. Фуллерены — это устойчивые молекулярные формы углерода, которые состоят из 20 и более углеродных атомов [2]. В последнее время большое число работ посвящено изучению свойств конденсированных однокомпонентных фуллереновых систем — фуллеритов C_n ($n \in [20, 720]$) [3, 4]. Наиболее изученными здесь являются системы, состоящие из молекул C_{60} и C_{70} [5, 6]. В то время как исследования конденсированных фаз высших фуллеренов и их смесей затруднены сложностью их получения [7, 22].

В последнее время особый интерес у исследователей вызывает изучение полиаморфных переходов в однокомпонентных и бинарных фуллереновых системах, которые происходят при изменении термодинамических параметров: температуры, давления, а также при облучении [8–11, 23]. В отличие от полиморфных превращений в кристаллических системах, в которых переходы обусловлены прежде всего изменением удельного объема и энтропии, полиаморфные переходы связаны в первую очередь с изменением ближнего структурного порядка (типа связи, координации ближайших соседей и т.п.). В настоящей работе исследуются локальные структурные особенности равновесного и переохлажденного расплава фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) с целью выяснения механизма формирования

икосаэдрического ближнего порядка в бинарных молекулярных жидкостях.

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Молекулярно-динамическое моделирование расплава фуллереновой смеси выполнялось в NpT-ансамбле при давлении $p^* = 0.07$ ($p = 3.5$ МПа) в температурном диапазоне $T^* = [0.10–0.60]$ ($T = [309–1856]$ К)¹. Исследуемая система состояла из 32000 молекул (6400 и 25600 молекул фуллеренов C_{60} и C_{70} соответственно), расположенные в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между молекулами задавалось с помощью эффективного потенциала межмолекулярного взаимодействия сферического типа — потенциала Жирифалько [12–14]:

$$U_{\alpha\beta}(r) = -\frac{\eta_{\alpha\beta}}{s_{\alpha\beta}} \left[\frac{1}{(s_{\alpha\beta} - 1)^3} + \frac{1}{(s_{\alpha\beta} + 1)^3} - \frac{1}{(s_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta})^3} - \frac{1}{(s_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha\beta})^3} \right] + \frac{\lambda_{\alpha\beta}}{s_{\alpha\beta}} \left[\frac{1}{(s_{\alpha\beta} - 1)^9} + \frac{1}{(s_{\alpha\beta} + 1)^9} - \frac{1}{(s_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta})^9} - \frac{1}{(s_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha\beta})^9} \right]. \quad (1)$$

Здесь $s_{\alpha\beta} = r/\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\beta} = (a_\alpha + a_\beta)/2$ — есть среднее межмолекулярное расстояние, $\delta_{\alpha\beta} = (a_\alpha - a_\beta)/(a_\alpha +$

¹ Здесь и далее по тексту плотность и температура представлены в приведенных единицах.

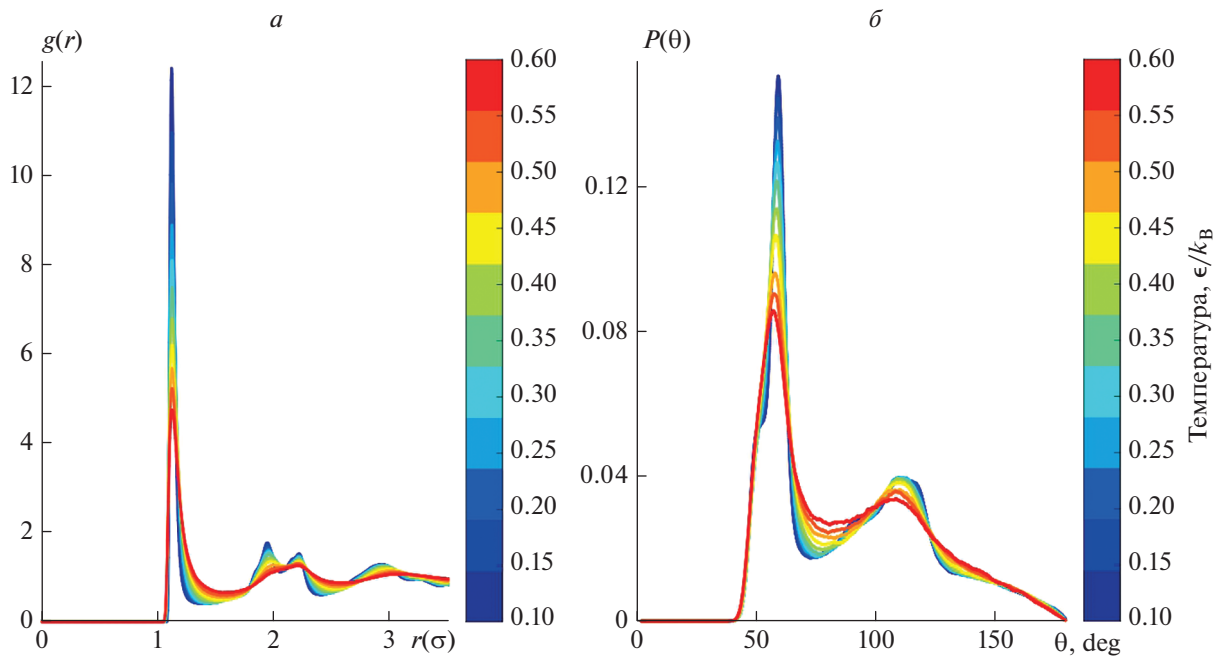


Рис. 1. Функции радиального $g(r)$ (а) и углового $P(\theta)$ распределений (б) ближайших соседей в расплаве фуллереновой смеси при различных температурах.

+ a_β), коэффициенты $\eta_{\alpha\beta}$ и $\lambda_{\alpha\beta}$ определяются выражениями:

$$\eta_{\alpha\beta} = \frac{C_{\alpha\beta}}{48a_\alpha a_\beta (a_\alpha + a_\beta)^4}, \quad \lambda_{\alpha\beta} = \frac{D_{\alpha\beta}}{36a_\alpha a_\beta (a_\alpha + a_\beta)^{10}}, \quad (2)$$

где $C_{\alpha\beta}$ и $D_{\alpha\beta}$ есть размерные постоянные, a_n — размер молекулы фуллерена C_n , определяемый как $a_n = a_{60}\sqrt{n/60}$, a_{60} есть размер молекулы C_{60} [14]. Для удобства все величины будут измеряться в приведенных единицах: длины в единицах $\sigma = 0.959$ нм, энергия — в единицах $\epsilon = 0.444 \cdot 10^{-19}$ Дж, температура — в k_B/ϵ , плотность — в σ^3 , время — в единицах $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$, где m — масса молекулы фуллерена C_{60} , k_B — постоянная Больцмана. Амфорная фаза расплава была получена процедурой быстрого охлаждения со скоростью $\gamma^* = 0.0016$ ($\gamma = 10^{12}$ К/с). Интегрирование уравнений движений молекул выполнялось с помощью алгоритма Верлэ в скоростной форме с временным шагом $\tau^* = 0.001$ ($\tau = 5.0$ фс). Для приведения системы в состояние термодинамического равновесия программой было выполнено 10^6 временных шагов и 10^5 шагов для вычисления структурных характеристик и функций распределения, а также для выполнения кластерного анализа. Для сокращения времени вычислений взаимодействие частиц на расстояниях $r_{\text{cut}} \geq 2.5\sigma$ не учитывалось.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 1 представлены функции радиального $g(r)$

$$g(r) = \sum_{\alpha=\beta} W_{\alpha,\beta} g_{\alpha,\beta}(r) + 2 \sum_{\alpha \neq \beta} W_{\alpha,\beta} g_{\alpha,\beta}(r) \quad (3)$$

и углового $P(\theta)$ распределений ближайших соседей

$$P(\theta) = \frac{V}{N(N-1)(N-2)} \times \left\langle \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N \delta(\theta - \theta_{ijk}) \right\rangle \quad (4)$$

в расплаве фуллереновой смеси при различных температурах. Здесь δ есть функция Дирака, $g_{\alpha\beta}(r)$ — парциальные компоненты радиальной функции распределения молекул

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{L^3}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{j=1}^{N_\alpha} \frac{n_{j\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle, \quad \alpha, \beta \in \{C_{60}, C_{70}\}, \quad (5)$$

определяющие плотность вероятности расположения пары молекул в диапазоне от r до $r + \Delta r$. Величина $n_{j\beta}(r)$ определяет число молекул сорта β в сферическом слое толщиной Δr на расстоянии r от j -ой молекулы, L — длина ребра моделируемой ячейки, N_α и N_β число молекул сорта α и β соответственно. Величины $W_{\alpha\beta} = x_\alpha x_\beta f_\alpha f_\beta / (x_i f_i^2)$ есть весовые факторы, x_i и f_i есть концентрации и длины рассеяния молекул фуллеренов соответ-

ственно. Длину рассеяния f_n рассматриваем как величину, соизмеримую с размером молекулы фуллерена C_n . Из рисунка видно, что с уменьшением температуры пики в функции радиального распределения становятся более выраженными, наблюдается расщепление второго пика. Как известно, такие особенности в поведении радиальной функции свидетельствуют о формировании локальных структур и характерны для аморфных материалов [15]. Тот факт, что ближний порядок изменяется при охлаждении системы, подтверждается видом функции углового распределения $P(\theta)$ при различных температурах. Как видно из рисунка, переохлажденный расплав характеризуется более выраженными максимумами в функции распределения $P(\theta)$, а также дополнительным плечом при $\theta = 150^\circ$, который указывает на сложный политетраэдрический порядок [16].

С целью выявления изменений в ближнем порядке в бинарной молекулярной жидкости были рассчитаны температурные зависимости параметров трансляционного [17]

$$\rho = \frac{1}{r_{\max}} \int_0^{r_{\max}} |g(r) - 1| dr, \quad (6)$$

и ориентационного порядков [18, 19]

$$Q_l = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} \left| \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})}{\sum_{i=1}^N N_b(i)} \right|^2 \right). \quad (7)$$

Здесь $N_b(i)$ – число ближайших соседей для i -той молекулы, $Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ – сферические гармоники, а θ_{ij} и φ_{ij} – полярные и азимутальные углы, соответственно. Следует отметить, что каждый тип кристаллической решетки характеризуется уникальным набором значений параметров ориентационного порядка Q_l (где $l = 4, 6, 8, \dots$). Так, сравнивая рассчитанные значения Q_l , со значениями Q_l^{id} для идеальных решеток, можно определить наличие упорядоченных структур. Для идентификации кристаллической структуры обычно используются вращательные инварианты второго рода (Q_4, Q_6), которые легко вычисляются для идеальных кристаллов. Указанные инварианты для разных типов решеток приведены в табл. 1. Для жидкости значения представленных параметров близки к нулю.

Для оценки температуры перехода из жидкого состояния в аморфную фазу был рассчитан параметр порядка Вендта–Абрахама [20] $R^{\text{WA}} = g_{\min}/g_{\max}$. Здесь $g_{\max}$ и $g_{\min}$ представляют значения первого максимума и первого минимума ра-

Таблица 1. Параметры ориентационного порядка для гранецентрированной кубической (ГЦК), гексагональной плотноупакованной (ГПУ), простой кубической (ПК), объемно-центрированной кубической (ОЦК) и икосаэдрической (ИКО) кристаллических структур

Кристаллическая симметрия	Q_4	Q_6
ГЦК	0.190	0.574
ГПУ	0.097	0.484
ПК	0.763	0.353
ОЦК	0.082	0.500
ИКО	0	0.663

диальной функции распределения частиц соответственно.

На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров трансляционного (а) и ориентационного (б) порядков. Во вставке к рис. 2 представлена температурная зависимость параметра Вендта–Абрахама. По пересечению интерполяционных линий была определена критическая температура стеклования системы, которая составила $T_c^* = 0.40 \pm 0.01$ ($T_c \approx 1238$ К). Как видно из рис. 2 с уменьшением температуры наблюдается заметное увеличение трансляционного порядка и уменьшение ориентационного порядка, что свидетельствует о формировании в системе ближнего икосаэдрического порядка.

Детальный анализ ближнего порядка в переохлажденной фуллереновой смеси был выполнен в рамках кластерного анализа, основанного на методе многогранников Вороного [21, 22]. Метод многогранников Вороного представляет собой разбиение плоскости некоторого конечного множества точек на многоугольники. Иногда многогранники Вороного сопоставляются с многоугольниками Дирихле и ячейками Вигнера–Зейтца. Многогранник Вороного описывается индексами $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$. Здесь величина n_i обозначает количество граней с i ребрами, сумма же значений n_i определяет координационное число системы, т.е. $z = \sum_i n_i$. Преимуществом метода многогранников Вороного по сравнению с другими методами структурного и кластерного анализов заключается в способности выявлять в системе как идеальные, так и искаженные кристаллические структуры. Так, например, идеальный икосаэдрический кластер с пятилучевой симметрией описывается индексом Вороного $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, в то время как искаженные ИКО-кластеры обозначаются индексами $\langle 0, 1, 10, x \rangle$, $\langle 0, 2, 8, x \rangle$, (где $x = 1, 2, 3, 4$). Стоит отметить, что традиционный метод Вороного не способен различить идеальные или почти идеальные кристаллические структуры с ГЦК и ГПУ симметриями. Так, для обоих типов

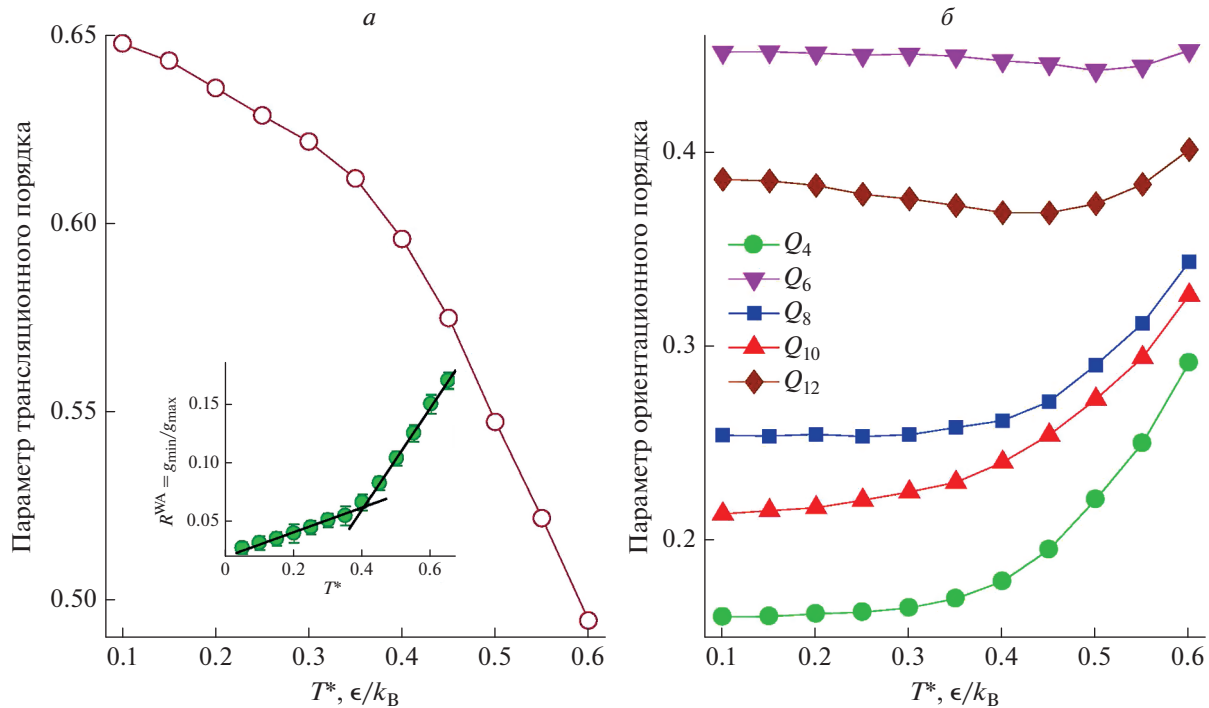


Рис. 2. Температурные зависимости параметров трансляционного (а) и ориентационного (б) порядков. Вставка: Температурная зависимость параметра Вендта–Абрахама. Пересечение интерполяционных линий определяет критическую температуру стеклования системы, которая составляет $T_c^* = 0.40 \pm 0.01$ ($T_c \approx 1238$ К).

кристаллических структур (ГЦК и ГПУ) индексы Вороного принимают значения равные $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$. Для различных типов симметрии кристаллов индексы Вороного представлены в табл. 2.

На рис. 3 представлено распределение параметров ориентационного порядка на диаграмме (Q_4 , Q_6) для расплава фуллереновой смеси при различных температурах (зеленые и красные точки отмечены при температурах $T^* = 0.60$ и $T^* = 0.10$ соот-

ветственно) (левая колонка) и распределение основных кластеров Вороного при тех же температурах (правая колонка). Как видно из рисунка, оба метода кластерного анализа, основанные на вычислении вращательных инвариантов и расчете многогранников Вороного демонстрируют наличие икосаэдрических кластеров в фазе переохлажденного расплава фуллереновой смеси. Так, в переохлажденном расплаве фуллереновой смеси ближ-

Таблица 2. Индексы Вороного для различных типов кристаллических симметрий

Кристаллическая симметрия	Индексы Вороного	Комментарии
ГЦК	$\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$	Идеальный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 3, 6, 5 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 4, 4, 7 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
ГПУ	$\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$	Идеальный ГПУ-многогранник
ОЦК	$\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$	Идеальный ОЦК-многогранник
ИКО	$\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$	Идеальный ИКО-многогранник
	$\langle 0, 1, 10, x \rangle$, $x = 1, 2, 3, 4$	Искаженный ИКО-многогранник
	$\langle 0, 2, 8, x \rangle$, $x = 1, 2, 3, 4$	Искаженный ИКО-многогранник

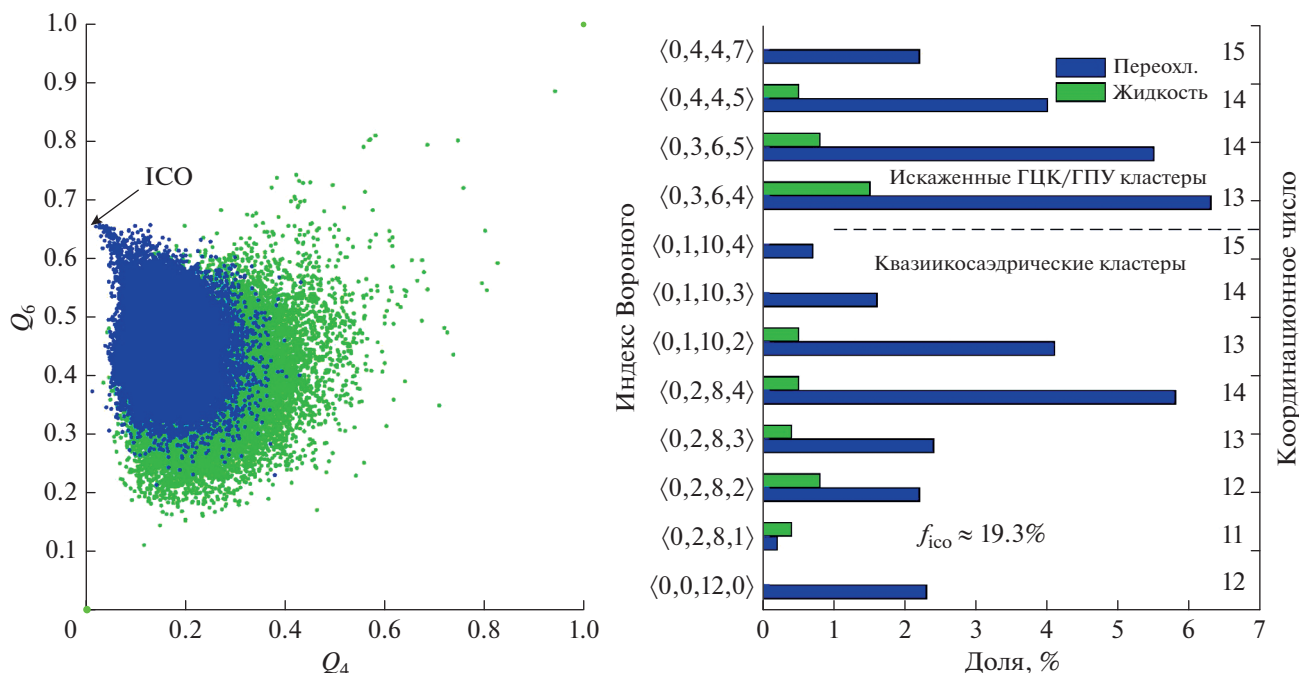


Рис. 3. Распределение параметров ориентационного порядка на диаграмме (Q_4 , Q_6) для расплава фуллереновой смеси при различных температурах (зеленые и красные точки отмечены при температурах $T^* = 0.60$ и 0.10 соответственно) (левая колонка) и распределение основных кластеров Вороного при тех же температурах (правая колонка).

ний икосаэдрический порядок образован незначительным количеством идеальных икосаэдрических кластеров ($\sim 2.3\%$) и некоторым набором искаженных икосаэдрических кластеров ($\sim 17\%$), обозначенных индексами Вороного: $\langle 0, 1, 10, x \rangle$ и $\langle 0, 2, 8, x \rangle$, где $x = 1, 2, 3$ и 4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлены результаты структурного и кластерного анализа на основе данных моделирования молекулярной динамики фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) для широкой области температур, включающее равновесное жидкое состояние и фазу переохлажденного расплава. Показано, что с уменьшением температуры наблюдается рост значений параметра трансляционного порядка, в то время как значения параметра ориентационного порядка уменьшается. Это свидетельствует о формировании ближнего икосаэдрического порядка в переохлажденной фазе бинарной фуллереновой смеси [23, 24]. Установлено, что структура переохлажденной бинарной молекулярной жидкости характеризуется наличием в основном искаженными икосаэдрическими кластерами (включающие фрагменты и квази-икосаэдрические кластеры), а также незначительным количеством идеальных икосаэдрических кластеров ($\sim 2.3\%$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00508). Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова и на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 11. С. 1094; Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. No. 11. P. 981.
2. Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 5. С. 28.
3. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
4. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
5. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Ляпин С.Г. и др. // УФН. 1997. Т. 167. С. 1019; Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Lyapin S.G. // Phys. Usp. 1997. V. 40. No. 6. P. 969.
6. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1995. Т. 165. С. 977; Eletsckii A.V., Smirnov B.M. // Phys. Usp. 1995. V. 38. P. 965.
7. Бражкин В.В., Ляпин А.Г. // УФН. 1996. Т. 166. С. 893; Brazhkin V.V., Lyapin A.G. // Phys. Usp. 1996. V. 39. No. 6. P. 837.

8. Агафонов С.С., Глазков В.П., Кокин И.Ф., Соменков В.А. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 6. С. 1245; Agafonov S.S., Glazkov V.P., Kokin I.F., Somenkov V.A. // Phys. Solid State. 2010. V. 52. No. 6. P. 1329.
9. Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V., Somenkov V.A., Filonenko V. P. // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 83. P. 104.
10. Хуснутдинов Р.М., Мокишин А.В., Тахавиев И.Д. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 2. С. 393; Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V., Takhaviev I.D. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. No. 2. P. 412.
11. Хуснутдинов Р.М., Хайруллина Р.Р. // ФТТ. 2023. Т. 65. № 1. С. 164.
12. Girifalco L.A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 5370.
13. Kniaź K., Fischer J.E., Girifalco L.A. et al. // Solid State Commun. 1995. V. 96. P. 739.
14. Zubov V.I., Zubov I.V. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 14627.
15. Хуснутдинов Р.М., Мокишин А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 5. С. 677; Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. No. 5. P. 640.
16. Jakse N., Le Bacq O., Pasturel A. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. Art. No. 174203.
17. Yan Z., Buldyrev S.V., Kumar P. et al. // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. Art. No. 051201.
18. Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 784.
19. Lechner W., Dellago C. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. Art. No. 114707.
20. Хуснутдинов Р.М., Хайруллина Р.Р., Юнусов М.Б. // ФТТ. 2023. Т. 65. № 2. С. 339.
21. Wang C.C., Dong K.J., Yu A.B. // AIP Conf. Proc. 2013. V. 1542. P. 353.
22. Pan S.-P., Feng S.-D., Qiao J.-W. et al. // Sci. Reports. 2015. V. 5. P. 16956.
23. Блантер М.С., Бражкин В.В., Филоненко В.П., Борисова П.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 9. С. 1207; Blanter M.S., Brazhkin V.V., Filonenko V.P., Borisova P.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 9. P. 1096.
24. Борисова П.А., Блантер М.С., Бражкин В.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 9. С. 990; Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. P. 765.

Glass formation processes in fullerene mixtures

R. R. Khairullina^{a, *}, R. M. Khusnutdinoff^{a, b}

^aKazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

^bUdmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426068 Russia

*e-mail: raniya-art@mail.ru

The local structural features of the A₂₀B₈₀ fullerene mixture (where A = C₆₀ and B = C₇₀) are studied by the molecular dynamics simulations for a wide temperature range, including the phase of an equilibrium liquid phase and a supercooled melt, in order to elucidate the mechanism of formation of the icosahedral short-range order in binary molecular liquids. Structural and cluster analyzes revealed the presence of icosahedral clusters in the supercooled melt phase and determined the critical glass transition temperature.