

МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ГРАНИЦЕ АЛЮМИНИЙ–ФУЛЛЕРЕН C₆₀

В. В. Решетняк^{a*}, *О. Б. Решетняк*^a, *А. В. Аборкин*^b, *А. В. Филиппов*^{a,c}

^a ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
108840, Троицк, Москва, Россия

^b Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых
600000, Владимир, Россия

^c Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 июля 2021 г.,
после переработки 17 сентября 2021 г.
Принята к публикации 17 сентября 2021 г.

Предложена модель взаимодействия атомов алюминия и углерода на границе Al/C₆₀. В рамках теории функционала плотности рассчитаны энергия связи и положение фуллера на подложке Al(111). Полученные результаты использованы для определения параметров потенциала Леннарда-Джонса, который затем применялся в исследованиях методом молекулярной динамики. Проведенное теоретическое исследование десорбции фуллеренов с алюминиевой подложки показало хорошее согласие результатов с известными из литературы экспериментальными данными. Изучены капиллярные эффекты, возникающие на границе между расплавом алюминия и погруженными в него фуллеренами. Положительное значение удельной свободной энергии, приходящейся на единицу поверхности Al/C₆₀, указывает на слабую смачиваемость молекул расплавом. Рассчитанное значение времени диффузионной релаксации оказалось примерно на два порядка величины меньше характерного времени коагуляции фуллеренов, что указывает на наличие сил отталкивания между ними. Обсуждается активационный характер процесса коагуляции и капиллярная природа взаимодействия между фуллеренами.

DOI: 10.31857/S0044451022010084

1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные частицы различной структуры широко используются при разработке композиционных материалов с требуемыми свойствами [1–4]. В частности, значительный интерес представляют алюмоматричные композиты, наполненные фуллеренами C₆₀ [5–7].

Одним из ключевых вопросов при создании композиционных материалов является обеспечение взаимодействия матрицы и наполнителя. Взаимодействие фуллеренов C₆₀ с различными кристаллическими поверхностями алюминия ранее изучалось экспериментально [8–13] и теоретически [14]. Из работ [8–11] известно, что при взаимодействии C₆₀ с поверхностью алюминия между атомами Al и C возникает ковалентная химическая связь. На осно-

ве данных сканирующей туннельной микроскопии, фотоэлектронной спектроскопии и абсорбционной рентгеновской спектроскопии в этих работах были предложены две различные модели реконструкции поверхности: $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ и 6×6 . Установлено, что энергии связи различны для этих типов реконструкции. Структура слоя фуллеренов $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ стабильна при более низких температурах, а при 490 К покрытие приобретает структуру 6×6 . Десорбция оставшихся фуллеренов с поверхности происходит при 730 К.

Согласно данным микроскопии [8] в реконструкции $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ существуют два различных способа расположения фуллеренов на поверхности Al(111). Для них характерны различные энергии связи и расстояния между молекулой и подложкой. Модель из [14] объясняет этот эффект смещением молекулы в сторону подложки с вакансией. Последующие исследования, проведенные для поверхностей различных металлов с плотной упаковкой атомов, показа-

* E-mail: viktor.reshetnyak84@gmail.com

ли, что фуллерены склонны располагаться на этих поверхностях над вакансиями. При этом кристаллическая структура металла определяет тип реконструкции [15].

Взаимодействие между фуллеренами и поверхностями Al(100) и Al(110) менее изучены. В статье [9] показано, что при взаимодействии C₆₀ с Al(110) атомы углерода и алюминия образуют ковалентные связи, а десорбция фуллеренов происходит при 730 К. Авторы не наблюдали различных способов расположения молекул на этих поверхностях и соответствующих пиков десорбции.

В данной работе для описания взаимодействия атомов Al и C для систем Al–C₆₀ использовался потенциал Леннарда-Джонса:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где ε — глубина потенциальной ямы, а значение параметра σ определяет положение нуля потенциальной кривой. Параметры потенциала вычислялись с использованием аналитической модели взаимодействия однородной сферы с подложкой и расчетов *ab initio*. Подробное обсуждение предложенной модели приведено в разд. 3.1.

Для сравнения с экспериментом использовалась аналитическая модель процесса температурно программируемой десорбции (ТПД), основанная на приближениях теории переходного состояния. Неизвестные параметры модели определялись по предварительно рассчитанным *ab initio* значениям расстояния и энергии связи молекулы C₆₀ с поверхностью Al(111).

В методе ТПД температура системы поднимается по определенному закону (обычно линейному) в заданном диапазоне значений. Во время нагрева контролируется поток молекул с поверхности. Преимуществом подхода является возможность детального анализа десорбции, что позволяет с высокой точностью определять энергии связи для различных позиций молекул на подложке. Подробное описание метода можно найти, например, в обзорной статье [16]. В статье [13] метод ТПД был применен для исследования взаимодействия между фуллеренами C₆₀ и кристаллическими алюминиевыми поверхностями. Была определена зависимость плотности покрытия монослоя фуллеренов n от температуры T при постоянной скорости нагрева 3 К/с.

В данной работе выполнено многомасштабное исследование кинетики десорбции в различных температурных диапазонах. Для временных интервалов длительностью порядка 1 нс зависимость $n(T)$

рассчитана как аналитически, так и численно, с применением метода молекулярной динамики (МД). Для ускорения процесса десорбции при этом были использованы заниженные значения энергии связи. Для лабораторных временных интервалов, сопоставимых с характерными временами из экспериментов [13], применялась аналитическая модель и значение энергии связи, полученное в настоящей работе в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT). Сравнение показывает, что предложенная аналитическая модель и потенциал межатомного взаимодействия воспроизводят известные экспериментальные данные с высокой точностью. Результаты моделирования методом МД достаточно хорошо согласуются с аналитическими. Полученные данные обсуждаются в разд. 3.2.

В статьях [17–20] указывалось, что значения энергии связи фуллеренов с подложкой, структуры и температуры десорбции весьма близки для поверхностей некоторых различных металлов. В частности, полученные нами результаты для алюминиевой подложки очень близки к данным для подложек из благородных металлов. Это позволяет надеяться, что обобщение результатов настоящей работы на случай систем Au–C₆₀ и Ag–C₆₀ не потребует существенной доработки. Однако возможность такого обобщения требует дополнительного исследования, которое выходит за рамки данной статьи.

В настоящей работе также изучены капиллярные явления на границах между расплавленным алюминием и погруженными в него фуллеренами. Выполнен расчет скорости коагуляции, результаты которого указывают на наличие взаимодействия между фуллеренами на больших расстояниях. Установлено, что процессы коагуляции и диффузии фуллеренов имеют разные характерные времена релаксации и могут быть разделены на «медленные» и «быстрые». Давление Лапласа p и поверхностное натяжение γ были рассчитаны по данным МД. Затем, учитывая изменение объема фуллеренов под действием капиллярных сил, был вычислен объемный модуль. Обсуждению результатов исследования капиллярных явлений посвящен разд. 3.3.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛЕЙ И МЕТОДОВ ЧИСЛЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Расчет *ab initio* взаимодействия между фуллереном и поверхностью Al(111)

Расчеты в рамках DFT проводились с использованием программы CP2K [21, 22]. Расчет энергии и

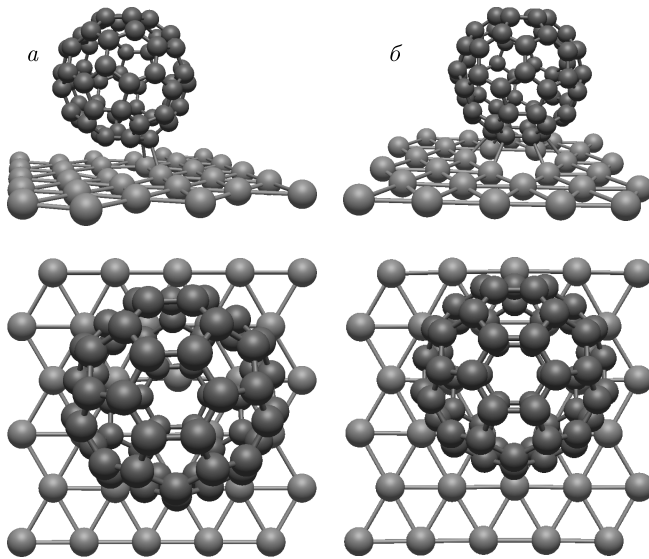


Рис. 1. Схема расположения атомов при взаимодействии фуллерена C_{60} с поверхностью Al(111). *a* — конфигурация hollow-6, подложка без вакансии; *b* — фуллерен расположен над вакансией на подложке

сил выполнялся с учетом всех электронов в рамках метода гауссовых и присоединенных плоских волн [23] с использованием базисного набора rob-TZVP [24]. Обмен и корреляция электронов учитывались в модели Пердью–Бурке–Эрнцехофа [25].

Позиции атомов и параметры гранцентрированной кубической (ГЦК) кристаллической ячейки алюминия были предварительно оптимизированы в рамках DFT. Расчетное значение параметра решетки алюминия $a = 4.0775 \text{ \AA}$ совпало с экспериментальным 4.0469 \AA [26] в пределах 1%. Полученные данные далее использовались для построения пленки Al(111) с орторомбической суперячейкой размером 5×6 и толщиной в четыре атомных слоя. Пленка располагалась в плоскости xy , расстояния между поверхностными атомами и границами расчетной ячейки в направлении z были заданы равными 10 \AA . Интегралы по зоне Бриллюэна вычислялись с использованием сетки Монхорста–Пака $3 \times 3 \times 1$ [27]. Для предварительного тестирования модели были рассчитаны значения энергии поверхности E_s и энергии образования вакансии E_v . Значение $E_s = 1.06 \text{ эВ}$ хорошо согласуется с результатами расчетов *ab initio* [28–30], где были получены значения в диапазоне от 0.67 эВ до 1.46 эВ , и экспериментальными данными из статьи [31], $E_s = 1.14\text{--}1.18 \text{ эВ}$. Рассчитанная энергия образования вакансии $E_v = 0.65 \text{ эВ}$ согласуется с данными [32], где было получено значение 0.61 эВ .

Рассматривались два варианта расположения фуллерена на алюминиевой подложке. В первом случае молекула C_{60} размещалась над одним из атомов алюминия, согласно модели hollow-6 из статьи [14]. Если на подложке нет вакансии, то это положение соответствует наиболее стабильному состоянию системы. Во втором случае фуллерен располагался над вакансией на поверхности алюминия. Относительное положение молекулы C_{60} и атомов алюминия схематично показано на рис. 1.

2.2. Атомистическое моделирование с использованием эмпирических силовых полей

Все расчеты с эмпирическими межатомными потенциалами были выполнены с использованием программы LAMMPS [33, 34]. Для учета взаимодействия между атомами углерода применялся потенциал Терсоффа [35, 36]. Для атомов алюминия была использована модель погруженного атома (EAM) с параметризацией, предложенной в [37]. Потенциал Леннарда-Джонса вида (1) использовался для описания взаимодействия между атомами углерода и алюминия. Расчет параметров потенциала обсуждается в разд. 3.1. Интегрирование уравнений движения осуществлялось численно с шагом $dt = 0.2 \text{ фс}$.

При расчете десорбции фуллеренов с поверхности алюминия были рассмотрены кристаллическая Al(111) и расплавленная алюминиевые пленки. Пленка толщиной в 10 атомных слоев была помещена параллельно плоскости xy . Размеры пленки определялись суперячейкой 36×36 для кристаллической подложки Al(111). На границах вычислительной области вдоль осей x и y были использованы периодические граничные условия (ГУ). На верхнем крае $z = z_{max}$, расположенном на расстоянии 10 нм над верхним атомным слоем, задавалось ГУ типа «отражающая стенка». Взаимодействие атомов с нижней границей определялось потенциалом Леннарда-Джонса 9–3 вида

$$w = \frac{2}{3} \pi n_1 \epsilon \sigma^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right], \quad (2)$$

где n_1 — средняя плотность атомов алюминия в подложке. В качестве параметров для алюминия были взяты следующие значения: $\epsilon = 0.174 \text{ эВ}$, $\sigma = 2.925 \text{ \AA}$ [38]. Радиус обрезки потенциала выбирался равным $r_c = 2.5\sigma \approx 7.3 \text{ \AA}$. Поскольку толщина пленки в расчетах составляла около 25 \AA , действие потенциала ограничивалось несколькими ближайшими слоями атомов алюминия, а атомы углерода не взаимодействовали с нижней границей ячейки.

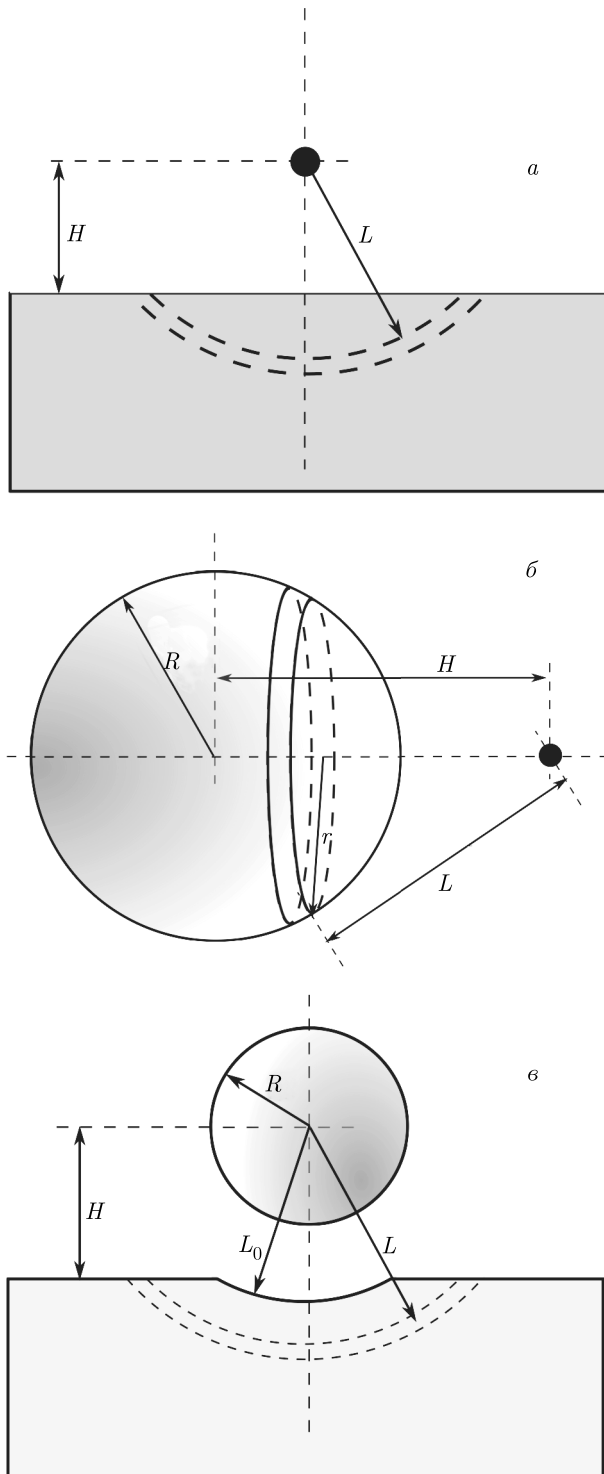


Рис. 2. Расчет взаимодействия в приближении однородного вещества со средней плотностью. *a* — разбиение подложки сферами радиуса L для интегрирования (3); *б* — разбиение сферы параллельными окружностями для расчета взаимодействия между атомом и однородной сферой; *в* — разбиение подложки сферами для расчета взаимодействия между сферой и подложкой с вакансией

Можно получить потенциал в виде (2), рассчитав энергию взаимодействия между атомом и полубесконечной однородной подложкой, предполагая при этом, что потенциал межатомного взаимодействия имеет вид (1) [39]. Для этого необходимо вычислить следующий интеграл по объему подложки:

$$w = 2\pi n_1 \int_H^\infty u(L)L(L-H)dL. \quad (3)$$

Здесь L — расстояние от атома до точек элемента объема $dV(L)$, полученного разбиением подложки сферическими поверхностями радиусами L и $L+dL$, как показано на рис. 2*a*.

Моделирование ТПД проводилось с поверхностями алюминия в кристаллическом и жидком состояниях. Пленка алюминия предварительно стабилизировалась при заданной начальной температуре 400 К в первом случае и 1000 К — во втором. Затем на поверхность помещались 108 фуллеренов в соответствии с моделью реконструкции $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$, после чего система стабилизировалась в течение 20 пс. После стабилизации система нагревалась до целевой температуры 800 К для кристалла и 2200 К для жидкости. Продолжительность нагрева составляла 1 нс. Контроль температуры осуществлялся с использованием термостата Ланжевена с параметром температурной релаксации 20 фс. Для обеспечения десорбции в заданных временных масштабах и температурном диапазоне значение параметра связи ϵ потенциала (1) для атомов углерода и алюминия было занижено, моделирование десорбции с поверхности кристаллической подложки было выполнено для значения ϵ_1 , уменьшенного в четыре раза относительно исходного ϵ , а для десорбции с поверхности расплава было задано значение $\epsilon_2 = 0.7\epsilon$. Всего было выполнено пять статистически независимых расчетов, по результатам которых вычислялась усредненная зависимость плотности покрытия от температуры $n(T)$.

Для расчета спектральной плотности колебаний центров масс молекул была рассмотрена система из 174960 атомов алюминия и углерода. Система включала пленку Al(111) из $108 \times 108 \times 10$ атомов и 972 фуллерена. В этом случае была рассмотрена только кристаллическая пленка Al(111), а в расчетах, которые проводились при $T = 300$ К, параметры потенциала взаимодействия не занижались. В ходе вычислений были определены скорости центров масс молекул в различные моменты времени. Полученные результаты использовались для расчета спектральной плотности колебаний $S(\omega)$ по формуле [40]

$$S = 2 \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_z(t) \cdot \mathbf{v}_z(0) \rangle \cos(\omega t) dt. \quad (4)$$

Также было рассчитано поверхностное натяжение на границе Al-C₆₀ при температуре 1000 К для расплава алюминия и погруженных в него фуллеренов. Рассматривалась система из 61500 атомов: 54000 атомов алюминия и 7500 атомов углерода (125 фуллеренов). Это соотношение компонентов примерно соответствует концентрации фуллерена 5.8 вес. %. В начальный момент времени атомы алюминия располагались в узлах ГЦК-решетки, а фуллерены — в узлах простой кубической решетки. Затем система стабилизировалась при 1000 К и нулевом давлении в течение 100 пс с использованием алгоритма, предложенного в работе [41]. После стабилизации термостат и баростат выключались и все последующие расчеты проводились в микроканоническом ансамбле. Временной интервал моделирования составлял 10 нс. Анализ проводился только для данных, полученных в микроканоническом ансамбле (NVE).

В ходе моделирования вычислялись температура, потенциальная энергия и локальное давление, приходящееся на атом углерода. Для расчета локального давления был использован алгоритм из работы [42] и следующее выражение:

$$p = \frac{n_V}{3} \text{Tr}(m\mathbf{v}_a \cdot \mathbf{v}_b + \mathbf{W}_{ab}), \quad (5)$$

где m — масса атома, \mathbf{v} — его скорость, индексы a и b соответствуют компонентам векторов, \mathbf{W} — вириал, Tr — след матрицы. Для расчета объемной плотности атомов углерода n_V предполагалось, что граница фуллерена совпадает со сферической поверхностью контакта Al/C₆₀, радиус которой задавался приближенно как $R_f \approx R + 2^{-5/6}\sigma$. Значение R вычислялось по данным МД как среднее расстояние между атомами углерода и центром масс фуллерена. Результаты усреднялись по ансамблю и по времени в интервале 1 нс. Поверхностное натяжение рассчитывалось по давлению Лапласа:

$$\gamma = \frac{pR_f}{2}. \quad (6)$$

Далее в работе изучалась температурная зависимость радиуса фуллерена $R(T)$ для свободных молекул при нулевом давлении. При этом использовалось усреднение по ансамблю из 1000 фуллеренов и времени на 10000 шагов (2 пс). Рассматривался температурный диапазон от 100 до 2000 К. Затем вычислялся коэффициент температурного расширения (КТР):

$$\beta = \frac{1}{V_f} \left(\frac{\partial V_f}{\partial T} \right)_{p=0}. \quad (7)$$

Индекс f в выражении (7) и ниже означает, что при вычислении объема V_f использовано определенное ранее значение радиуса контактной поверхности R_f .

При погружении фуллерена в расплав под действием давления Лапласа p изменяется объем молекулы на величину ΔV_f . По этим значениям, известным из МД, был рассчитан объемный модуль фуллерена:

$$K_T = -V_f \left(\frac{\partial p}{\partial V_f} \right)_T \approx -V_f \frac{p}{\Delta V_f}. \quad (8)$$

Необходимо подчеркнуть некоторую неопределенность при вычислении объема, плотности, определении механических свойств и других макроскопических характеристик фуллерена, обусловленную малостью молекулы. Поскольку флуктуации микроскопических величин для малых молекул значительны, параметры должны быть усреднены по ансамблю. В композиционных материалах такое усреднение легко выполнить из-за большого количества частиц в реальных образцах. Кроме того, значения связанных с объемом или плотностью термодинамических параметров β , γ или K_T чувствительны к способу вычисления радиуса частицы. Расчеты можно проводить с учетом или без учета конечного объема атома углерода. Без указания метода расчета радиуса фуллерена эти значения не имеют смысла.

Влияние на результат выбора способа вычисления объемного модуля углеродных наночастиц, в том числе фуллеренов, подробно обсуждается в статье [43]. Показано, что применение модели, основанной на использовании для вычисления объемного модуля жесткости химической связи C-C, устраняет неопределенность, связанную с выбором объема наночастицы. Сжатие наночастиц при этом осуществлялось методом перенормировки координат. Заметим, что при условии сжатия частицы под действием внешней среды, которое обычно имеет место в экспериментах, указанная проблема возникает вновь и проявляется в неопределенности упругих свойств сжимающего вещества. Данный эффект обусловлен применением континуальных моделей к микроскопическим объектам и может быть наглядно проиллюстрирован при сравнении объемных модулей ГЦК-фуллерита [44], где межмолекулярное взаимодействие фуллеренов осуществляется по дисперсионному механизму и величина объемного модуля составляет 10.8 ГПа, и сверхтвердого фуллерита [45, 46], где фуллерены связаны ковалентно и

расчетные значения объемного модуля находятся в пределах от 236 ГПа до 304 ГПа. В первом случае упругое сжатие вещества сопровождается преимущественным изменением расстояний между соседними молекулами, тогда как во втором случае существенно также изменение внутримолекулярных межатомных расстояний. Мы считаем возможным исследование упругих свойств фуллеренов в указанных системах при рассмотрении средних по ансамблю деформаций «отдельных» молекул под действием внешней среды. При анализе зависимости от давления радиусов молекул расчет объемных модулей фуллеренов с различными сжимающими веществами дал бы существенно меньшие различия, чем полученные для кристаллов. Однако неоднозначно определенными окажутся плотность и упругие модули сжимающего вещества, которое в этом случае будет занимать дополнительный объем, приходящийся на пространство между отдельными фуллеренами. Эту неопределенность можно устранить, включив в модель зависимость объемов сжимаемого и сжимающего веществ от потенциала взаимодействия между атомами, относящимися к различным молекулам.

В настоящей работе предлагается приближенно учесть указанную неопределенность, рассчитав радиус R_f тонкой сферической границы между алюминием и фуллереном, причем R_f определяется параметрами потенциала взаимодействия атомов Al–C. Считая величину R_f радиусом включения и используя усреднение по ансамблю, можно получить хорошо определенные для системы Al–C₆₀ значения термодинамических величин как для включения, так и для матрицы. Отметим, что в данной работе значение R_f было вычислено в нулевом приближении, учитывающем зависимость R_f от положения минимума, но без учета жесткости потенциала (1).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Взаимодействие фуллеренов с подложкой

Для теоретического анализа численных результатов моделирования взаимодействия фуллеренов с алюминиевой подложкой использовались следующие упрощающие допущения. Считалось, что атомы алюминия распределены в подложке-полупространстве равномерно с заданной средней плотностью n_1 . Значение $n_1 \approx 0.0590 \text{ \AA}^{-3}$ было рассчитано после оптимизации элементарной ячейки в рамках DFT.

Фуллерен также рассматривался как тонкая однородная сфера со средней плотностью поверхностного распределения атомов

$$n_2 = \frac{N}{4\pi R^2} \approx 0.3761 \text{ \AA}^{-2}.$$

Радиус сферы был рассчитан как среднее расстояние между атомами углерода и центром масс фуллерена после релаксации атомных позиций. Длины связи между атомами, расположенными в вершинах пятиугольных структурных элементов фуллерена, составляли 1.41 \AA , а между атомами в вершинах шестиугольников — 1.45 \AA . Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными 1.40 \AA и 1.46 \AA (см. [47] и цитированную там литературу).

Принятые допущения не позволяют учесть зависимость энергии связи от положения фуллерена на поверхности алюминия, которая неявно предполагается слабой. Справедливость данной гипотезы неочевидна, но следующие экспериментально известные факты свидетельствуют в ее пользу. Во-первых, согласно работам [9, 11] фуллерены характеризуются высокой подвижностью на алюминиевой подложке даже при комнатной температуре. Во-вторых, температурная зависимость плотности покрытия $n(T)$ из экспериментов по ТПД [13] хорошо аппроксимируется аналитической функцией с единственной точкой перегиба. Поэтому мы предполагаем, что изменения энергии связи при смещении фуллеренов в плоскости не играют существенной роли в экспериментах.

Использование приближения однородной среды вместе с потенциалом межатомного взаимодействия (1) позволяет получить формулу (2) для взаимодействия между атомом и подложкой. Аналогично, интегрируя по поверхности сферы (см. рис. 2б), мы получаем следующее выражение для энергии взаимодействия атома и фуллерена:

$$\epsilon = 8\pi\epsilon\sigma^2 n_2 \frac{R}{H} \left[\frac{1}{10}(\zeta_{10}^- - \zeta_{10}^+) - \frac{1}{4}(\zeta_4^- - \zeta_4^+) \right], \quad (9)$$

где для сокращения записи использовано обозначение

$$\zeta_m^\pm = [\sigma/(H \pm R)]^m,$$

H — расстояние между атомом и центром сферы, R — ее радиус, m — показатель степени.

Предположим, что вакансия имеет форму сферического сегмента, образованного пересечением алюминиевой подложки и сферы, центр которой совпадает с центром масс фуллерена (см. рис. 2в). Параметр L_0 определим из равенства объемов

удаленного сегмента и атома алюминия. При этом будем считать, что расположение фуллерена над подложкой соответствует минимуму потенциальной энергии $H = H_0$:

$$n_1^{-1} = \pi \left[\frac{2}{3}(L_0^3 - H_0^3) - H_0(L_0^2 - H_0^2) \right]. \quad (10)$$

Интегрируя (9) по объему алюминия, получаем зависимость потенциальной энергии от расстояния H :

$$W(H, L_0) = \frac{2}{3}\pi^2 \varepsilon R n_1 n_2 \sigma^3 \times \left[\frac{1}{30}(I_9^- - I_9^+) - (I_3^- - I_3^+) \right], \quad (11)$$

где введено обозначение

$$I_m^\pm = [mL_0 - (m - 1)H \pm R]\zeta_m^\pm,$$

m принимает значения 3 или 9. В отсутствие вакансии $L_0 = H$ и выражение (11) сводится к виду

$$W(H) = \frac{2}{3}\pi^2 \varepsilon R n_1 n_2 \sigma^4 \times \left[\frac{1}{30}(\zeta_8^- - \zeta_8^+) - (\zeta_2^- - \zeta_2^+) \right]. \quad (12)$$

Вычисленные в рамках DFT значения $H = H_0$ и $W(H_0) = W_0$ соответствуют минимуму потенциальной энергии. Применив условие минимума потенциальной энергии к выражению (12) и приравняв полученные при этом значения H_0 и W_0 величинам, предварительно вычисленным *ab initio*, запишем систему уравнений для определения параметров потенциала (1):

$$\sigma = (H_0^2 - R^2) \left[\frac{15}{2} \frac{(H_0 + R)^3 - (H_0 - R)^3}{(H_0 + R)^9 - (H_0 - R)^9} \right]^{1/6}, \quad (13)$$

$$\varepsilon = \frac{3W_0}{2\pi^2 n_1 n_2 R \sigma^4} \left[\frac{1}{30}(\zeta_8^- - \zeta_8^+) - (\zeta_2^- - \zeta_2^+) \right]^{-1}. \quad (14)$$

Энергия связи фуллерена с подложкой W_0 рассчитывалась с использованием данных DFT по следующей формуле:

$$W_0 = E_{\text{Al-C}} - (E_{\text{Al}} + E_{\text{C}}), \quad (15)$$

где E_{C} и E_{Al} — потенциальные энергии свободной молекулы и алюминиевой подложки соответственно, а $E_{\text{Al-C}}$ — энергия фуллерена, взаимодействующего с поверхностью подложки.

Расчеты в рамках DFT для фуллерена, расположенного на идеальной поверхности Al(111), дают значение энергии связи $W_0 = -0.98$ эВ и расстояние

$H = 5.50$ Å. При наличии вакансии на поверхности параметры существенно отличаются: $W_0 = -2.04$ эВ и $H = 4.99$ Å. Этот эффект соответствует описанному в работе [14]. В качестве одной из причин в статье [14] был отмечен сильный стерический эффект, наблюдаемый при релаксации атомных позиций. В ходе оптимизации ближайший к фуллерену атом алюминия смещался вглубь относительно поверхности подложки. Смещение атома было вызвано чрезмерным сближением атомов алюминия и углерода и сопровождалось увеличением расстояния H и энергии $E_{\text{Al-C}}$. Из геометрических соображений очевидно, что удаление указанного атома алюминия приводит к увеличению прочности связи между фуллереном и подложкой и смещению молекулы к поверхности. Кроме того, эффект усиления связи может быть вызван увеличением химической активности атомов алюминия за счет уменьшения их координационного числа.

Использование эмпирической модели межатомного взаимодействия (1) позволяет разделить возможные причины этого эффекта. С одной стороны, поскольку параметры потенциала не зависят от относительного положения атомов алюминия, модель нечувствительна к возможному изменению химической активности атомов при возникновении вакансии. С другой стороны, потенциал (1) учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях и позволяет воспроизвести особенности взаимодействия, связанные со стерическим эффектом. Кроме того, выражение (11) дает возможность учета изменения энергии взаимодействия и смещения фуллерена. Выражение (11) было получено в предположении о специфической форме вакансии с центром кривизны, совпадающим с центром фуллерена (см. рис. 2б). Это допущение существенно упрощает процедуру интегрирования. Можно предположить, что использование более реалистичной модели позволит точнее воспроизвести результаты расчетов *ab initio*. Из-за специфической формы вакансии, соответствующей форме поверхности фуллерена, аналитическая оценка с помощью формулы (11) может завышать абсолютное значение энергии связи и занижать равновесное расстояние H_0 . Тем не менее мы полагаем, что при условии дополнения результатами более строгих численных расчетов предложенная упрощенная модель может быть полезна для анализа обсуждаемых эффектов.

Энергия взаимодействия между фуллеренами и подложкой была рассчитана при нулевой температуре с использованием как модели *ab initio*, так и эмпирического потенциала вида (1) с параметра-

Таблица. Взаимодействие фуллера с поверхностью Al(111) при нулевой температуре. Расчет с использованием DFT и потенциала (1)

	W_0 , эВ	H_0 , Å	C–Al, Å	W_0^{vac} , эВ	H_0^{vac} , Å	C–Al ^{vac} , Å
DFT (эта работа)	–0.98	5.50	2.24	–2.04	4.99	2.19
DFT [14]	–1.37	–	2.24	–2.34	–	2.20
Эмпирический потенциал (1)	–1.86	5.20	2.31	–1.96	4.88	2.25

ми, определенными согласно (13) и (14). Результаты в сравнении с данными работы [14] представлены в таблице. Для удобства сравнения с работой [14] в таблице добавлены усредненные значения длин связей C–Al. Оптимизация положения атомов и расчет энергии с использованием потенциала (1) в программе LAMMPS позволяет учитывать фактическое расположение частиц без использования каких-либо предположений об однородности вещества. Сравнение результатов эмпирических и *ab initio* расчетов позволяет нам оценить применимость модели однородного вещества и выражений (13), (14) для параметризации потенциала (1).

Результаты вычислений *ab initio* настоящей работы находятся в разумном соответствии с данными [14]. Некоторое расхождение в значениях энергий связи W_0 и W_0^{vac} может быть связано с различиями в используемых расчетных моделях.

Расчет параметров потенциала по формулам (13) и (14) для подложки без вакансии дает значения $\varepsilon = 2.67 \cdot 10^{-2}$ эВ, $\sigma = 2.70$ Å. Подставляя эти параметры в выражение (11), получаем для подложки с вакансией $W_0^{vac} = -1.46$ эВ, $H_0^{vac} = 4.77$ Å. Следовательно, предложенная аналитическая модель лишь частично воспроизводит эффекты, связанные с изменением энергии W_0 и расстояния H_0 из-за образования вакансии на поверхности подложки. Для расстояния H_0 аналитическая модель дает несколько заниженное значение по сравнению с DFT, что может быть связано с использованием упрощенной формы вакансии. Энергия связи по абсолютной величине сильно занижена (1.46 эВ против 2.04 эВ).

Расчет с использованием программы LAMMPS с указанным эмпирическим силовым полем не предсказывает существенного изменения W_0 и H_0 из-за вакансии. Как с вакансией, так и без нее оптимизация дает значения $W_0 \approx -0.9$ эВ и $H_0 \approx 5.4$ Å. Следовательно, модель дает правильные значения для идеальной поверхности Al(111), но не предсказывает изменений, связанных с появлением вакансии.

Выражения (11) и (12) дают основание предполагать, что изменение параметра ε с постоянной σ не должно влиять на значение H_0 , а W_0 линейно зависит от ε . Однако оптимизация с помощью программы LAMMPS свидетельствует об обратном. Причина расхождения в том, что при выводе уравнений (11) и (12) подразумевалась идеальная жесткость подложки и сферы, в численных же расчетах использовались реалистичные потенциалы для атомов углерода и алюминия [35, 37], учитывающие смещение атомов и деформацию поверхностей. Подставляя в выражения (13) и (14) значения $W_0^{vac} = -2.04$ эВ и $H_0 = 5.50$ Å, рассчитанные в настоящей работе, получаем $\varepsilon = 5.27 \cdot 10^{-2}$ эВ, $\sigma = 2.70$ Å. Оптимизация в программе LAMMPS с использованием указанных выше параметров дает $H_0 = 5.3$ Å для случая без вакансии и $H_0^{vac} = 4.9$ Å для случая с вакансией. Такое изменение положения фуллера хорошо согласуется с результатами расчетов в рамках DFT. Значение W_0 при расчете с использованием потенциала (1) изменяется намного меньше, чем значение, вычисленное *ab initio*. Без вакансии энергия связи, рассчитанная в программе LAMMPS, составила $W_0 = -1.86$ эВ, а с вакансией $W_0^{vac} = -1.96$ эВ. Следовательно, при использовании потенциала (1) с предложенными параметрами для расчета взаимодействия C₆₀ с идеальной подложкой Al(111) энергия связи оказывается сильно завышенной. Мы полагаем, что это несущественно для исследования композиционных материалов Al–C₆₀, поскольку технологии производства объемных композитов предполагают высокоэнергетическую обработку вещества, активирующую процессы, связанные с реконструкцией поверхности алюминия.

Подстановка в формулы (13) и (14) при вычислении параметров $W_0^{vac} = -2.04$ эВ и $H_0^{vac} = 4.99$ Å дает значения $\varepsilon = 0.175$ эВ и $\sigma = 1.99$ Å. Использование таких параметров при оптимизации позиций атомов в программе LAMMPS приводит к зна-

чительному искажению структуры подложки и к неправдоподобным значениям W_0 и H_0 .

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что наилучшее соответствие с результатами расчетов DFT дает потенциал (1) с параметрами $\varepsilon = 5.27 \cdot 10^{-2}$ эВ, $\sigma = 2.70$ Å. Поэтому далее в настоящем исследовании были использованы эти значения. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными [9, 13] также указывает на предпочтительное использование выбранных значений параметров (см. разд. 3.2). Данные, представленные в таблице, также были получены с использованием этих значений параметров. Из таблицы видно, что результаты, полученные с использованием потенциала (1) для поверхности алюминия с вакансией, лучше согласуются с расчетами *ab initio*. Отметим, что потенциал (1) с заданными параметрами существенно завышает энергию связи для фуллеренов и идеальной подложки Al(111). Основной причиной различий в энергиях связи W_0 и W_0^{vac} является зависимость химической активности атомов алюминия и углерода от их локального окружения, которая не учитывается потенциалом (1). Изменение положения фуллерена относительно подложки связано с конечностью объемов атомов и при использовании потенциала (1) воспроизводится с высокой точностью.

Заметим, что использование парного потенциала (1) не позволяет учесть имеющее место перераспределение заряда при формировании полярной ковалентной связи Al–C. Также не учитывается изменение параметров взаимодействия для пар атомов Al–Al и C–C, обусловленное перераспределением электронной плотности при формировании связи Al–C и выступающее причиной изменения локальной структуры фуллерена [14]. Использование же существующих моделей, приближенно учитывающих перенос заряда при образовании химической связи и зависимость ее энергии от локального окружения атомов (например, [48, 49]), ограничено ввиду отсутствия параметризации с включенными в тренировочный набор системами Al–C₆₀.

3.2. Кинетика десорбции фуллеренов с подложки при линейном изменении температуры во времени

Рассмотрим процесс десорбции фуллеренов с поверхности вещества при нагревании системы от температуры T_0 до T_1 с постоянной скоростью c :

$$T = T_0(1 + ct). \quad (16)$$

Для разработки аналитической модели были использованы следующие упрощающие приближения. Фуллерены рассматривались как точечные частицы в пренебрежении внутренними степенями свободы и вращательной энергией. Движение частиц в плоскости предполагалось свободным и неограниченным. Это предположение следует из экспериментов [9, 11], где высокая подвижность фуллеренов в плоскости подложки наблюдалась даже при комнатной температуре. Кинетика десорбции исследовалась с помощью теории переходного состояния. Свободная энергия активации вычислялась в гармоническом приближении и принималась равной разности свободных энергий продуктов реакции и реагентов. В пренебрежении адсорбцией предполагалось, что удаленные с поверхности фуллерены больше не могут взаимодействовать с подложкой.

Принятые упрощения позволяют рассчитать скорость процесса десорбции, используя следующее уравнение [16]:

$$k = -\frac{n\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right), \quad (17)$$

где $k = dn/dt$ — скорость десорбции, n — плотность покрытия (количество молекул на единице площади), в начальный момент времени равная n_0 , ΔF — свободная энергия активации, ω — частота колебаний молекулы в направлении нормали к поверхности, k_B — постоянная Больцмана.

Использование распределения Больцмана в выражении (17) накладывает определенные ограничения на условия задачи. Время релаксации десорбции должно быть намного больше, чем время температурной релаксации системы, возмущенной актом элементарной реакции. В настоящей модели это требование предполагается выполненным.

Решение уравнения (17) имеет следующий общий вид:

$$n(t) = n_0 \exp\left[-\int_0^t \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) dt\right]. \quad (18)$$

Используя гармоническое приближение, можно аналитически вычислить конфигурационный интеграл и получить выражение для свободной энергии активации:

$$\Delta F = -W_0 + \frac{1}{2}k_B T \ln\left(\frac{2\pi k_B T}{\alpha \sigma^2}\right). \quad (19)$$

Здесь жесткость α определяется значением второй производной потенциальной энергии (12) и связана с частотой колебаний и массой осциллятора:

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} = \left(\frac{1}{m} \frac{d^2W}{dH^2} \right)^{1/2}. \quad (20)$$

Подставляя $W(H)$ из (12) в (20), получим

$$\alpha = 4\pi^2 n_1 n_2 R \sigma^2 \varepsilon \left[\frac{2}{5} (\zeta_{10}^- - \zeta_{10}^+) - (\zeta_4^- - \zeta_4^+) \right]. \quad (21)$$

В принятой постановке в подынтегральном выражении правой части (18) от времени зависит только температура. В статьях [9, 11] отжиг проводился при постоянной температуре. В этом случае интеграл под знаком экспоненты дает линейную функцию времени, и эволюция плотности покрытия определяется выражением

$$n(t) = n_0 e^{-t/\tau}, \quad (22)$$

где время релаксации τ — константа,

$$\tau = 2\pi\omega^{-1} \left(\frac{\alpha\sigma^2}{2\pi k_B T} \right)^{-1/2} \exp\left(-\frac{W_0}{k_B T}\right). \quad (23)$$

Рассмотрим случай линейного нагрева системы, реализованный в работе [13]. Тогда после интегрирования получим следующие выражения для плотности покрытия:

$$n \approx n_0 \times \exp\left\{ -\frac{\omega}{2\pi c} \sqrt{-\frac{W_0 \alpha \sigma^2}{2\pi k_B^2 T_0^2}} [\psi(T) - \psi(T_0)] \right\}, \quad (24)$$

$$k = \frac{n\omega}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha\sigma^2}{2\pi k_B T}} \exp\left(\frac{W_0}{k_B T}\right). \quad (25)$$

В выражении (24) мы ограничились первыми двумя членами асимптотического разложения дополнительной функции ошибок $\text{erfc}(x)$ для больших аргументов $x = |W_0|/(k_B T) \gg 1$ и использовали следующее обозначение:

$$\psi(T) = \left(-\frac{W_0}{k_B T}\right)^{-3/2} \exp\left(\frac{W_0}{k_B T}\right). \quad (26)$$

Используя разложение в ряд Тейлора, можно показать, что в пределе $c \rightarrow 0$ уравнение (24) сводится к выражению

$$n \approx n_0 \exp\left[\frac{\omega t}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha\sigma^2}{2\pi k_B T_0}} \left(-\frac{W_0}{k_B T_0}\right)^{3/2} \times \psi(T_0) \left(1 - \frac{3k_B T_0}{2W_0}\right) \right], \quad (27)$$

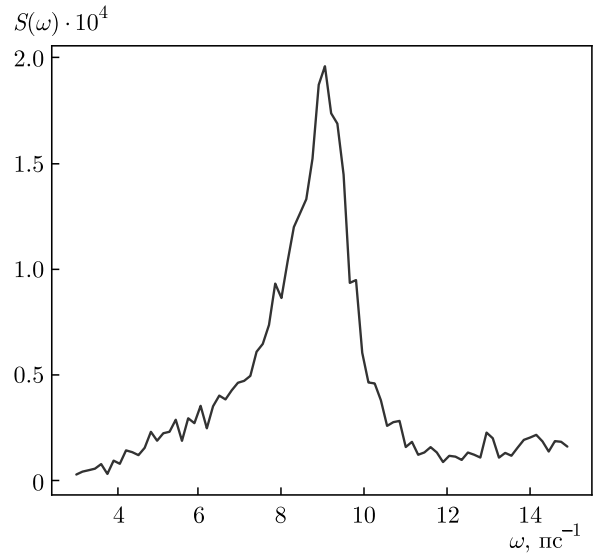


Рис. 3. Спектральная плотность колебаний центров масс фуллеренов в направлении нормали к алюминиевой подложке

которое, в свою очередь, совпадает с формулами (22) и (23) с точностью до малой поправки ко времени релаксации $\delta\tau \propto 3k_B T_0/(2W_0)$.

С учетом данных из таблицы и рассчитанных по ним значений параметров ε и σ были вычислены жесткость α и частота ω согласно (20) и (21): $\alpha = 9.11$ эВ·Å⁻², $\omega = 10.8$ пс⁻¹. Для проверки аналитических расчетов и анализа применимости модели был проведен спектральный анализ траекторий центров масс фуллеренов. Расчетная спектральная плотность колебаний представлена на рис. 3.

Максимум функции $S(\omega)$ соответствует частоте $\omega = 9.1$ пс⁻¹, что в пределах 20% совпадает с аналитическим значением. Принимая во внимание значимость принятых предположений, мы считаем такое совпадение результатов допустимым. Использование слегка завышенной частоты колебаний в аналитических расчетах может привести к переоценке скорости десорбции.

Расчет времени релаксации десорбции по формуле (23) при температуре 730 К дает $\tau \approx 5.3$ с. Используя значение из работы [14] $W_0 = 2.34$ эВ, получим $\tau \approx 544$ с. Учитывая условия эксперимента в [9, 11], заметим, что полученные времена релаксации вполне реалистичны. Можно предположить, что результаты работы [14] несколько завышают абсолютную величину энергии связи, а данные настоящей работы — занижают. Использование значения энергии связи $W_0 = -0.98$ эВ, полученного для идеальной подложки Al(111), ведет к существенному зани-

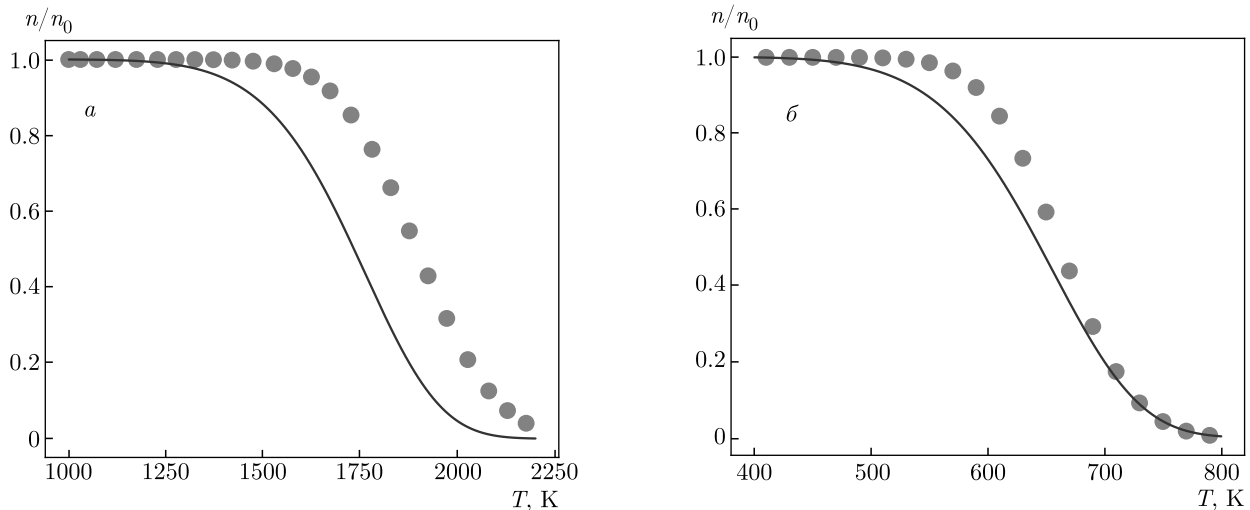


Рис. 4. Температурные зависимости плотности покрытия фуллеренами алюминиевых подложек. Сплошные линии — аналитический расчет согласно формуле (24), кружками обозначены результаты МД-моделирования. *a* — расчет выполнен для жидкой пленки алюминия и $W_0 = -1.41$ эВ; *б* — десорбция с кристаллической подложки Al(111) при $W_0 = -0.51$ эВ

жению времени релаксации $\tau \approx 5.3 \cdot 10^{-7}$ с. Анализ показывает, что при такой энергии связи десорбция фуллеренов с поверхности алюминия будет наблюдаться в результате отжига при температуре 350 К со временем релаксации 8 с, что противоречит экспериментальным данным [9, 11].

Расчет методом МД ограничен временами порядка 1 нс, а время десорбции с параметрами, определенными выше, намного больше. Формально, уменьшив значение энергии связи W_0 и увеличив температуру, мы можем значительно ускорить десорбцию. Несмотря на то, что условия модели при этом не соответствуют экспериментальным, сравнение аналитических результатов с данными прямого МД-моделирования необходимо для проверки как аналитической модели, так и применимости потенциала (1).

Моделирование десорбции методом МД проводилось для различных температур и параметров потенциала взаимодействия. В первом случае температура системы повышалась от 1000 К до 2200 К, а значение энергии связи задавалось равным 70 % от рассчитанного в рамках DFT, $W_0 = -1.43$ эВ. Этот диапазон температур соответствует равновесию алюминия в жидкой фазе. Во втором случае рассматривалась кристаллическая подложка Al(111), а нагрев проводился в температурном диапазоне от 400 К до 800 К. При этом энергия связи была уменьшена в четыре раза по сравнению с расчетной, $W_0 = -0.51$ эВ. В обоих случаях время нагрева задавалось равным 1 нс. Согласно (13), зна-

чение параметра σ не зависит от W_0 , поэтому считалось, что $\sigma = 2.70$ Å.

Температурные зависимости плотности покрытий, рассчитанные аналитически и методом МД в указанных условиях, представлены на рис. 4. Хорошее согласие численных и аналитических результатов свидетельствует об адекватности модели. Аналитический расчет несколько занижает температуру десорбции по сравнению с численным. Частично этот эффект связан с рассмотренной ранее неточностью при вычислении частот колебаний. Кроме того, отметим, что расхождение более выражено для расплава, чем для кристаллической подложки. Усиление взаимодействия фуллеренов с поверхностью жидкости может быть связано с капиллярными явлениями.

Моделирование методом молекулярной динамики не предсказывает образования карбида Al_4C_3 при высоких температурах, которое наблюдалось в экспериментах с фуллеренами и углеродными нанотрубками [50, 51]. Это объясняется малыми временами МД-моделирования и активационным характером химической реакции.

В условиях исследований методом ТПД скорости нагрева могут варьироваться в широком диапазоне значений [16]. Для анализа кинетики десорбции в настоящей работе рассмотрены скорости нагрева $cT_0 = 0.1, 3, 10$ К/с (обозначения переменных соответствуют (16)). Теоретические зависимости $n(T)$ сравнивались с экспериментальными данными [13],

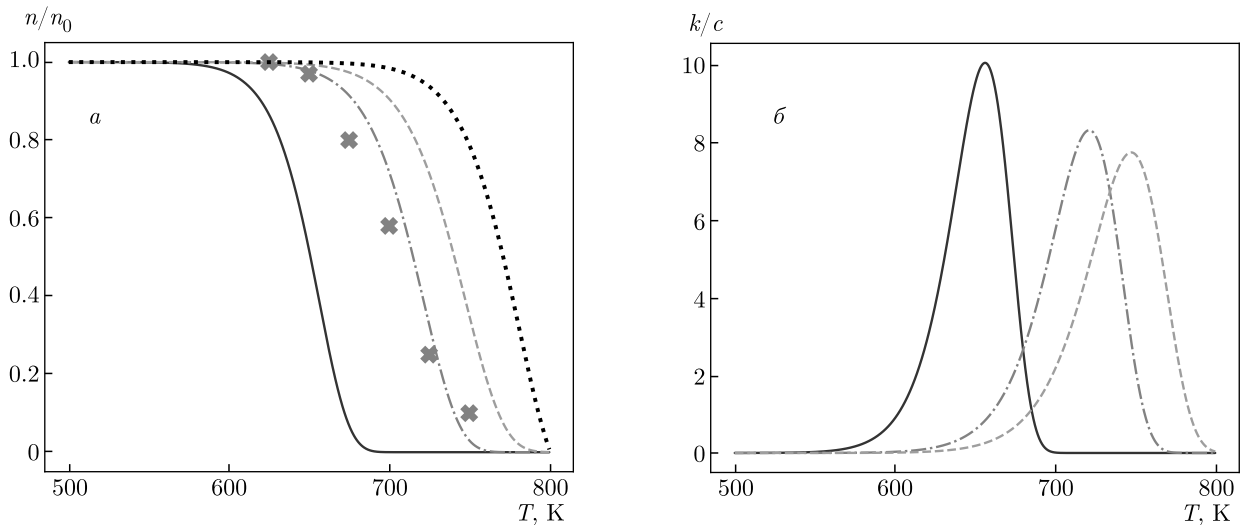


Рис. 5. Температурные зависимости плотностей покрытия поверхности (а) и скоростей десорбции (б), рассчитанные по уравнениям (24) и (25). Сплошные линии соответствуют скорости нагрева 0.1 К/с, штрихпунктирные линии — 3 К/с, штриховые линии — 10 К/с. Экспериментальные данные из [13], полученные при скорости нагрева 3 К/с, обозначены крестиками. Пунктирной линией показаны результаты аналитических расчетов, выполненных в настоящей работе по уравнению (24) со значением $W_0 = -2.34$ эВ из [14]

где скорость нагрева составляла 3 К/с. Результаты представлены на рис. 5а. Кроме того, предложенная модель была использована для расчета кинетики десорбции при скорости нагрева 3 К/с, соответствующей эксперименту [13], для значения $W_0 = -2.34$ эВ, взятого из [14]. Полученный результат сравнивался с данными настоящей работы и экспериментом [13] (см. рис. 5а). Расчетные температурные зависимости скорости десорбции при различных скоростях нагрева показаны на рис. 5б.

Из рис. 5 видно, что при использовании результатов расчетов *ab initio* из настоящей статьи предложенная аналитическая модель воспроизводит экспериментальные данные [13] с высокой точностью. Использование значения энергии связи из работы [14] приводит к замедлению десорбции и ухудшению согласия между теорией и экспериментом. С ускорением нагрева максимум скорости десорбции смещается в область более высоких температур. Максимумы скорости десорбции при скоростях нагрева 0.1, 3 и 10 К/с соответствуют температурам 685, 757 и 785 К. Полученный диапазон от 685 К до 785 К полностью согласуется с данными [9, 11], согласно которым температура десорбции составляет 730 К. Результаты моделирования указывают на единственный пик функции $k(T)$, что является следствием использованного предположения о постоянстве энергии связи W_0 , независимо от расположения фуллеренов на подложке.

3.3. Капиллярные явления на границах между расплавом алюминия и погруженными в него фуллеренами C_{60}

Анализ состояния расплава алюминия с погруженными в него фуллеренами указывает на неравновесность системы. В этом случае можно выделить несколько процессов с разными характерными временами. Релаксация функции распределения атомов по скоростям в данном случае является наиболее быстрым процессом, характерное время которого составляет $\tau_{at} \sim 1-10$ пс, т. е. в 10–100 раз больше периода колебаний атомов. Установление равновесного поступательного движения фуллеренов занимает немного больше времени, $\tau_{C_{60}} \sim 5\tau_{at}$. Приблизительно время этого процесса можно оценить, учитывая, что при лобовом упругом столкновении частиц с массами m_1 и m_2 ($m_1 < m_2$) величина перераспределенной энергии $\Delta E \propto \sqrt{m_1/m_2}$. Релаксация пространственного распределения фуллеренов определяется коэффициентом диффузии D наночастиц в расплаве. Значение $D \sim 10^{-5}$ см²/с может быть принято в качестве разумной оценки. Время релаксации процесса диффузии $\tau_D = 1/(4Dn_{s_0}^{2/3}) \sim 10^{-10}$ с, где $n_{s_0} \approx 1.15 \cdot 10^{-4}$ Å⁻³ — концентрация фуллеренов в единице объема. Кроме того, из теории коллоидных растворов известно, что при слабой смачиваемости окружающей жидкостью частицы склонны к коагуляции под действием капиллярных сил [52–54].

Процесс кластеризации фуллеренов в расплаве алюминия наблюдался и в наших расчетах. Для предварительной оценки характерного времени процесса воспользуемся допущениями, принятыми в теории Смолуховского [53, 54]. Предположим, что ансамбль фуллеренов можно представить как идеальный газ броуновских частиц. Мы также предполагаем, что элементарный акт коагуляции происходит всегда при сближении двух фуллеренов на расстояние, меньшее или равное $2R_f \approx 10.4 \text{ \AA}$. Для описания процесса используем кинетическое уравнение:

$$\frac{dn_s}{dt} = -k_C n_s^2, \quad (28)$$

где n_s — концентрация свободных фуллеренов, которая рассчитывалась непосредственно в ходе МД-моделирования. В начальный момент времени $n_s = n_{s_0}$. Константа скорости коагуляции k_C в теории Смолуховского определяется выражением

$$k_C = 8\pi R_f D. \quad (29)$$

Из уравнения (28) следует линейная зависимость обратной концентрации свободных фуллеренов от времени:

$$\frac{n_{s_0}}{n_s} = 1 + n_{s_0} k_C t. \quad (30)$$

В качестве характерного времени коагуляции обычно используется величина $\tau_{1/2}$ — время, за которое концентрация свободных частиц уменьшается в два раза. Используя выражения (29) и (30), можно оценить время коагуляции как

$$\tau_{1/2} = (8\pi n_{s_0} R_f D)^{-1} \approx 7 \cdot 10^{-10} \text{ с.}$$

Выполненные оценки масштабов времен релаксационных процессов предполагают разумный выбор времени МД-моделирования 10 нс. Согласно оценкам, использующим предположение об отсутствии взаимодействия между фуллеренами в расплаве, времена диффузии и коагуляции являются величинами одного порядка малости, т. е. невозможно разделить эти процессы на «быстрые» и «медленные». Однако результаты моделирования методом МД свидетельствуют о различных скоростях диффузии и коагуляции и позволяют сделать вывод о сильном взаимодействии между фуллеренами.

В настоящей работе для более точного расчета скорости коагуляции был выполнен анализ траекторий центров масс фуллеренов, вычисленных методом МД. Константа скорости коагуляции была определена путем аппроксимации временной зависимости концентрации свободных фуллеренов формулой

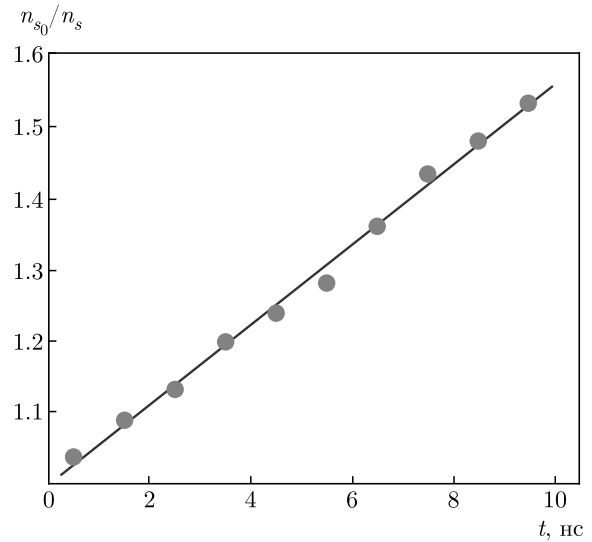


Рис. 6. Зависимость обратной концентрации свободных фуллеренов от времени: кружками обозначены результаты расчетов МД, сплошная линия — аппроксимация выражением (30), где $k_C \approx 4.84 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ — константа скорости коагуляции

(30). Связанными при этом считались фуллерены, расстояние между центрами масс которых не превышает $2(R+R_c) \approx 9.5 \text{ \AA}$ ($R_c = 2.1 \text{ \AA}$ — радиус обрезки потенциала Терсоффа [35]).

На рис. 6 представлена зависимость обратной концентрации свободных молекул от времени. Характерное время процесса коагуляции $\tau_{1/2} = (k_C n_{s_0})^{-1} \approx 18.0 \text{ нс}$, что примерно в 25 раз больше значения, полученного с использованием теории Смолуховского. На временных интервалах $t_0 \ll \tau_{1/2}$ процессом коагуляции можно пренебречь. В частности, за время $t_0 = 1 \text{ нс}$ после начала вычислений около 5% фуллеренов образовали связанные кластеры. Следовательно, для временного интервала $t \leq 1 \text{ нс}$ можно рассчитать коэффициент диффузии свободных фуллеренов в расплаве. На рис. 7 показана зависимость среднеквадратичного смещения (MSD) фуллеренов от времени при $t \leq 1 \text{ нс}$.

В простых жидкостях MSD имеет два характерных режима, для разделения которых удобно использовать график в логарифмическом масштабе. В баллистическом режиме зависимость имеет вид $\langle \Delta r^2 \rangle = v^2 t^2$, а в диффузионном режиме — $\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt$. Из рис. 7 видно, что диффузионный режим соответствует времени $t > 0.2 \text{ нс}$. Линейная аппроксимация численных результатов выполнялась для этого временного интервала. Полученный в резуль-

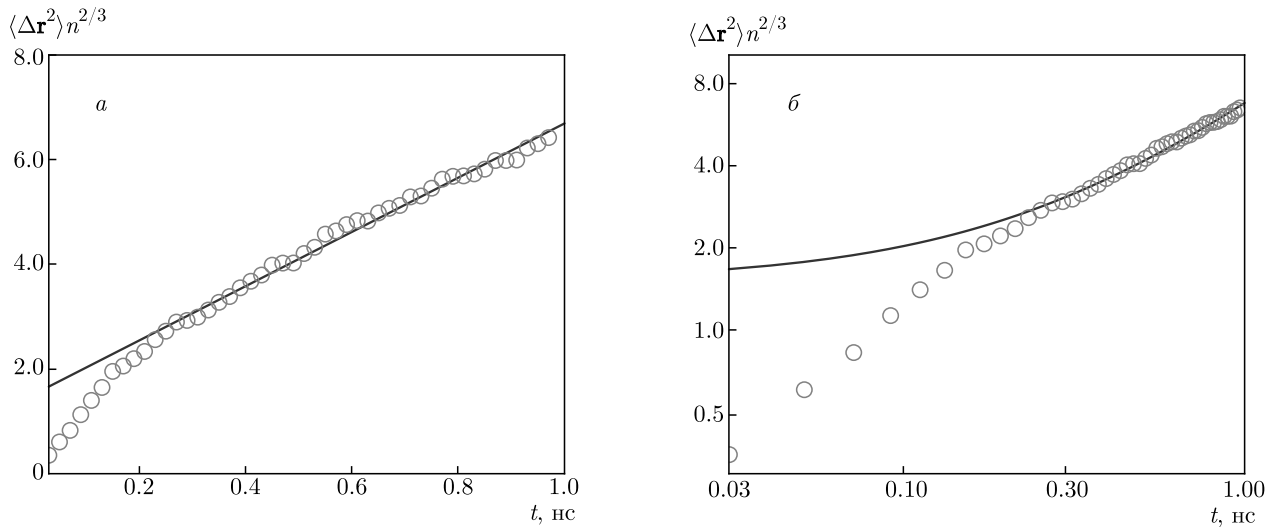


Рис. 7. Зависимости MSD от времени в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах. Кружками обозначены результаты вычислений МД, сплошные линии — линейная аппроксимация

тате вычислений методом МД коэффициент диффузии $D = 3.64 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ по порядку величины соответствует использованному ранее в оценках значению $D \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Результаты расчетов позволяют уточнить время диффузионной релаксации, $t_D = 0.29 \text{ нс}$. Пересчет константы скорости коагуляции по формуле Смолуховского (29) дает $k_C \approx 4.77 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует характерному времени $\tau_{1/2} \approx 0.18 \text{ нс}$.

Сравнение времен релаксации подтверждает возможность разделения неравновесных процессов коагуляции и диффузии на «медленные» и «быстрые». Подчеркнем, что оценка константы скорости коагуляции согласно теории Смолуховского, предполагающей отсутствие взаимодействия между фуллеренами, дает значение примерно в 100 раз превышающее результат, полученный из МД-моделирования. Поэтому можно сделать вывод, что взаимодействие между фуллеренами отлично от нуля на расстояниях, превышающих $2(R + R_c)$, а процесс коагуляции носит активационный характер.

На рис. 8 показаны функции радиального распределения (RDF) центров масс молекул C_{60} . Функции усреднялись по разным временным интервалам: $t \in [0, 1] \text{ нс}$, $t \in [5, 6] \text{ нс}$ и $t \in [9, 10] \text{ нс}$.

Эволюция RDF связана с ростом узкого пика в окрестности точки $rn^{1/3} = 0.45$ (9.24 \AA), который характеризует количество связанных молекул. Функция $g(r)$ имеет ярко выраженные максимумы в точках 0.71, 0.82 и 0.94 (14.6 , 16.8 и 19.3 \AA), что указывает на неидеальность ансамбля фуллеренов. В ходе

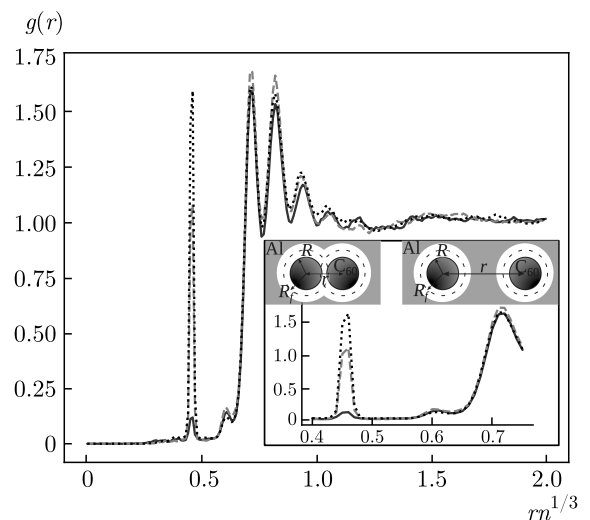


Рис. 8. RDF центров масс фуллеренов, погруженных в расплав алюминия. Сплошная линия соответствует RDF, усредненной на временном интервале $t \in [0, 1] \text{ нс}$, штриховая линия — $t \in [5, 6] \text{ нс}$, пунктирная линия — $t \in [9, 10] \text{ нс}$. Вставка иллюстрирует расположение фуллеренов в расплаве, соответствующее первым двум пикам

моделирования для взаимодействия между атомами углерода был использован только короткодействующий потенциал: радиус обрезки потенциала Терсоффа [35] равен 2.1 \AA . В случае, если расстояние между центрами масс больше 9.5 \AA , потенциал Терсоффа не вносит вклада в межмолекулярное взаимодействие. Можно предположить, что взаимодействие фуллеренов на больших расстояниях связано с

упругой деформацией расплава алюминия под действием капиллярных сил.

Подчеркнем, что в настоящей работе не учитывалось имеющее место перераспределение заряда при образовании полярных ковалентных связей Al-C, и фуллерены считались электрически нейтральными. Мы предполагаем, что учет кулоновского отталкивания между фуллеренами приведет к замедлению процесса коагуляции, поэтому рассчитанное в настоящей работе значение константы скорости можно считать оценкой сверху. Исследование влияния кулоновских поправок к потенциалу межмолекулярного взаимодействия на скорость коагуляции фуллеренов в расплаве выходит за рамки настоящей работы.

Изменение параметров состояния в результате релаксации системы при образовании кластеров связанных фуллеренов несущественно. Разница между значениями температуры и давления, рассчитанными и усредненными за первую и десятую наносекунды, составляет 3 К и 300 бар, а среднеквадратические отклонения составляют 0.85 К и 80 бар. Таким образом, изменение параметров состояния во время релаксации по порядку величины совпадает со статистической ошибкой.

Расчет давления Лапласа, действующего на фуллерены со стороны расплава алюминия, дает значение $p = 1.49$ ГПа. Эта величина медленно изменяется при коагуляции фуллеренов: изменение за 10 нс в ходе моделирования не превысило 0.5%. Положительное значение p указывает на слабую смачиваемость фуллеренов расплавом. Поверхностное натяжение, рассчитанное по формуле (6), составляет $\gamma = 0.39$ Дж/м². Согласно [55], коэффициент поверхностного натяжения алюминия, рассчитанный с тем же потенциалом при 1000 К, составляет примерно 0.71 Дж/м², т.е. больше на 0.32 Дж/м², а для межфазной границы между расплавом алюминия и графитовой подложкой — 0.18 Дж/м², т.е. меньше на 0.21 Дж/м². Поскольку притяжение между атомами углерода и алюминия в случае фуллеренов намного сильнее, чем для графита, несколько неожиданно, что свободная энергия единицы поверхности Al/C₆₀ оказывается выше. По-видимому, данный эффект связан со сферической геометрией фуллерена и меньшим количеством участвующих во взаимодействии атомов.

Для определения КТР фуллеренов анализировался ансамбль из 1000 невзаимодействующих молекул. Расчетная зависимость объема фуллерена от температуры близка к линейной (см. рис. 9).

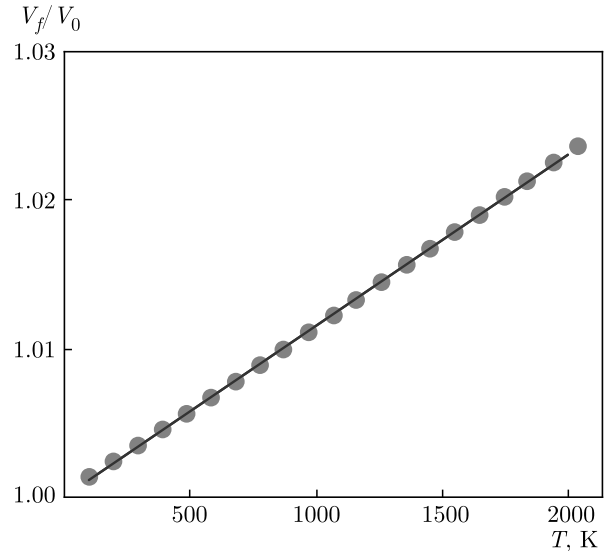


Рис. 9. Температурная зависимость объема фуллерена. Кружками обозначены результаты МД-моделирования, сплошной линией — аппроксимация $V_f/V_0 = \beta T + 1$. $V_0 = 589.79 \text{ \AA}^3$ — объем фуллерена при 0 К, рассчитанный путем экстраполяции результатов вычислений, β — КТР

Рассчитанный по формуле (7) с использованием линейной аппроксимации результатов МД КТР составил $\beta = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Представленные результаты отличаются от данных [56], где авторы получили нелинейную зависимость $V(T)$ в диапазоне температур от 0 до 400 К, а КТР принимал значения от $-1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ до $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Отметим, что авторами [56] получена сильная зависимость $\beta(T)$ при низких температурах. При повышении температуры выше 300 К КТР медленно возрастает, асимптотически приближаясь к некоторому постоянному значению $\beta \approx 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Значение КТР, рассчитанное в настоящей статье, заметно меньше, чем рассчитанное в [56], что иллюстрирует уже обсуждавшийся ранее факт сильной зависимости параметров β , γ и K от метода расчета радиуса фуллерена. Напомним, что в настоящей работе использован радиус контактной поверхности $R_f = R + 2^{-5/6}\sigma$, а в [56] авторы использовали среднее расстояние от атомов до центра масс фуллерена R . Пересчет КТР с использованием R дает значение $\beta = 1.63 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что неплохо согласуется с данными [56] при температурах выше 250 К.

Среди возможных причин расхождения результатов при более низких температурах можно выделить использование потенциала Терсоффа для описания взаимодействия атомов углерода. Согласно результатам [56], где расчет сил и энергии выпол-

нялся в рамках DFT, потенциал Терсоффа неудовлетворительно описывает температурную зависимость объема углеродных наночастиц при низких температурах.

Под действием давления Лапласа $p = 1.49$ ГПа фуллерены, погруженные в алюминий, уменьшают свой объем. Изначально при 1000 К радиус фуллера R_f составлял 5.223 \AA ($R = 3.705 \text{ \AA}$), а после погружения в расплав $R_f = 5.207 \text{ \AA}$ ($R = 3.689 \text{ \AA}$). Расчет по формуле (8) дает значение объемного модуля $K = 162$ ГПа, которое отличается от результатов DFT-вычислений [43, 57] (868 ГПа и 874 ГПа соответственно). Кроме того, наблюдается существенное расхождение результатов с данными работы [58], где с использованием различных эмпирических потенциалов для углерода были получены значения в диапазоне от 370 ГПа до 694 ГПа. Указанные расхождения лишь отчасти можно объяснить выбранным в настоящей работе способом вычисления объема фуллера. Использование в расчетах по формулам (5) и (8) в качестве радиуса фуллера среднего расстояния от центра масс до ядер атомов дает значение объемного модуля $K_T = 324$ ГПа. Это значение намного меньше величины 674 ГПа, полученной с использованием потенциала Терсоффа в работе [58]. Расхождение объясняется тем фактом, что в представленном исследовании использовалась оригинальная параметризация потенциала Терсоффа, предложенная в работах [35, 36], в то время как авторы [58] модифицировали параметры потенциала с целью лучшего описания доступных экспериментальных данных. Несколько лучше рассчитанная в настоящей работе величина $K_T = 324$ ГПа согласуется со значением 370 ГПа из работы [58], полученным с использованием потенциала [59]. Заметим, что в нашей работе объемный модуль был вычислен при 1000 К, в то время как в [58] расчеты выполнялись при нулевой температуре. Предполагая монотонное убывание величин упругих модулей с ростом температуры, мы считаем указанное соответствие разумным. Причины же расхождений полученных результатов с данными DFT-моделирования могут быть связаны как с приближенным описанием межатомных взаимодействий при использовании потенциала [35], так и с приближенным учетом корреляции электронов в DFT.

4. ВЫВОДЫ

Исследовано взаимодействие поверхностей алюминия в жидком и твердом состояниях с фуллерена-

ми C_{60} . С использованием DFT рассчитана энергия связи фуллеренов с подложкой Al(111). Определены параметры потенциала Леннарда-Джонса для пар атомов Al–C. Предложена аналитическая модель десорбции фуллеренов с подложки. Все использованные в модели эмпирические параметры были взяты из расчетов *ab initio*. Модель обеспечивает хорошее согласие с полученными в настоящей работе результатами расчетов методом МД и известными из литературы экспериментальными данными.

Потенциал (1) был применен для исследования капиллярных явлений на границах между расплавом алюминия и фуллеренами. Рассчитанное при температуре 1000 К значение давления Лапласа, действующего на фуллерены, составило 1.49 ГПа, а коэффициент поверхностного натяжения $\gamma = 0.39$ Дж/м². Это значение больше полученного нами ранее значения коэффициента поверхностного натяжения межфазной границы между алюминием и графитом [55].

Поскольку расплав алюминия слабо смачивает поверхность фуллера, молекулы, распределенные в расплаве, склонны к образованию связанных кластеров. В настоящей работе коагуляция наблюдалась в ходе прямого МД-моделирования, проводимого на временном интервале 10 нс. Характерное время процесса коагуляции на указанном временном интервале составляет $\tau_{1/2} \approx 18.0$ нс. Это намного больше времени релаксации диффузионного распределения фуллеренов по объему, $t_D \approx 0.29$ нс. Следовательно, можно разделить «быстрый» процесс диффузионного распределения и «медленный» процесс коагуляции для приближенного анализа метастабильной системы с использованием методов равновесной статистической физики.

RDF центров масс фуллеренов имеет ярко выраженные максимумы и минимумы, что указывает на сильное взаимодействие между молекулами. Взаимодействие носит капиллярный характер и осуществляется в результате перекрывания полей упругих напряжений в расплаве алюминия.

Анализ кинетики коагуляции подтверждает наличие сильного капиллярного взаимодействия между фуллеренами. Применение модели Смолуховского ведет к завышению константы скорости коагуляции примерно на два порядка величины по сравнению с рассчитанной при моделировании методом МД. Следовательно, процесс коагуляции имеет активационный барьер, возникновение которого можно объяснить наличием дальнего действующего потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Рассчитаны значения КТР и объемного модуля фуллеренов. В интервале температур от 100 до 2000 К полученное значение КТР постоянно и равно $1.15 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Этот результат расходится с данными [56], где отмечена сильная зависимость $\beta(T)$ при $T \leq 300 \text{ К}$, а при $T \geq 300 \text{ К}$ — медленное изменение значения β от $1.8 \cdot 10^{-5}$ до $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Расхождения, полученные при $100 \leq T \leq 300 \text{ К}$, связаны с использованием в настоящей работе потенциала Терсоффа, который не воспроизводит зависимость $\beta(T)$ при низких температурах. Причиной расхождения при $T \geq 300 \text{ К}$ является выбор метода расчета объема фуллерена. В настоящей работе объем вычислялся с использованием радиуса контактной поверхности R_f , учитывая конечные значения атомных размеров, в то время как в [56] было использовано среднее расстояние R от центра масс фуллерена до атомов углерода. Пересчет КТР с использованием R в качестве радиуса фуллерена дает значение $\beta = 1.63 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, которое согласуется с данными из [56].

Вычисленное значение объемного модуля фуллерена $K_T = 162 \text{ ГПа}$. Это значение заметно отличается от имеющихся в литературе данных [43, 57, 58, 60], что лишь отчасти объясняется зависимостью объемного модуля от выбора способа расчета объема наночастицы. Пересчет с использованием в качестве радиуса фуллерена среднего расстояния от атомов углерода до центра масс молекулы дает величину 324 ГПа. Анализ литературных данных [58] свидетельствует также о чувствительности результатов вычислений упругих модулей к выбору модели взаимодействия для атомов углерода.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Chak, H. Chattopadhyay, and T. L. Dora, *J. Manuf. Proces.* **56**, 1059 (2020).
2. Y. Hu, O. A. Shenderova, Z. Hu et al., *Soft Matter* **3**, 1099 (2007).
3. S. R. Bakshi, D. Lahiri, and A. Agarwal, *Int. Mater. Rev.* **55**, 41 (2010).
4. H. G. P. Kumar and M. A. Xavier, *Proc. Eng.* **97**, 1033 (2014).
5. F. A. Khalid, O. Beffort, U. E. Klotz et al., *Acta Mater.* **51**, 4575 (2003).
6. A. I. Korobov, A. I. Kokshaiskii, V. M. Prokhorov et al., *Phys. Solid State* **58**, 2472 (2016).
7. J. Shin, K. Choi, S. Shiko et al., *Composites Part B: Eng.* **77**, 194 (2015).
8. A. J. Maxwell, P. A. Brühwiler, S. Andersson et al., *Phys. Rev. B* **52**, R5546 (1995).
9. A. J. Maxwell, P. A. Brühwiler, D. Arvanitis et al., *Phys. Rev. B* **57**, 7312 (1998).
10. M. K.-J. Johansson, A. J. Maxwell, S. M. Gray et al., *Phys. Rev. B* **54**, 13472 (1996).
11. M. K.-J. Johansson, A. J. Maxwell, S. M. Gray et al., *Surface Sci.* **397**, 314 (1998).
12. R. Fasel, P. Aebi, R. G. Agostino et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4733 (1996).
13. A. V. Hamza, J. Dykes, W. D. Mosley et al., *Surface Sci.* **318**, 368 (1994).
14. M. Stengel, A. De Vita, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 166101 (2003).
15. X. Q. Shi, M. A. Van Hove, and R. Q. Zhang, *Phys. Rev. B* **85**, 075421 (2012).
16. D. A. King, *Surface Sci.* **47**, 384 (1975).
17. E. I. Altman and R. J. Colton, *Surface Sci.* **295**, 13 (1993).
18. H.-I. Li, K. Pussi, K. J. Hanna et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 056101 (2009).
19. S. Modesti, J. K. Gimzewski, and R. R. Schlittler, *Surface Sci.* **331**, 1129 (1995).
20. C. J. Villagomez, I. L. Garzon, and L. O. Paz-Borbón, *Comput. Mater. Sci.* **171**, 109208 (2020).
21. J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann et al., *Wiley Interdisciplinary Reviews: Comput. Molecular Sci.* **4**, 15 (2014).
22. J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed et al., *Comput. Phys. Commun.* **167**, 103 (2005).
23. G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, *Theor. Chem. Accounts* **103**, 124 (1999).
24. M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, and T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **34**, 451 (2013).
25. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
26. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, Interscience Publ. (1963).

27. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
28. J. Schöchl, K. P. Bohnen, and K. M. Ho, *Surface Sci.* **324**, 113 (1995).
29. P. W. M. Jacobs, Yu. F. Zhukovskii, Yu. Mastrikov et al., *Comput. Model. New Technol.* **6**, 7 (2002).
30. C. Fiolhais, L. M. Almeida, and C. Henriques, *Progr. Surf. Sci.* **74**, 209 (2003).
31. W. R. Tyson and W. A. Miller, *Surface Sci.* **62**, 267 (1977).
32. A. Kiejna, *Phys. Rev. B* **68**, 235405 (2003).
33. <http://lammmps.sandia.gov>.
34. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
35. J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
36. J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).
37. H. W. Sheng, M. J. Kramer, A. Cadien et al., *Phys. Rev. B* **83**, 134118 (2011).
38. H. Heinz, R. A. Vaia, B. L. Farmer et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 17281 (2008).
39. L. S. Smith and L. L. Lee, *J. Chem. Phys.* **71**, 4085 (1979).
40. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Vol. 5, Elsevier Sci. (2013).
41. W. Shinoda, M. Shiga, and M. Mikami, *Phys. Rev. B* **69**, 134103 (2004).
42. A. P. Thompson, S. J. Plimpton, and W. Mattson, *J. Chem. Phys.* **131**, 154107 (2009).
43. A. Khabibrakhmanov and P. Sorokin, *Carbon* **160**, 228 (2020).
44. N. P. Kobelev, R. K. Nikolaev, Ya. M. Soifer et al., *Chem. Phys. Lett.* **276**, 263 (1997).
45. Yu. A. Kvashnina, A. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii et al., *Carbon* **115**, 546 (2017).
46. C. A. Perottoni and J. A. H. da Jornada, *Phys. Rev. B* **65**, 224208 (2002).
47. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: their Properties and Applications*, Elsevier (1996).
48. T. Liang, T.-R. Shan, Y.-T. Cheng et al., *Mater. Sci. Eng. R: Reports* **74**, 255 (2013).
49. T. Liang, Y. K. Shin, Y.-T. Cheng et al., *Ann. Rev. Mater. Res.* **43**, 109 (2013).
50. I. A. Evdokimov, R. R. Khayrullin, R. Kh. Bagramov et al., *Russ. J. Non-Ferrous Metals* **62**, 132 (2021).
51. A. V. Aborkin, A. I. Elkin, V. V. Reshetniak et al., *J. Alloys Compounds* **872**, 159593 (2021).
52. L. Botto, E. P. Lewandowski, M. Cavallaro et al., *Soft Matter* **8**, 9957 (2012).
53. M. V. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* **92**, 129 (1918).
54. B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, and V. M. Muller, *Surface Forces*, Springer, Boston, MA (1987).
55. V. V. Reshetniak and A. V. Aborkin, *JETP* **130**, 214 (2020).
56. Y.-K. Kwon, S. Berber, and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 015901 (2004).
57. R. Peón-Escalante, C. Villanueva, R. Quintal et al., *Comput. Mater. Sci.* **83**, 120 (2014).
58. N. Kaur, S. Gupta, V. K. Jindal, and K. Dharamvir, *Carbon* **48**, 744 (2010).
59. D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
60. R. S. Ruoff and A. L. Ruoff, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1553 (1991).