

Лабораторная работа №3

Исследование двумерного кристалла C₆₀

Цель: изучить геометрические характеристики, структурную устойчивость и деформационное поведение двумерного кристалла C₆₀ при конечных температурах.

Теоретическая часть

Могут ли существовать двумерные молекулярные кристаллы?

В молекулярных твердых телах молекулы удерживаются вместе в объемной форме слабыми силами ван-дер-Ваальса. Эти твердые вещества имеют низкую плотность и низкую жесткость. Примечательно, что 2D-форма молекулярного твердого вещества была синтезирована путем самосборки на различных подложках. Отмечено, что самосборка молекулярных кристаллов на подложке зависит от многих факторов, таких как свойства поверхности, энергия адгезии, размер и форма молекул, ориентации, давление, температура и растворители, используемые для диспергирования молекул. В настоящее время формирование автономного молекулярного монослоя остается сложной задачей из-за слабых сил связи между составляющими его молекулами.

В кристаллическом фуллерите молекулы C₆₀ связаны друг с другом действием слабых сил Ван-дер-Ваальса и образуют гранецентрированную кубическую решетку при комнатной температуре. Экспериментальные данные показывают, что эти молекулы способны самостоятельно собираться в двухслойную структуру на подложке. Сообщалось, что расстояние до ближайшего соседа между молекулами C₆₀ в гексагональной структуре находится в диапазоне от 9.5 до 10 Å.

Ранее, молекулы C₆₀ были собраны в устойчивую монослойную тонкую пленку на подложке, однако существование автономного кристалла в виде молекулярного монослоя, где фуллерены связаны слабыми силами ван-дер-Ваальса, то есть без подложки, оставалось открытым вопросом. Такая структура может быть термодинамически нестабильна. Следовательно могут быть подняты следующие вопросы: Могут ли молекулы C₆₀ образовывать устойчивый отдельный двумерный молекулярный монослойный кристалл? Если ответ «да», то до какой температуры? Каковы механические свойства монослоя? Очевидно, что ответы на эти вопросы имеют не только научное значение, но и технологическое.

Ранее был исследован однослойный кристалл C₆₀ с ГЦК укладкой молекул (см. рис. 1). Для данной структуры можно выделить два типа границ – прямой край (straight edge) и край зигзаг (zigzag edge). Кроме того, в результате оптимизации было показано, что молекулы могут находиться в двух положениях – все в одной плоскости (рис. 1d) и в двух плоскостях (рис. 1e). В работе [1] была исследована термоустойчивость бесконечно большого молекулярного монослоя C₆₀. Все молекулы в системе приводятся в равновесие при заданных температурах в течение 10 нс. Во время релаксации молекулы колеблются вблизи своих положений равновесия. На рис. 2 показано изменение расстояние от первоначальной плоскости кристалла до его нового положения равновесия. Видно, что среднее расстояние медленно увеличивается с температурой до 600 K, а далее этого расстояние резко увеличивается, что указывает на потерю устойчивости. После потери устойчивости некоторые молекулы объединяются в трехмерные кластеры, а другие разлетаются. На рис. 2 также показано изменение среднего межмолекулярного расстояния с температурой, из которого был рассчитан коэффициент теплового расширения для монослоя и обнаружено, что оно составляет около $8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что имеет тот же порядок величины, что и для большинства твердых структур. Монослой C₆₀ устойчив до 150 K, и после этой температуры молекулы на краю зигзага становятся неустойчивыми, а конечная структура превращается в подобие трехмерного фуллерита.

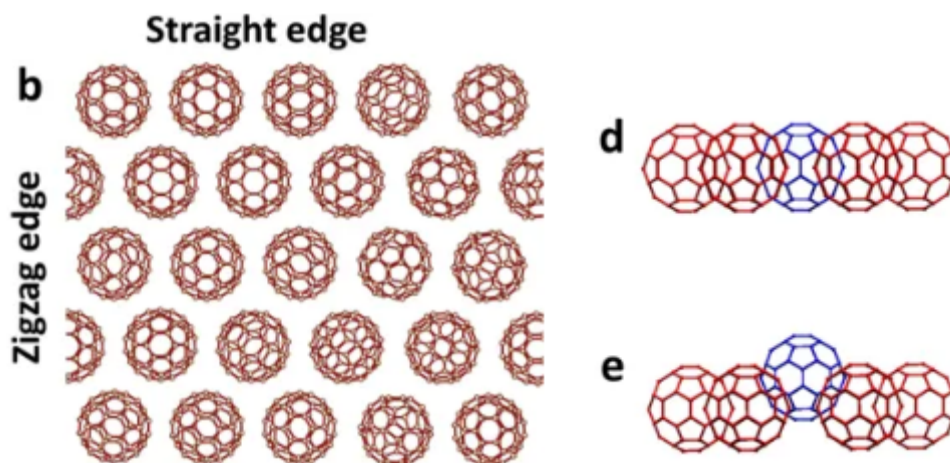


Рис. 1. (b) Оптимизированная структура монослоя C₆₀. (d, e) Два наиболее оптимальных положения фуллеренов в направлении оси z [1].

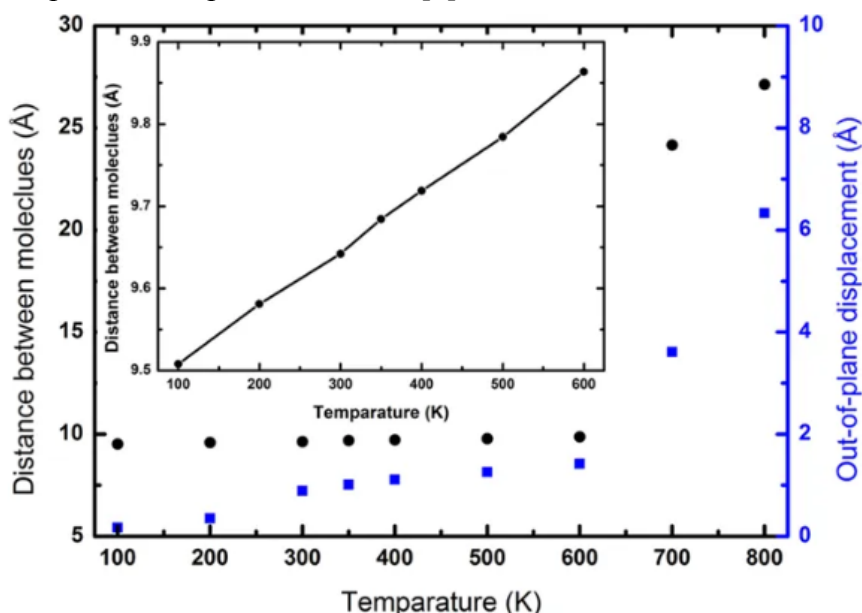


Рис. 2. Изменение среднего межмолекулярного расстояния (черная ось) и среднего расстояния от начальной плоскости до конечного смещения (синее) в зависимости от температуры. На вставке показано линейное изменение среднего межмолекулярного расстояния с температурой ниже 600 К [1].

Кривая напряжение-деформация и разрушение кристалла

Для изучения упругих свойств молекулярного монослоя C₆₀, приложена одноосная растягивающая деформация и измерены растягивающие напряжения [1]. На рис. 3 показаны кривые напряжения-деформации при одноосном нагружении вдоль края зигзаг и прямого края, откуда видно, что система ведет себя как нелинейный материал. Напряжение в системе резко возрастает уже для небольших деформаций, затем медленно растет при дальнейшем увеличении приложенного напряжения и затем резко падает. Монослой ведет себя как упругопластический материал. Этот переход связан с вращением молекул, которое вызывает изменение наклона от резкого к медленному увеличению участков кривой напряжения-деформации. Модуль упругости оценивается в 55 ГПа для зигзагообразного направления и 100 ГПа для прямых краевых направлений, соответственно. Предельное растягивающее напряжение рассчитывается как 90 МПа и 155 МПа в зигзагообразном и прямолинейном направлениях соответственно. Из-за анизотропного расположения молекул в монослое модуль упругости и прочность на разрыв различны в зигзагообразном

и прямом направлениях. Кроме того, деформации разрушения также отличаются: 2.3 и 1.5% в направлении зигзаг и вдоль прямого края. Разрушение начинает происходить, когда часть молекул скользит по другой части (вдоль черной линии на рис. 3б, в), что приводит к образованию пустот в структуре. Следует отметить, что некоторые из линий сдвига снова закрываются, некоторые образуют устойчивые пустоты, в то время как другие распространяются и приводят к росту трещины, как показано на рис. 3д. Интересно, что подобные пустоты и трещины наблюдались и в монослое C_{60} на подложке графена.

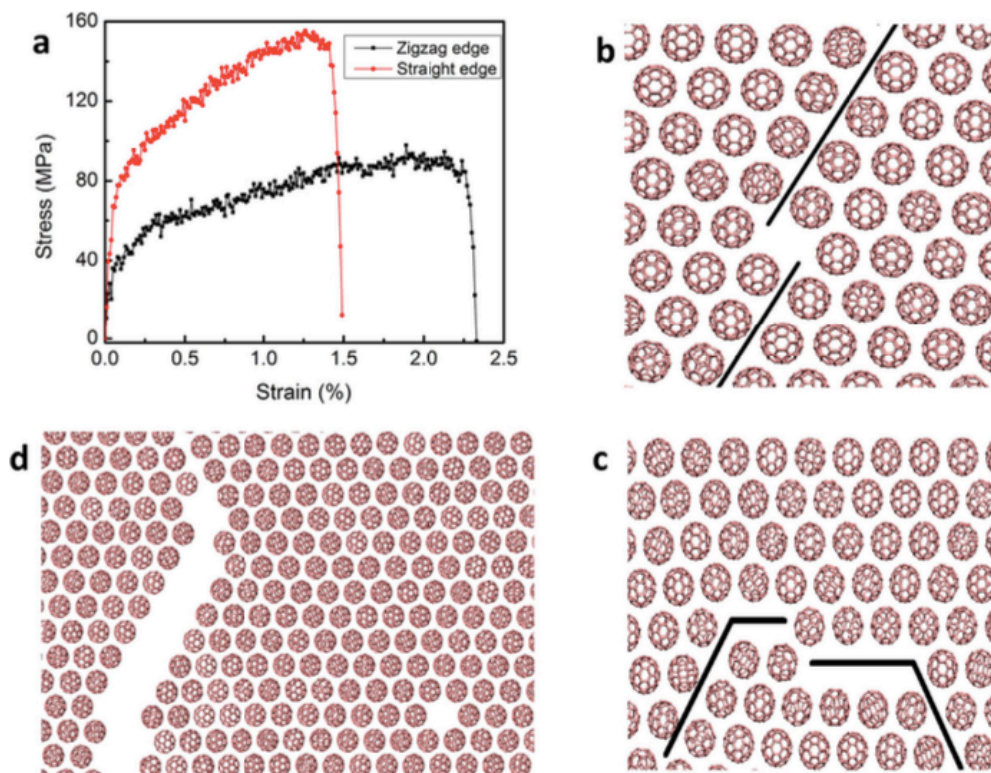


Рис. 3. (а) Кривые напряжение-деформация при растяжении вдоль двух высокосимметричных направлений – зигзаг и прямой край. (b,c,d) Процесс образования пустот и трещин. Прямыми черными линиями обозначены направления сдвига.

Упражнение 1.

С помощью программы для моделирования методом молекулярной динамики рассмотрите динамику двумерного кристалла фуллерена C_{60} с простой укладкой при конечных температурах.

1. Запустите программу в папке [stability](#), которая позволяет провести выдержку кристалла при разных температурах. Первая исследуемая температура 10 К (установлена по умолчанию).

Для того, чтобы запустить программу в командной строке сделайте следующие (необходимые) действия:

перейти на диск D

Командная строка

```
Microsoft Windows [Version 10.0.17134.765]
(c) Корпорация Майкрософт (Microsoft Corporation), 2018. Все права защищены.

C:\Users\User>d: _
```

Войти в нужную папку с помощью команды cd:

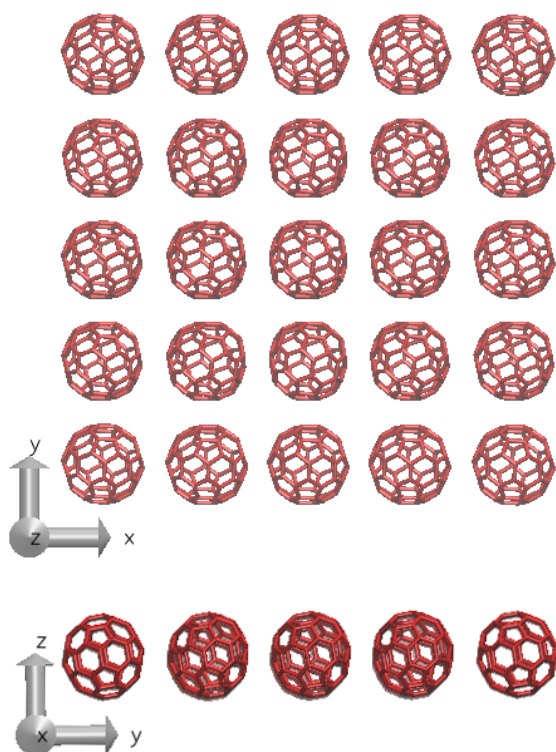
```
cmd Командная строка
Microsoft Windows [Version 10.0.17134.765]
(c) Корпорация Майкрософт (Microsoft Corporation), 2018. Все права защищены.
C:\Users\User>d:
D:\>cd Julia_
```

Когда вы окажетесь в нужной папке пропишите команду запуска:
`lmp_serial -n in.monolayer`

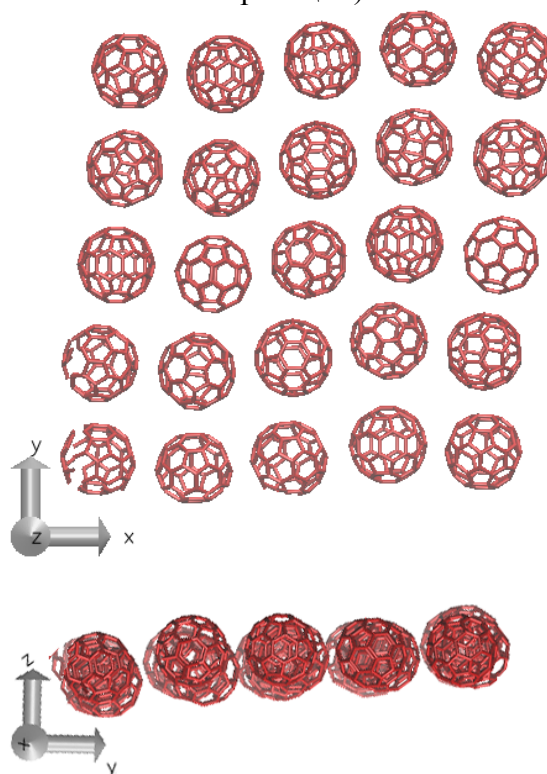
В результате выполнения программы вы получили файл со структурой `C60.lammpstrj`. Откройте его с помощью визуализатора VMD. Проанализируйте, что произошло с двумерным кристаллом. Представьте в отчете результат выполнения работы в виде скринов экрана, как показано в примере. Отображение в **Representation** выберите **Dynamic bonds**.

Пример:

Начальное состояние (две проекции)



Состояние при температуре 10 К (две проекции)



2. Проведите аналогичные расчеты при температуре 100 К, 200 К, 600 К, а для температуры 300 К в 10 раз увеличьте время счета.

Для того, чтобы поменять температуру необходимо в файле `in.monolayer` в **трех** местах изменить значение 10 на необходимую величину, как показано на рисунке:


```

1 units metal
2 dimension 3
3 atom_style atomic
4 boundary p p p
5 read_data C60_relax_OK.in
6 mass 1 12.0
7
8
9
10 pair_style airebo 3.0 1 1
11 pair_coeff * * CH.airebo C
12
13
14 group fuller id 1:60 #ячейка в центре
15
16 velocity all create 10.0 383123 loop all
17 fix 11 all nvt temp 10.0 10.0 0.01
18 thermo 1000
19 thermo_style custom step temp etotal pe press
20
21 dump GA10K all custom 1000 C60.lammpstrj id type x y z
22 dump elem fuller custom 1000 fuller.lammpstrj id type x y z
23 timestep 0.0002
24
25 run 20000
26
27 write_restart C60def.restart
28 clear

```

Представьте в отчете результат выполнения работы в виде скриншотов экрана в двух проекциях. В выводе (в конце лабораторной работы) проанализируйте, что произошло в процессе выдержки при разных температурах.

Упражнение 2.

Используя ту же самую программу проведите выдержку другой структуры (файл [C60-gr_relax_OK.in](#)) при 10 K, 100 K, 300 K, 600 K и 1000 K. Представьте в отчете проекции новой структуры в начальном состоянии и при разных температурах. Сделайте вывод об устойчивости структуры в сравнении с предыдущей.

Упражнение 3.

Рассмотрим деформационное поведение монослойного фуллерита C_{60} при растяжении. Проанализируйте процесс деформации на примере структурных изменений для монослойного фуллерита (*расчет был проведен заранее*).

- Используя файл [F60.defl.txt](#) проанализируйте изменение напряжений. В файле записаны следующие величины (по столбцам): шаг по времени, величина деформации, три компоненты напряжений (σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz}) и давление в системе $p = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$. Постройте график зависимости трех компонент напряжений от приложенной деформации, оформите его и представьте в отчете.

- Используя файл [C60.lammpstrj](#) изучите как менялась структура многослойного фуллерита в ключевых точках кривой напряжение-деформация. В отчете представьте несколько проекций структуры на плоскость xy .

Выбирая в какой именно момент необходимо представить структуру, ориентируйтесь на кривую напряжение-деформация, выделите наиболее характерные моменты изменения поведения кривой. Не забывайте о соблюдении масштаба.

Сформулируйте вывод о проделанной работе:

- проанализируйте устойчивость двух разных структур при различных температурах;
- проанализируйте как происходил процесс деформации монослоя фуллерена, например, какие структурные изменения соответствовали изменению хода кривой напряжение-деформация;
- сравните полученные результаты с описанными в литературе для монослойного фуллерена с ГЦК укладкой.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Что такое двумерный фуллерит?
2. Являются ли двумерные молекулярные кристаллы устойчивыми?
3. Являются ли вообще устойчивыми двумерные кристаллы?
4. До каких температур может оставаться устойчивым монослой фуллеренов с ГЦК укладкой?
5. Почему при высоких температурах легче происходит разрушение монослоя фуллеренов?
6. Как можно улучшить устойчивость монослоев фуллеренов?
7. Является ли монослойный фуллерит с ГЦК укладкой анизотропным или изотропным?

Литература:

1. C. D. Reddy, Zhi Gen Yu & Yong-Wei Zhang. Two-dimensional van der Waals C60 molecular crystal. Scientific RepoRts | 5:12221 | DOI: 10.1038/srep12221.