

УДК 541.10

СТРУКТУРА ФУЛЛЕРЕНОВ ВЫСОКИХ ГРУПП СИММЕТРИИ

© 2005 О.Е. Глухова, А.А. Дружинин, А.И. Жбанов*, А.Г. Резков

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского**Статья поступила 29 июня 2004 г.*

Предлагается систематизация фуллеренов групп симметрии T_d и Y_h , основанная на рассмотрении геометрии клеток фуллеренов. Метод базируется на описании взаимного расположения пентагонов. Найдена геометрия всех фуллеренов с симметрией T_d и Y_h и числом атомов до 1000. Выделены фуллерены, имеющие высокую химическую стабильность, рассчитаны их энергетические и геометрические характеристики.

Ключевые слова: фуллерены, группы симметрии T_d и Y_h , стабильное состояние.

ВВЕДЕНИЕ

После открытия полых углеродных кластеров [1, 2] к ним не ослабеваает внимание как исследователей-экспериментаторов, так и теоретиков, и на сегодняшний день изучены характеристики многочисленных углеродных структур. Экспериментально получены кластеры фуллеренов с числом атомов от 20 до 200 и выше и несколько тысяч атомов — кластеры нанотрубок [3, 4]. Накоплено огромное количество экспериментальных и теоретических данных. Для систематизации получаемых фуллеренов и предсказания синтеза новых фуллеренов применяются различные теоретические методы построения и расчета наночастиц. Например, в [5] предлагается алгоритм численной генерации фуллеренов произвольной структуры. Алгоритм объединяет метод развертки фуллеренов на треугольную решетку и метод топологических инвариантов описания квазидвумерных замкнутых кластеров. Однако этот метод имеет ограниченное применение для молекул с большим числом атомов из-за резкого возрастания числа изомеров фуллеренов при увеличении числа атомов в молекуле. В [6] рассматривается электронная структура фуллеренов икосаэдрической группы симметрии и анализ их стабильности. Тем не менее и здесь нет анализа структуры клеток фуллеренов.

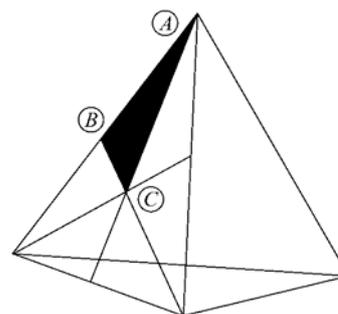
В данной работе делается попытка выявить геометрическую структуру фуллеренов тетраэдрической и икосаэдрической групп симметрии. Под структурным элементом фуллерена в дальнейшем будем понимать совокупность атомов фуллерена, необходимых для полного восстановления его структуры в результате применения операций симметрии. Под структурой фуллерена будем понимать совокупность взаимного расположения атомов углерода (вершин многогранника) и связей между ними.

ГРУППА СИММЕТРИИ ТЕТРАЭДРА T_d

Тетраэдрическая группа симметрии T_d состоит из четырех осей 3-го порядка, трех осей 2-го порядка, шести плоскостей и т.д., всего 24 элемента. К ней относятся такие фуллерены, как C_{28} , C_{40} и C_{76} . Для нахождения наименьшего структурного элемента фуллеренов этой группы симметрии необходимо найти наименьшую часть тетраэдра, которую нужно задать для определения геометрии всего тетраэдра. Такой частью является треугольник ABC (рис. 1). Можно построить поверхность тетраэдра, состоящую из 24 таких треугольников, если применить к тре-

* E-mail: ZhbanovAI@info.sgu.ru

Рис. 1. Базовый тетраэдр для фуллеренов тетраэдрической группы симметрии



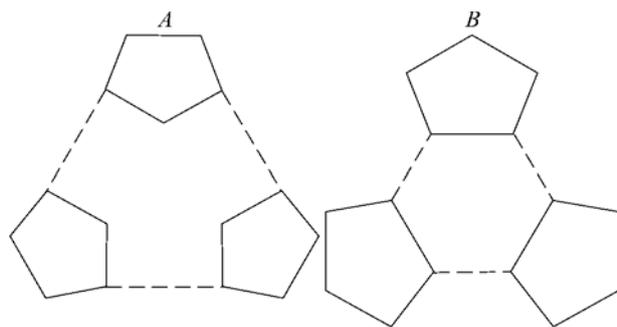
угольнику ABC все операции симметрии. Задав положение точек в этом треугольнике, мы автоматически получим с помощью операций симметрии положение остальных точек тетраэдра. При этом любая точка, лежащая внутри треугольника, переходит в 24 различные положения; лежащая на стороне треугольника ABC — в 12. Вершины A и C переходят в 4 точки, а вершина B — в 6.

Переходя непосредственно к структуре фуллеренов, нужно сказать, что, так как его поверхность представляет собой двумерный объект, для удобства изложения и привязки к фиксированной системе координат в дальнейшем будем рассматривать проекцию фуллерена на тетраэдр, у которого положение осей и плоскостей симметрии совпадает с осями и плоскостями проецируемого фуллерена соответственно, т.е. проекцию фуллерена на опорный тетраэдр. При инвертировании тетраэдра мы получим тетраэдр, отличный от исходного, но имеющий эти же оси симметрии; таким образом, мы имеем возможность задать опорный тетраэдр фуллерена двумя способами.

Рассмотрим ту часть фуллерена, которая при проецировании на тетраэдр принадлежит треугольнику ABC . Так как в высокосимметричных фуллеренах присутствует ровно 12 пентагонов (по теореме Эйлера для выпуклых многогранников), на один треугольник проецируется $1/2$ пентагона, поэтому пентагон (точнее его половина) будет располагаться вдоль одной из сторон рассматриваемого треугольника.

Далее рассмотрим грань тетраэдра. Одну грань тетраэдра составляют шесть треугольников ABC . На одну грань проецируются три пятиугольника, располагающиеся в силу симметрии в вершинах своеобразного треугольника (рис. 2). Пентагоны могут располагаться либо вершинами внутрь этого треугольника, либо вершинами наружу (ребрами внутрь). Обозначим первый вариант расположения как A , второй — как B . Данное сочетание пентагонов может быть различного размера для различных фуллеренов. Между соседними пентагонами может располагаться несколько (от 0 до бесконечности) гексагонов (одинаковое количество для любых двух смежных пентагонов в силу симметрии). Для конфигурации A это может быть нуль шестиугольников (обозначим как конфигурацию A_1), один шестиугольник (обозначим как конфигурацию A_2) и т.д.; для конфигурации B может быть один шестиугольник (конфигурация B_1), два шестиугольника (конфигурация B_2). Получаем последовательность конфигураций A_n или B_n , где n — количество гексагонов между соседними пентагонами (или $n-1$ гексагонов для конфигурации A). Таким образом, мы ввели последовательности A_n и B_n , где индекс характеризует размер набора пентагонов и расстояние между пентагонами в ней. Индекс, равный единице, соответствует минимальному набору.

Далее, этот набор пентагонов может располагаться относительно грани базового тетраэдра двумя способами: он может быть направлен пентагонами в сторону вершин грани тетраэдра или в сторону середины ребра той же грани. Обозначим первый способ расположения как a , а второй — как b . Расстояние между соседними наборами на поверхности тетраэдра может иметь различие, которое будет описывать последний индекс. В итоге получаем формулы тетраэдрических фуллеренов $A_m a_n$, $A_m b_n$, $B_m a_n$ или $B_m b_n$. Конфигурации $A_m a_n$ и $B_m a_n$ описывают одни и те же фуллерены (при инвертировании тетраэдра эти конфигурации переходят друг в друга), поэтому можно рассматривать только одну из них. В итоге получаем три возможных типа тетраэдрических фуллере-



эдрических фуллеренов $A_m a_n$, $A_m b_n$, $B_m a_n$ или $B_m b_n$. Конфигурации $A_m a_n$ и $B_m a_n$ описывают одни и те же фуллерены (при инвертировании тетраэдра эти конфигурации переходят друг в друга), поэтому можно рассматривать только одну из них. В итоге получаем три возможных типа тетраэдрических фуллере-

Рис. 2. Расположение пентагонов для конфигураций A и B

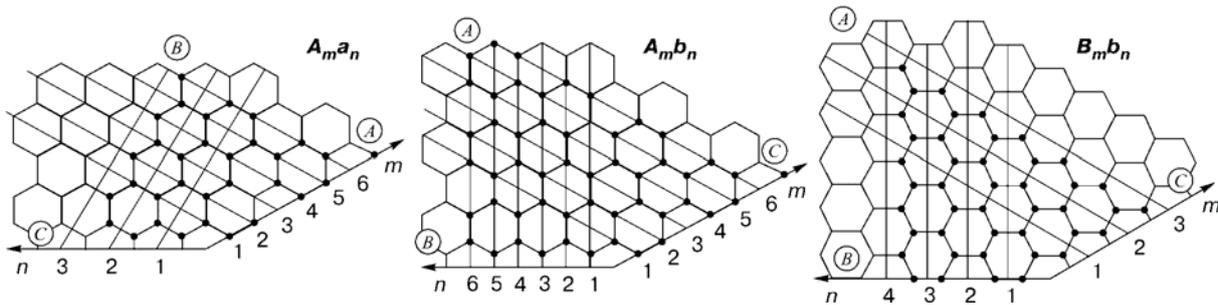


Рис. 3. Проекция фуллеренов тетраэдрической симметрии в треугольнике ABC

нов: $A_m a_n$, $A_m b_n$ и $B_m b_n$. Относительно треугольника ABC получим, что конфигурации $A_m a_n$ соответствует положение половины пентагона вдоль ребра AC (рис. 3), вершиной, обращенной в сторону A ; для $B_m a_n$ пентагон расположен вдоль того же ребра, но ориентирован вершиной в сторону точки C ; в фуллерене конфигурации $A_m b_n$ пентагон располагается вдоль ребра BC вершиной к C ; в случае $B_m b_n$ половинка пентагона лежит вдоль ребра BC вершиной к B . Инвертирование базового тетраэдра приводит в треугольнике ABC к обмену между вершинами A и C . Таким образом, очевидна идентичность $A_m a_n$ и $B_m a_n$. Проекция фуллеренов тетраэдрической симметрии в треугольнике ABC показаны на рис. 3.

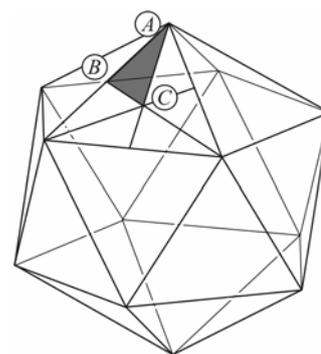
Из рис. 3 легко определить число атомов, необходимых для описания фуллерена, и количество задающих параметров для каждой конфигурации. Чтобы получить задающую часть интересующего фуллерена, необходимо в зависимости от типа конфигурации выбрать на рис. 3 тот или иной треугольник ABC , ограниченный тонкими линиями, и заполнить поверхность тетраэдра с помощью операций симметрии. По этим рисункам легко найти количество задающих атомов, которые необходимо определить для получения всего фуллерена, и число различных связей. Для полного задания в пространстве атома, лежащего в вершине треугольника ABC , необходимо задание одного параметра; для атома, лежащего на стороне треугольника ABC , необходимо задать два параметра; соответственно, для атома, лежащего внутри треугольника ABC и не привязанного к каким-либо осям или плоскостям симметрии, необходимо задание трех задающих параметров (длин связей).

Число атомов для фуллеренов типа $A_m a_n$ определяется по формуле $N = 4(m^2 + 6mn + 3n^2)$. К ним относятся молекулы C_{40} ($A_1 a_1$), C_{76} ($A_2 a_1$), C_{100} ($A_1 a_2$), C_{120} ($A_3 a_1$) и т.д. При $m \gg n$ и $n \gg t$ форма кластеров близка к тетраэдру со скругленными вершинами (рис. 7, б). Для $m \approx n$ форма фуллерена более напоминает сфероид (см. рис. 7, а). При других соотношениях между m и n внешняя форма будет промежуточной. Согласно правилу "изолированных пятиугольников" фуллерен может быть устойчивым, если входящие в него пентагоны не имеют общих ребер. Правило "изолированных пятиугольников" выполняется для фуллеренов при $m > 1$, это фуллерены C_{76} и C_{120} .

Для фуллеренов, относящихся к типу $A_m b_n$, число атомов определяется по формуле $N = 4(2m^2 + 4mn + n^2)$. Это фуллерены C_{28} ($A_1 b_1$), C_{56} ($A_1 b_2$), C_{68} ($A_2 b_1$), C_{92} ($A_1 b_3$), C_{112} ($A_2 b_2$) и т.д. При $m \gg n$ форма молекул более напоминает октаэдр (см. рис. 7, в). При $n \gg t$ форма фуллерена близка к тетраэдру. Для фуллеренов с $m \approx n$ форма близка к сфероиду, так как пентагоны в этом случае распределены приблизительно равномерно по всей поверхности фуллерена. Правило "изолированных пятиугольников" выполняется при $m > 1$ и $n > 1$ (C_{112}).

Число атомов фуллеренов конфигурации $B_m b_n$ описывается формулой $N = 12(2m^2 + 4mn + n^2)$. Правило "изолированных пятиугольников" выполняется для всех фуллеренов данной конфигурации. К ним относятся C_{84} ($B_1 b_1$), C_{168} ($B_1 b_2$), C_{204} ($B_2 b_1$) и т.д. Их форма аналогична фуллеренам типа $A_m b_n$, но отличается большей сферичностью (см. рис. 7, з). Для фуллеренов группы симметрии тетраэдра видно их сходство с графитовым слоем. Также на рис. 3 ясно видно, что проекция в треугольнике ABC является фрагментом графитового слоя. Таким образом, фуллерен

Рис. 4. Базовый икосаэдр для фуллеренов икосаэдрической группы симметрии



группы симметрии T_d представляет собой свернутый графитовый слой, деформированный в местах локализации пентагонов.

ИКОСАЭДРИЧЕСКАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ $Y_h (I_h)$

Аналогично предыдущему разделу, можно провести классификацию фуллеренов икосаэдрической группы симметрии. В группу симметрии Y_h входят шесть осей симметрии 5-го порядка, 10 осей 3-го порядка, 15 осей 2-го порядка; 15 плоскостей симметрии и др. Всего 120 элементов, включая тождественное преобразование. Рассмотрим икосаэдр, многогранник, от которого получила свое название и группа симметрии. Он состоит из 20 граней (каждая представляет собой правильный треугольник), 12 вершин и 30 ребер. Наименьшей частью икосаэдра, которой с помощью операций симметрии задается весь икосаэдр, является прямоугольный треугольник ABC (рис. 4).

При различных преобразованиях симметрии точка, лежащая внутри треугольника, преобразуется в 120 точек; если точка лежит на стороне треугольника ABC — в 60 точек. Вершина A переходит в 12 соответствующих ей точек (они являются вершинами икосаэдра), вершина B — в 30 (середины ребер икосаэдра), вершина C — в 20 точек (вершины додекаэдра или центры граней икосаэдра).

Спроецируем фуллерен икосаэдрической группы симметрии на соответствующий ему икосаэдр. Можно утверждать, что для задания фуллерена достаточно задать его часть, проецирующуюся в треугольник ABC . Так как поверхность икосаэдра разбивается на 120 таких треугольников, а количество пентагонов в фуллерене всего 12, то на один треугольник проецируется десятая часть пентагона. Разбить пятиугольник на 10 симметричных частей можно единственным способом, при котором центр пентагона проецируется только в вершину A , так как только в этом случае при преобразованиях симметрии он (центр пентагона) отобразится ровно в 12 точек, соответствующих двенадцати пентагонам, которые присутствуют в фуллерене с высокой симметрией. Соседние пентагоны могут располагаться в фуллерене двумя способами: они могут быть обращены друг к другу и вершинами. Назовем первый вариант расположения конфигурацией A , второй — конфигурацией B (рис. 5).

Таким образом, получаем два ряда фуллеренов, обладающих икосаэдрической симметрией A_n и B_n . Конфигурация A_1 соответствует фуллерену C_{20} , A_2 — C_{80} , B_1 — C_{60} , B_2 — C_{240} . Внешняя форма икосаэдрически симметричных фуллеренов — сфероид с равномерно распределенными по его поверхности пятиугольниками (см. рис. 7, d , e).

В общем случае при заполнении треугольника ABC получаем картину, представленную на рис. 6. Для того чтобы получить задающую часть интересующего тетраэдра, необходимо в за-

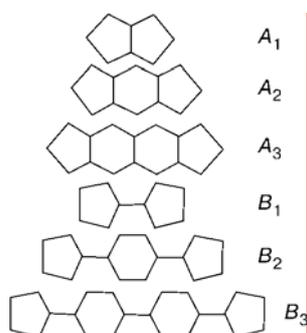


Рис. 5. Расположение пентагонов для конфигураций A и B

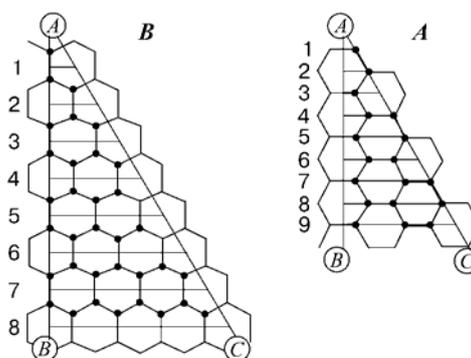


Рис. 6. Проекция фуллерена икосаэдрической симметрии в треугольнике ABC

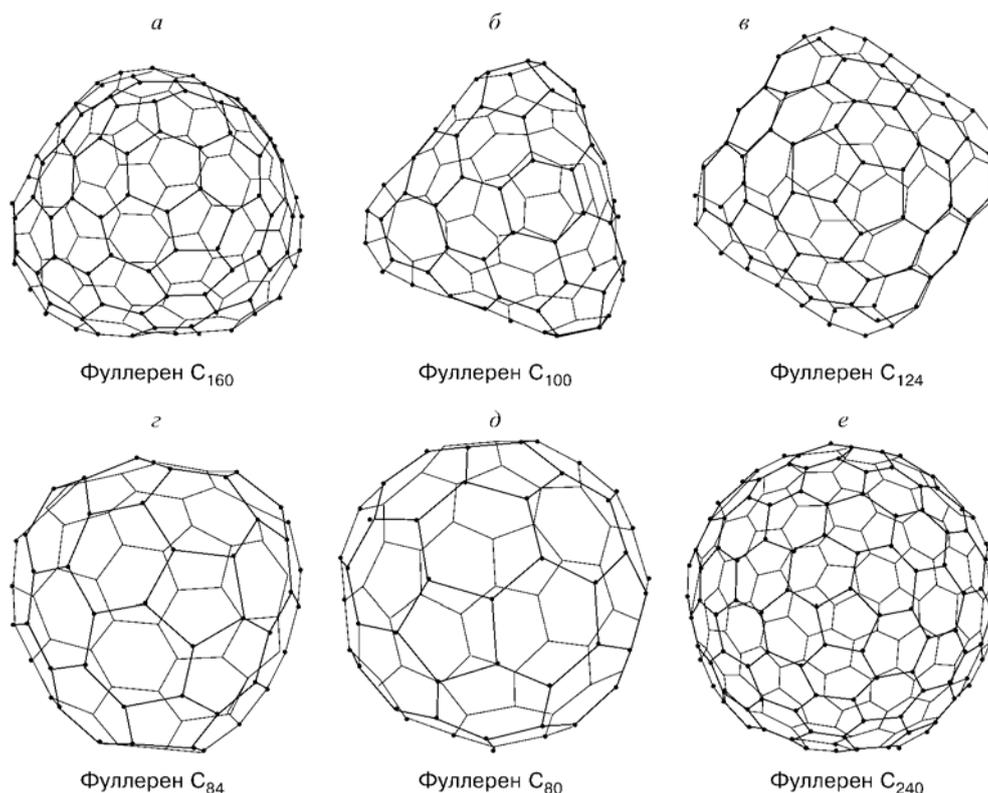


Рис. 7.

висимости от конфигурации (A или B) выбрать тот или иной треугольник ABC , ограниченный на рис. 6 тонкими линиями, и заполнить поверхность икосаэдра с помощью операций симметрии. По этим рисункам легко определить число задающих атомов (которые необходимо задать для получения всего фуллерена) и различных связей. Так, для C_{60} (B_1) получаем, что его геометрия задается по одному атому и имеет две различные связи, что согласуется с уже известными данными. Так же легко можно по части проекции (проецируемой на треугольник ABC) определить число атомов в фуллерене, принимая во внимание материал, изложенный в начале главы. Так, для фуллеренов конфигурации A_n , число атомов задается формулой $N = 20n^2$, для конфигурации B_n — $N = 60n^2$. Правило "изолированных пятиугольников" выполняется для всех конфигураций, кроме A_1 (C_{20}). На рис. 6 также хорошо видно, что проекция в треугольнике ABC является фрагментом графитового слоя. Таким образом, фуллерены икосаэдрической группы симметрии Y_h также представляют собой свернутый графитовый слой, деформированный в местах локализации пентагонов, но эта деформация менее выражена.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ

Из общего количества теоретически генерированных нами тетраэдрических и икосаэдрических фуллеренов экспериментально синтезированы C_{28} (T_d), C_{60} (Y_h).... С увеличением числа атомов растет и число изомеров молекулы, поэтому экспериментально затруднительно получить и обнаружить все возможные конфигурации фуллерена C_n , в частности, T_d и Y_h . Тем более эта задача осложняется тем, что многие молекулы T_d относятся к химически активным, как C_{28} , C_{40} , в силу наличия у нескольких атомов sp^3 -гибридизованных электронных состояний. Такие фуллерены не существуют в свободном состоянии, образуя соединения с атомами других химических элементов или кристаллической структуры.

Для некоторых из числа синтезированных фуллеренов нами рассчитана электронная структура и энергетика методом сильной связи [7], проведен их анализ, сделаны выводы о стабиль-

ности. Объектами исследования выбраны фуллерены обеих групп (T_d и Y_h) разных конфигураций: C_{28} (A_1b_1, T_d), C_{40} (A_1a_1, T_d), C_{84} (B_1b_1, T_d), C_{92} (A_1b_3, T_d), C_{112} (A_2b_2, T_d), C_{60} (B_1, Y_h), C_{80} (A_2, Y_h).

В табл. 3 приведены значения E_g, I , минимальная и максимальная длины связей и наибольший угол пирамидализации θ молекул. Отличный от нуля угол пирамидализации указывает на появление регибридизации электронных орбиталей, в большей или меньшей степени у различных атомов. Если для sp^2 -гибридизации $\theta = 0$, а для sp^3 — $\theta \approx 21^\circ$, то у фуллеренов он будет принимать промежуточные значения от 0 до 21° . Степень гибридизации $2 + \Delta$ обеспечивается сворачиванием поверхности графита для построения фуллерена.

Выводы, сделанные нами на основании рассчитанных данных в отношении C_{28} и C_{40} , совпадают с результатами эксперимента. Наличие угла $\theta = 20,7^\circ$ свидетельствует о направленности к образованию химических связей этими молекулами с другими соседними атомами или атомами других химических элементов. Для известных и получаемых в макроскопических объемах C_{60} и C_{80} $\theta = 12,0$ и $10,6^\circ$ соответственно. В отношении тетраэдрических C_{92} и C_{112} мы прогнозируем химическую активность первого и стабильное существование второго соответственно.

ВЫВОДЫ

Предлагаемый метод построения и систематизации фуллеренов не претендует на универсальность, однако он показал удобство и наглядность при задании высокосимметричных фуллеренов для дальнейших расчетов и теоретических исследований. В частности, определены и построены все возможные конфигурации фуллеренов с симметрией Y_h и T_d до $n = 1000$. В табл. 1 представлена классификация фуллеренов тетраэдрической группы симметрии T_d , в табл. 2 — икосаэдрической группы симметрии Y_h . Можно утверждать, что фуллерены $C_{28}, C_{40}, C_{56}, C_{68}, C_{100}, C_{124}, C_{136}, C_{184}, C_{196}$, и т.д. тетраэдрической группы симметрии (не удовлетворяющие принципу "изолированных пятиугольников") будут нестабильными. В то же время фуллерены $C_{60}, C_{80}, C_{84}, C_{112}, C_{160}, C_{168}, C_{184}^2, C_{228}$, обладающие большой сферичностью и удов-

Т а б л и ц а 1

Число атомов в тетраэдрическом фуллерене

m	Конфигурация	n				m	Конфигурация	n			
		1	2	3	4			1	2	3	4
1	$A_m a_n$	40	100	184^1	292	4	$A_m a_n$	172	304	460	640
	$A_m b_n$	28	56	92	136		$A_m b_n$	196	272	356	448
	$B_m b_n$	84	168	276	408		$B_m b_n$	558	816	1068	1344
2	$A_m a_n$	76	160	268	400	5	$A_m a_n$	232	388	568	772
	$A_m b_n$	68	112	164	224		$A_m b_n$	284	376	476	584
	$B_m b_n$	204	336	492	672		$B_m b_n$	852	1128	1428	1752
3	$A_m a_n$	120	228	360	516						
	$A_m b_n$	124	184^2	252	328						
	$B_m b_n$	372	552	756	984						

Т а б л и ц а 2

Число атомов в икосаэдрическом фуллерене

Конфигурация	n			
	1	2	3	4
A_n	20	80	180	320
B_n	60	240	540	960

Т а б л и ц а 3

Энергетические и метрические параметры фуллеренов

Молекула	Энергетическая щель E_g , эВ	Потенциал ионизации I , эВ	Мин./макс. длина связи в молекуле, Å	Макс. угол пирамидализации θ , град.
C ₂₈	2,206	7,109	1,44/1,52	20,7
C ₄₀	1,567	6,807	1,40/1,49	20,1
C ₆₀	2,475	7,719	1,39/1,46	12,0
C ₈₀	2,188	6,711	1,42/1,46	10,6
C ₈₄	2,291	7,488	1,38/1,47	12,7
C ₉₂	2,312	7,185	1,41/1,48	22,0
C ₁₁₂	1,128	6,815	1,41/1,47	11,9

летворяющие принципу изолированных пятиугольников, должны быть стабильными. Это подтверждается расчетом этих молекул и анализом их электронного спектра.

Данный метод может использоваться при задании начальных координат атомов фуллерена для последующего расчета его электронной структуры и определении метрических и электронных параметров.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-17484-а и МНТЦ № 1024.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. // Докл. АН СССР. Сер. хим. – 1974. – **209**, № 3. – С. 610 – 613.
2. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. – 1985. – **318**. – P. 162 – 164.
3. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Chem. Phys. Lett. – 1990. – **170**. – P. 167.
4. Iijima S. // Nature. – 1991. – **354**. – P. 56 – 58.
5. Лозовик А.М., Лифшиц Ю.Е. // Физика тверд. тела. – 2003. – **45**, В.7. – С. 1339 – 1342.
6. Tang A.C., Huang F.Q. // Int. J. Quant. Chem. – 1997. – **63**, N 2. – P. 367 – 371.
7. Глухова О.Е., Жбанов А.И. // Физика тверд. тела. – 2003. – **45**, В.1. – С. 180 – 186.