

О дисклинационном подходе при описании структуры фуллеренов

© А.Л. Колесникова, А.Е. Романов*

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 3 ноября 1997 г.)

Обсуждаются возможности применения дисклинационного подхода при описании структуры и свойств фуллеренов. Показано, что превращение плоского углеродного монослоя в сферическую макромолекулу может быть представлено как результат введения 12 дисклинаций мощностью $\pi/3$ исходный слой.

Дисклинации являются по определению линейными дефектами твердого тела, связанными с поворотами областей материала при своем зарождении [1]. Обычно дисклинации используются для описания структуры и свойств кристаллов (например, металлов [2]), аморфных твердых тел [3], жидких кристаллов [4], т.е. трехмерных объектов. Хорошо известны примеры экспериментального наблюдения дисклинаций в таких объектах. Однако уже в самый начальный период развития дисклинационного подхода была рассмотрена возможность появления дисклинаций в двумерных кристаллах [5], что было инициировано наблюдениями особенностей структуры вирусов и биологических мембран [6]. В двумерных кристаллах дисклинации оказываются точечными дефектами, в ядрах которых нарушается характерная для данного кристалла поворотная симметрия. Например, в кристаллах с квадратной решеткой через ядра дисклинаций могут проходить оси третьего или пятого порядка, а в кристаллах с треугольной решеткой — оси пятого и седьмого порядков [1,6].

При анализе структуры фуллеренов [7] пятизвенные кольца в углеродной сетке могут рассматриваться как локальные нарушения симметрии исходной шестизвенной графитовой сетки. Это позволяет считать пятизвенные кольца дефектами (как будет показано далее, положительными клиновыми дисклинациями) в графитовом двумерном кристалле. В настоящей работе обсуждаются возможности применения дисклинационного подхода при описании структуры и свойств фуллеренов.

Рассмотрим графитовый монослой, в котором каждый атом углерода связан ковалентными sp^3 -связями с тремя соседями. Атомы образуют шестизвенную сетку (рис. 1, *a*). Отдельное локализованное пятизвенное кольцо в таком монослое может быть получено с помощью следующей процедуры: 1) произведем мысленный разрез монослоя вдоль луча, исходящего из центра одного из шестизвенных колец; 2) удалим сектор монослоя, одна из сторон которого совпадает с разрезом, а угол при вершине равен $\pi/3$ (рис. 1, *b*); 3) совместим противоположные стороны клиновидного выреза так, чтобы произошло восстановление ковалентных связей вдоль разреза (для этого необходимо специальным образом упруго деформировать всю сетку). В результате цен-

тральное шестизвенное кольцо превращается в пятизвенное (рис. 1, *c*). При этом других пятизвенных колец в монослое не возникает, хотя шестизвенные кольца оказываются упругоискаженными.

Описанная выше процедура однозначно соответствует процессу образования положительной клиновой дисклинации мощностью $\omega = \pi/3$ в континууме. Поэтому искажения вблизи локализованного пятизвенного кольца в плоском графитовом слое могут быть рассчитаны с использованием результатов теории дисклинаций [1]. Из этой теории следует, что введение дисклинаций в твердое тело приводит к чрезвычайно высокой плотности латентной (упругой) энергии $W \sim G\omega^2$, где G — характерный упругий модуль материала. В трехмерном твердом теле латентная энергия может быть понижена только в результате введения дополнительных экранирующих дефектов, например дисклинаций противоположного знака. В двумерном кристалле имеется дополнительная возможность снижения латентной энергии дисклинаций, связанная с потерей устойчивости упругодеформированного тонкого слоя. В этом случае происходит выпучивание графитового слоя с образованием конической поверхности (рис. 1, *d*).

Появление в шестизвенном монослое семизвенных колец соответствует введению описанным выше способом отрицательных клиновых дисклинаций (рис. 2, *a*). Релаксация упругой энергии отрицательных дисклинаций происходит при этом путем преобразования плоского монослоя в седловидный (рис. 2, *b*). Можно предположить введение более мощных положительных и отрицательных дисклинаций в графитовый монослой с $\omega = +2\pi/3$, $\omega = +\pi$, $\omega = -2\pi/3$, $\omega = -\pi$ и появление соответственно четырех-, трех-, восьми- и девятизвенных колец. Отметим, что многозвенные углеродные кольца часто рассматриваются при моделировании процессов зарождения фуллеренов [8].

Из рис. 1 следует, что введение положительных дисклинаций (пятизвенных колец) вызывает искривление (положительную гауссову кривизну) углеродного слоя. При определенном числе дисклинаций поверхность слоя оказывается замкнутой. При этом можно использовать следующее соотношение для суммарной мощности дис-

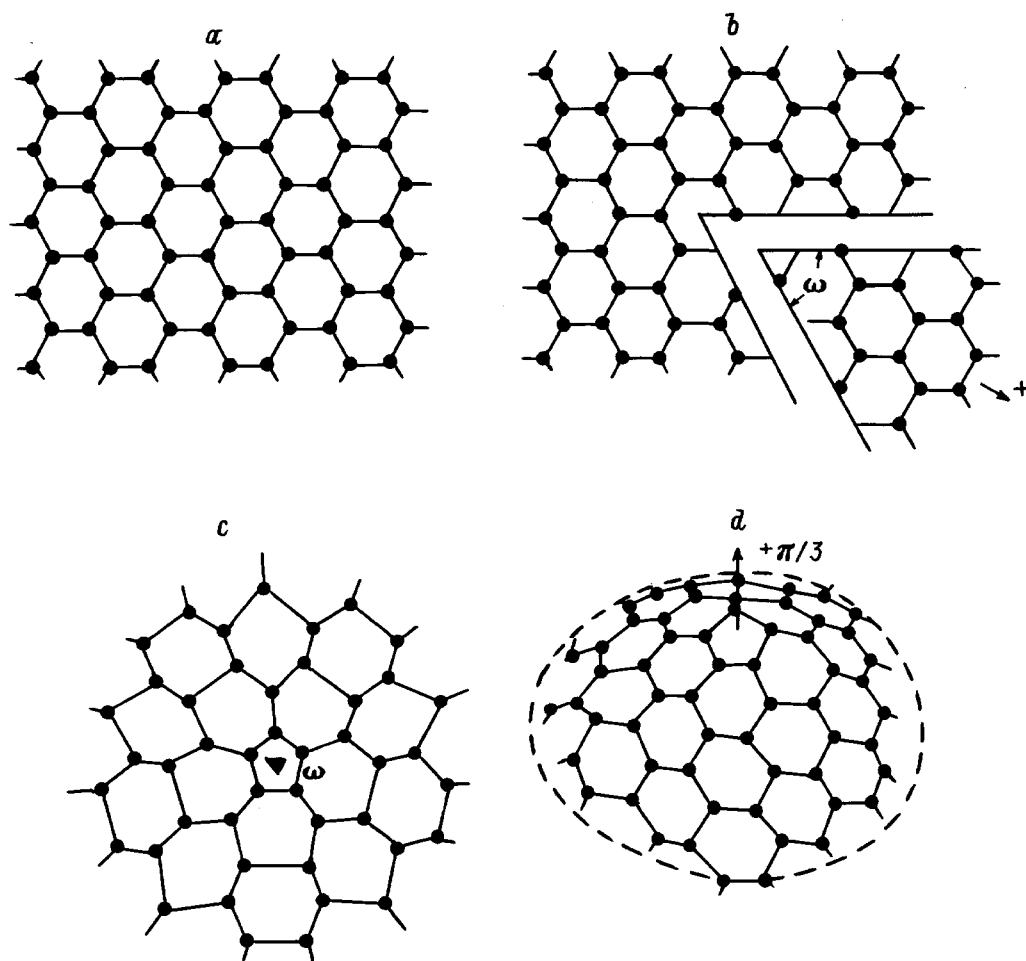


Рис. 1. Образование положительной дисклинации в графитовом монослое. *a* — шестиугольный монослой, *b* — образование положительной дисклинации в монослое, *c* — дисклинация мощностью $\omega = +\pi/3$ в шестиугольной сетке, *d* — формирование конической поверхности.

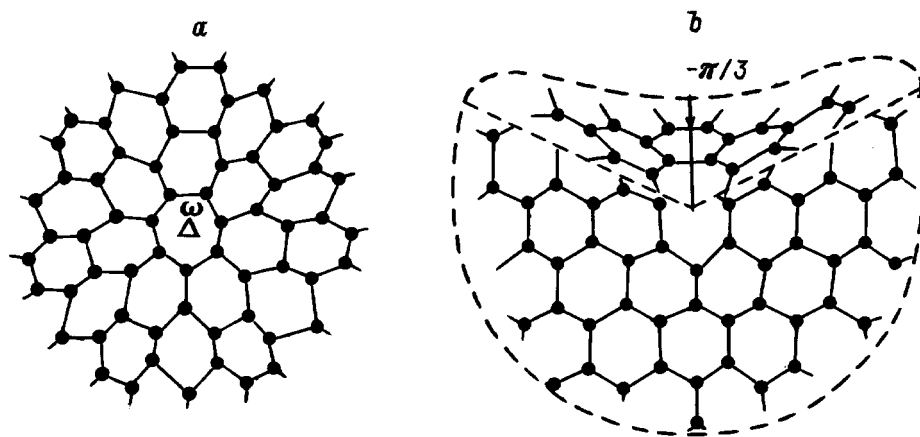


Рис. 2. Отрицательная дисклинация в графитовом монослое. *a* — дисклинация мощностью $\omega = -\pi/3$ в шестиугольной сетке, *b* — формирование седловидной поверхности.

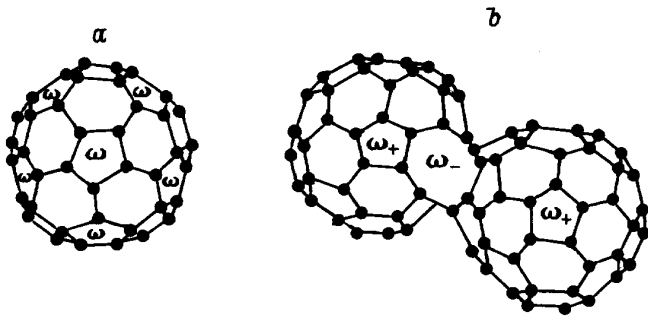


Рис. 3. Дисклинации в фуллеренах. *a* — дисклинации мощностью $\omega = -\pi/3$ в макромолекуле C_{60} , *b* — дисклинации мощностью $\omega_+ = +\pi/3$ и $\omega_- = -2\pi/3$ в фуллереновом димере C_{116} .

клинаций для замкнутой поверхности:

$$\sum_1^N \omega_i = 2\pi\chi, \quad (1)$$

где ω_i — мощность i -й дисклинации, N — число дисклинаций, χ — эйлерова характеристика поверхности: для топологической сферы $\chi = 2$, для топологического тора $\chi = 0$. Очевидно, что число шестизвенных колец, которые не несут дисклинационного заряда, в замкнутой поверхности может быть любым. Для топологической сферы (а это, например, случай наиболее распространенных фуллереновых макромолекул C_{60} и C_{70}) минимально возможное число дисклинаций мощностью $\omega = +\pi/3$ равно 12, что в точности соответствует числу пятизвенных колец при отсутствии других колец, за исключением шестизвенных. Дисклинационная модель фуллереновой макромолекулы C_{60} представлена на рис. 3, *a*: в графитовый монослой введено двенадцать дисклинаций, при этом дисклинации расположены относительно друг друга на одинаковом расстоянии, что диктуется симметрией задачи и требованием минимальности энергии дальнедействующего взаимодействия между дисклинациями. Наличие короткодействующего (химического) взаимодействия между ядрами дисклинаций приводит к необходимости промежуточных шестизвенных колец, которые, однако, не изменяют топологической сферичности простейших фуллеренов.

В рамках дисклинационной модели могут быть объяснены различные геометрические изменения в структуре простых фуллеренов, а также строение более сложных фуллеренов, например тороидальных и углеродных нанотрубок. Процессы деградации фуллеренов оказываются связанными с изменением числа N и мощности ω дисклинации. Например, внешнее воздействие может привести к трансформации двух соседних шестизвенных колец в пару, состоящую из семизвенного и пятизвенного колец, что на языке дисклинаций означает рождение пары "дефект–антидефект", т.е. положительной и отрицательной дисклинаций. Другой пример, приведенный

на рис. 3, *b*, иллюстрирует изменение дисклинационного содержания при формировании сильных ковалентных связей между макромолекулами. Такой процесс возможен, если в результате внешнего воздействия молекулы C_{60} частично разрушаются и теряют по несколько атомов углерода [9,10]. В образующемся димере C_{116} содержатся уже двадцать положительных дисклинаций с $\omega = +\pi/3$ (двадцать пятизвенных колец). Дополнительно также возникают четыре отрицательных дисклинации с $\omega = -2\pi/3$, которые моделируют восьмизвенные кольца в месте соединения макромолекул. Очевидно, что соотношение (1) для суммарной мощности дисклинаций по-прежнему остается справедливым.

Обсуждаемое в данной работе геометрическое рассмотрение дисклинаций в фуллеренах, несомненно, должно быть дополнено анализом их энергетических характеристик. Для этого может быть использована теория оболочек, когда исходный графитовый монослой моделируется тонкой упругой пластиной с заданной изгибной жесткостью. В результате энергетического анализа может быть решена уже упоминавшаяся задача об устойчивости углеродного слоя с одной дисклинацией. Развитием подхода будет вычисление сил взаимодействия между дисклинациями в оболочке, а также исследование взаимодействия примесных атомов с ядрами дисклинаций.

Настоящая работа была выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры".

Список литературы

- [1] В.И. Владимиров, А.Е. Романов. Дисклинации в кристаллах. Л. (1986). 224 с.
- [2] В.В. Рыбин. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М. (1986). 224 с.
- [3] В.А. Лихачев, А.Е. Волков, В.Е. Шудегов. Континуальная теория дефектов. Л. (1986). 232 с.
- [4] И.А. Овидько. Дефекты в конденсированных средах. Л. (1991). 247 с.
- [5] F.R.N. Nabarro. In: Fundamental Aspects of Dislocation Theory / Ed. J.A. Simmons, de Wit, and R. Bullough. Nat. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Publ. (1970). 317. 1. 593.
- [6] W.F. Harris. Surf. Def. Prop. Sol. **3**, 1, 57 (1974).
- [7] D. Koruga, S. Hameroff, J. Wither, R. Loutfy, M. Sundareshan. Fullerene C_{60} . History, physics, nanobiology, nanotechnology. North-Holland (1993). 379 p.
- [8] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. УФН **167**, 7, 751 (1997).
- [9] A.M. Rao, P.C. Eklund, V.D. Venkatesvaran, J. Tucker, M.A. Duncan, G.M. Bendele, P.W. Stepheer, J.-L. Hodeau, L. Marques, M. Nunez-Regueiro, I.O. Bashkin, P.G. Ponyatovsky, A.P. Morovsky. Appl. Phys. **A64**, 2, 231 (1997).
- [10] D. Porezag, G. Jungnickel, Th. Frauenheim, G. Seifert, A. Ayuela, M.R. Pederson. Appl. Phys. **A64**, 3, 321 (1997).