

## Возможная схема синтеза-сборки фуллеренов

© Ф.Н. Томилин<sup>\*,\*\*</sup>, П.В. Аврамов<sup>\*\*</sup>, С.А. Варганов<sup>\*\*</sup>, А.А. Кузубов<sup>\*\*,\*\*\*</sup>, С.Г. Овчинников<sup>\*\*,\*\*\*</sup>

\*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, 660049 Красноярск, Россия

\*\*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

\*\*\*Красноярский государственный технический университет, 660074 Красноярск, Россия

E-mail: felix@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 6 июня 2000 г.

В окончательной редакции 5 октября 2000 г.)

Предложена новая схема образования фуллеренов, основанная на анализе сходства между экспериментально зафиксированными углеродными структурами. Первоначально, согласно экспериментальным данным, идет синтез микрокластеров  $C_2$  и  $C_{10}$ , затем из них собирается либо промежуточный кластер-зародыш, либо готовый низший фуллерен. Из кластер-зародыша с "хорошей" симметрией может с достаточно высокой вероятностью собираться фуллерен высокой симметрии. Рассмотрены атомные и электронные структуры таких молекул, как  $C_{36}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ , ...; для  $C_{36}$  рассчитаны ЯМР спектры и сопоставлены с экспериментальными данными.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования "Квантово-химические расчеты нанокластеров" Красноярского научно-образовательного центра высоких технологий, созданного на средства ФЦП "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки", (грант № 69), и поддержана Госпрограммами ВТСП (проект № 99019) и "Фуллерены и атомные кластеры" (в рамках проекта № 97018), а также NATO Scientific Affairs Division в рамках проекта PST. CLG 974818.

Удивителен сам факт существования фуллеренов с определенной симметрией, хотя причины, по которым среди множества углеродных структур образуются именно они, неизвестны. Например, в макроколичествах обнаружено только по одному изомеру  $C_{60}$  (рис. 1) и  $C_{70}$  с наивысшей симметрией [1,2] и, следовательно, с минимальной энтропией, хотя теоретически возможно существование гораздо большего количества изомеров для каждой молекулы. Не до конца ясны причины, по которым при одинаковых условиях образуются только некоторые фуллерены с определенной симметрией. Вероятно, сравнение особенностей строения существующих молекул с теоретически построенными фуллеренами позволило бы понять механизм образования углеродных наноструктур.

### 1. Обзор некоторых моделей

Первое предположение, объясняющее формирования фуллеренов, заключалось в том, что с поверхности испаряющегося графита выбрасываются фрагменты монослоев, которые затем сворачиваются в сферическую молекулу [1,3]. Однако в дальнейшем эксперименты с использованием изотопов углерода показали, что рост фуллеренов происходит из моноатомного пара. Согласно экспериментальным данным [4,5], конденсация атомов углерода осуществляется следующим образом: после полного перемешивания атомов в плазме кластеры растут в виде линейных цепочек; при достижении ими размера десять и более атомов цепочки замыкаются в более стабильные кольцевые структуры.

В настоящий момент известно существование нескольких моделей синтеза молекул фуллеренов [6–11], которые в основном построены с использованием методов молекулярно-динамического моделирования. Рассмотрим модели двух типов: капельную модель [7–9] и модель полициклических структур [10].

В капельной модели был предложен механизм образования фуллеренов из пересыщенного углеродного пара. В начальной стадии данного процесса — конденсации — образуются наноразмерные зародыши. При понижении температуры они группируются в кластеры, увеличение размеров и усложнение структуры которых приводит к образованию фуллеренов. Таким образом, согласно капельной модели, образование углеродных молекул происходит в три стадии: образование зародыша в виде малых линейных кластеров и их разветвление, образование циклов и формирование двумерной поверхности, рост поверхности и ее замыкание в фуллереновые структуры.

Капельная модель объясняет рост "капель" (фуллеренов) как результат столкновений. При этом перестройка структуры происходит в течение процесса отжига между столкновениями. Однако данная модель имеет ряд очевидных недостатков. В частности, она не объясняет получение молекул с высокой симметрией, а также отсутствие структурных изомеров. Например, у  $C_{60}$  кроме симметрии  $I_h$  (рис. 1) теоретически возможны молекулы с симметрией  $D_{2d}$ ,  $C_2$ ,  $C_{2v}$ ,  $D_5$  и др. Вместе с экспериментально получаемыми молекулами также ошибочно предсказывается высокая вероятность существования таких незафиксированных фуллеренов, как  $C_{58}$ .

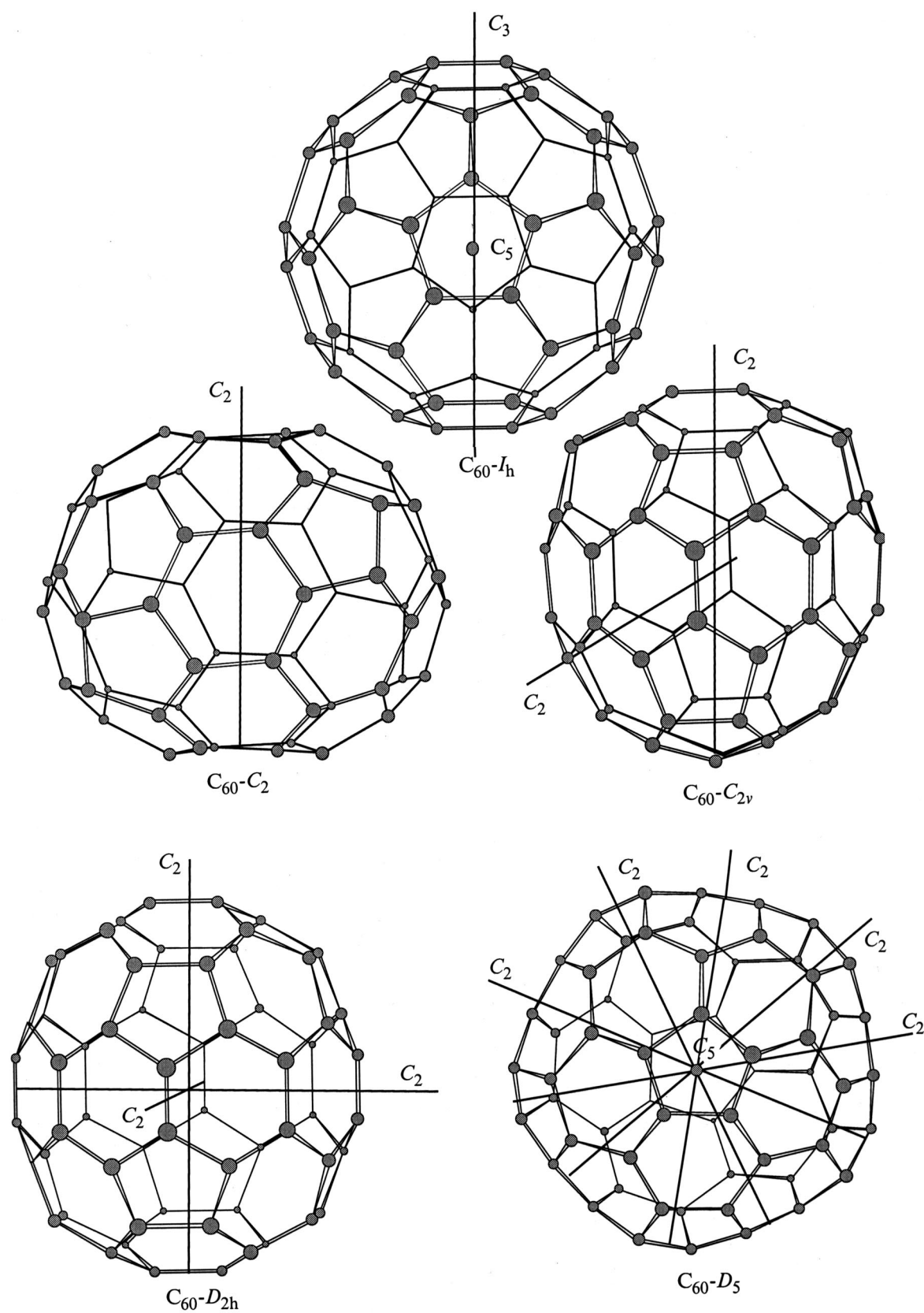


Рис. 1. Некоторые изомеры фуллерена C<sub>60</sub>.

**Таблица 1.** Теплоты образования для изомеров фуллерена  $C_{78}$ , рассчитанные полуэмпирическим методом Хартри–Фока РМ3.

Фуллерен	Теплота образования, К/mol	Зафиксированные фуллерены экспериментально [13]
$C_{78}-C_{2v}$	6100	+
$C_{78}-C'_{2v}$	6075	+
$C_{78}-D_3$	6115	+
$C_{78}-D_{3h}$	6110	-
$C_{78}-D'_{3h}$	6185	-

В модели полициклических структур [10] при  $N > 20$  ( $N$  — количество атомов углерода) образуются кластеры, структура которых интерпретируется как два связанных между собой кольца в виде пропеллера. При  $N > 30$  появляются кластеры из трех связанных колец в виде бутона цветка и т.д. Относительное содержание таких полициклических структур растет с размерами и при  $N > 30$  начинает значительно превышать содержание простых колец. Предполагается, что рост крупных кластеров идет преимущественно путем коагуляции коль-

цевых структур. В [10] рассматривается сворачивание в фуллерен структур, состоящих из трех соединившихся колец в виде бутона или трехлопастного пропеллера. Формирование происходит путем соединения ближайших атомов у основания структуры и напоминает закрывание бутона. Получающийся фуллерен имеет эллипсоидную форму и в нем есть смежные пятиугольники, также он может содержать семиугольные циклы. В дальнейшем происходит расползание пятиугольников по сфере (как в капельной модели) и, как следствие, уменьшение углового напряжения структуры (изомеризация Стоуна–Велса [12]).

Модель полициклических структур не объясняет отсутствие промежуточных фуллеренов, таких как  $C_{62}$ ,  $C_{64}$ ,  $C_{66}$  и т.д., а также изомеров у  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Изомеризация Стоуна–Велса из-за обратимости процесса, вообще говоря, предполагает наличие нескольких структурных изомеров одного фуллерена, в частности для  $C_{60}$ . Однако на примере высших фуллеренов можно видеть (табл. 1), что, не смотря на все предпосылки, в том числе низкую энергетическую разницу, не все изомеры образуются. Модель также допускает высокую вероятность существования незафиксированных экспериментально молекул.

**Таблица 2.** Максимальные и минимальные межатомные расстояния в молекулах фуллеренов\*

Фуллерен		Длина связи, (Å)		Фуллерен		Длина связи, (Å)	
		min	max			min	max
1	$C_{20}-I_h$	1.45	1.52	25	$C_{54}-C_{2v}$	1.38	1.49
2	$C_{24}-D_{6h}$	1.38	1.52	26	$C_{56}-D_2$	1.36	1.49
3	$C_{26}-D_{3h}$	1.38	1.50	27	$C_{58}-C_s$	1.35	1.49
4	$C_{28}-T_d$	1.39	1.54	28	$C_{60}-I_h$	1.38	1.46**
5	$C_{30}-C_{2v}$	1.36	1.53	29	$C_{60}-C_2$	1.37	1.48
6	$C_{30}-D_{5h}$	1.39	1.50	30	$C_{60}-C_{2v}$	1.45	1.49
7	$C_{32}-D_2$	1.39	1.52	31	$C_{60}-D_{2h}$	1.35	1.50
8	$C_{32}-D_3$	1.39	1.51	32	$C_{60}-D_{5d}$	1.38	1.49
9	$C_{34}-C_1$	1.39	1.52	33	$C_{62}-C_2$	1.37	1.48
10	$C_{36}-D_{2d}$	1.38	1.50	34	$C_{64}-D_2$	1.39	1.48
11	$C_{36}-D_{3h}$	1.37	1.49	35	$C_{66}-C_2$	1.38	1.48
12	$C_{36}-D_{6h}$	1.41	1.50	36	$C_{68}-C_2$	1.39	1.48
13	$C_{38}-C_2$	1.36	1.53	37	$C_{70}-D_{5d}$	1.38	1.46***
14	$C_{40}-D_2$	1.37	1.51	38	$C_{76}-D_2$	1.37	1.47
15	$C_{40}-D_{2h}$	1.35	1.53	39	$C_{76}-T_d$	1.37	1.48
16	$C_{40}-D_{5d}$	1.40	1.51	40	$C_{78}-C_{2v}$	1.36	1.47
17	$C_{40}-T_d$	1.39	1.49	41	$C_{78}-C'_{2v}$	1.36	1.48
18	$C_{42}-D_3$	1.37	1.50	42	$C_{78}-D_3$	1.37	1.47
19	$C_{44}-D_2$	1.37	1.50	43	$C_{78}-D_{3h}$	1.35	1.48
20	$C_{46}-C_2$	1.37	1.50	44	$C_{78}-D'_{3h}$	1.36	1.46
21	$C_{48}-C_2$	1.38	1.50	45	$C_{80}-I_h$	1.39	1.47
22	$C_{50}-C_2$	1.40	1.49	46	$C_{84}-D_2$	1.36	1.47
23	$C_{50}-D_{5h}$	1.38	1.48	47	$C_{84}-D_2$ (helical)	1.36	1.46
24	$C_{52}-C_2$	1.37	1.49	48	$C_{84}-D_{2d}$	1.36	1.47
				49	$C_{84}-T_d$	1.36	1.46

\* Среднее среди min значений 1.38 Å,

Среднее среди max значений 1.49 Å

\*\* Эксперимент: min  $1.37 \pm 0.01$ ; max  $1.47 \pm \begin{matrix} 0.01 \\ 0.03 \end{matrix}$  [2].\*\*\* Эксперимент: min  $1.39 \pm 0.01$ ; max  $1.44 \pm 0.01$  [2].

На данный момент в моделях образования фуллеренов не учитывается электронная структура. Моделирование условий синтеза ведется с использованием методов молекулярной динамики на основе модельных потенциалов, которые не отображают сложную электронную структуру при температурах плазмы (3000–5000 К).

В данной работе ставилась задача изучить электронную структуру и энергетические характеристики возможных фуллеренов в основном состоянии и выявить потенциальные отличия между экспериментально зафиксированными и незафиксированными молекулами. При решении этой задачи использовался квантово-химический подход.

## 2. Квантово-химический анализ

Для расчета равновесной атомной и электронной структур применялся полуэмпирический квантово-химический метод Хартри–Фока PM3 с использованием программ HyperChem 5.01 и GAMESS [14]. Выбор квантово-химического метода определен тем, что применение полуэмпирических методов дает увеличение скорости выполнения расчетов по сравнению с *ab initio* методами. В то же время получаемые результаты как в неэмпирических, так и в полуэмпирических квантово-химических методах хорошо согласуются друг с другом. Полуэмпирические методы адекватно описывают электронную структуру и равновесную геометрию молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (для сравнения в табл. 2 для  $C_{60}$  и  $C_{70}$  также представлены экспериментальные данные из [2]). В [15] показано, что полуэмпирические методы MNDO и PM3 повторяют результаты неэмпирических расчетов (3–21G) и удовлетворительно описывают экспериментальные фотоэлектронные данные [16]. Полуэмпирические методы хорошо описывают системы на основе углерода, какими являются фуллерены. Таким образом, выбор полуэмпирических методов для подобных систем представляется вполне оправданным.

С целью выявления зависимостей в атомной и электронной структурах углеродных кластеров в работе рассматривалось как можно большее количество теоретически возможных и получаемых углеродных кластеров и их изомеров. Всего построено 49 фуллеренов, начиная с  $C_{20}$  и до  $C_{84}$  [13,17–21]. Прежде всего рассматривались экспериментально зафиксированные фуллерены  $C_{60}-I_h$ ,  $C_{70}-D_{5d}$ ,  $C_{78}-C_{2v}$ ,  $C_{78}-C'_{2v}$ ,  $C_{78}-D_3$  [1,2,13] и их изомеры, а также промежуточные фуллерены, например  $C_{40}$ ,  $C_{42}$ , ...,  $C_{62}$ ,  $C_{64}$ , ... На выбор изомеров влияли затраты на проведение расчетов и разумность выбора их количества (например, для  $C_{36}$  возможно построить около пятисот различных изомеров с трех-, четырех-, пяти-, шести- и семиугольными циклами [20]).

В табл. 2 представлены длины связей в молекулах фуллеренов. Из-за большого разброса значений длин связей, для анализа брались только минимальные и максимальные межъядерные расстояния. Из табл. 2 следует, что

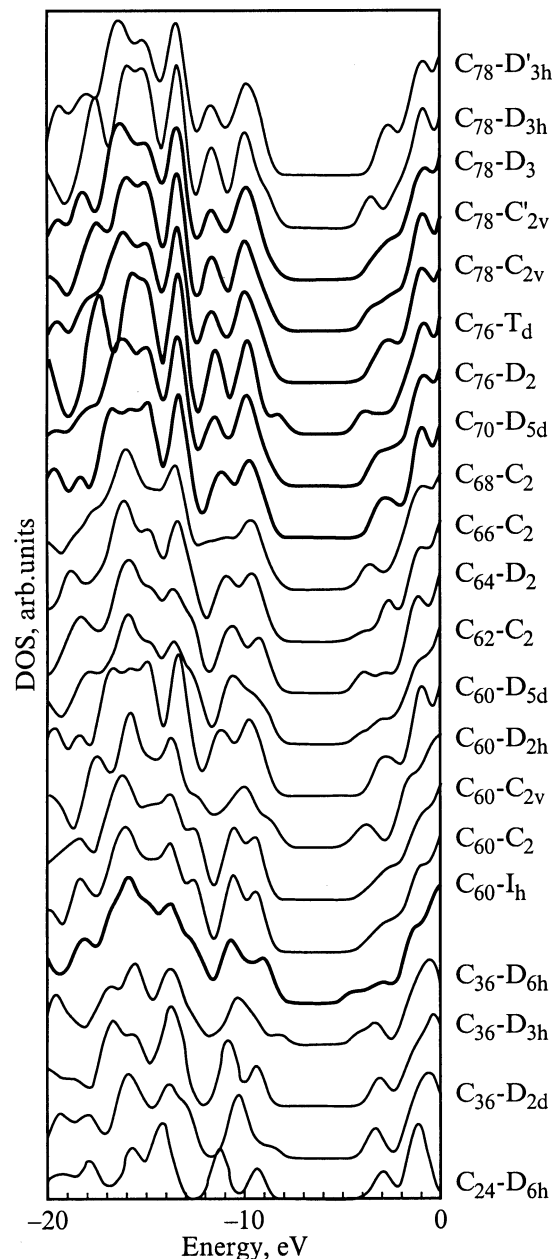


Рис. 2. Полные электронные плотности состояний некоторых молекул фуллеренов (выделенные плотности соответствуют экспериментально зафиксированным структурам).

для всех представленных молекул минимальные длины связей находятся в одном интервале со средним значением длины минимальной связи  $1.38 \text{ \AA}$ . То же справедливо и для максимальных длин, среднее для которых равно  $1.49 \text{ \AA}$ . Исходя из того что межъядерные расстояния для разных типов связей лежат в определенных промежутках, можно предположить, что атомная структура у данных фуллеренов подобна.

Полные плотности состояний строились как энергетический спектр кластера, в котором энергия каждой молекулярной орбитали представлялась в виде линии,

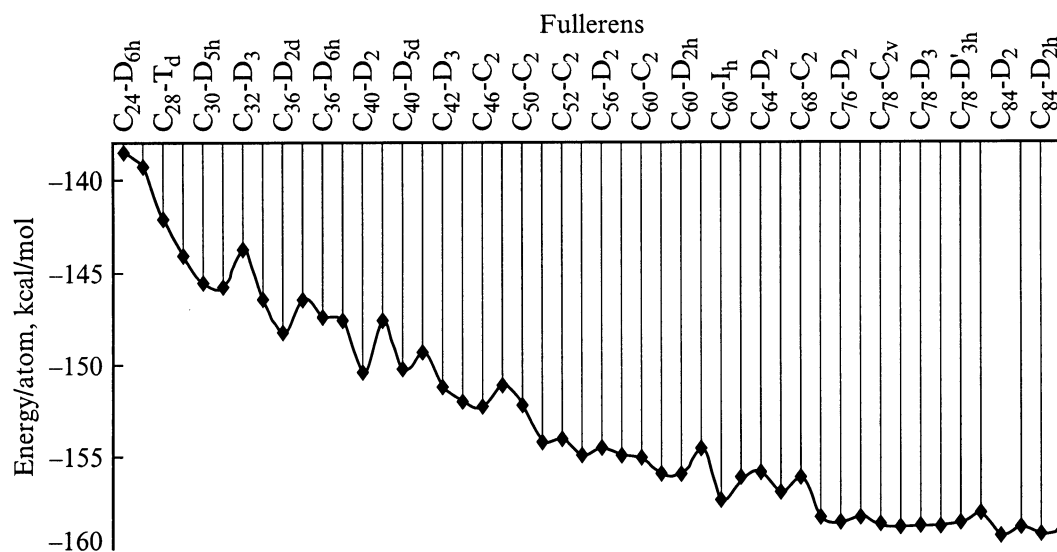


Рис. 3. Зависимость полной энергии на атом от молекулярного веса фуллеренов.

а интенсивности всех линий принимались равными 1. Далее каждая линия заменялась гауссовым распределением с полушириной на полувьоте 0.4 eV и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались. Распределение электронных плотностей на рис. 2 показывает отсутствие принципиальных различий в структуре потолка валентной зоны, прежде всего по величине щели и формы пиков, как у известных фуллеренов, так и у незафиксированных молекул.

Анализ зависимости полной энергии на атом от молекулярного веса фуллеренов (рис. 3) показывает общую тенденцию к увеличению устойчивости фуллеренов с ростом их молекулярного веса. Из данной зависимости видно, что фактор отбора по величине полной энергии на атом в процессе образования молекул не играет существенной роли. Так, у зафиксированных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{36}$  энергии образования отличаются примерно в 2 раза, но не обнаружено промежуточных фуллеренов ( $C_{38}$ ,  $C_{40}$ ,  $C_{42}$ ,  $C_{44}$ , и т.д.) в макроколичествах, несмотря на то что их энергии образования лежат в интервале между  $C_{60}$  и  $C_{36}$ .

Как видно из правой части графика рис. 3 разница в полной энергии для высших фуллеренов невелика. По-видимому, это можно объяснить тем, что изомерный эффект в данном случае не играет большой роли как, например, для низших фуллеренов, так как пятиугольники в различных изомерах находятся в изолированных состояниях. Таким образом, если судить по энергетическому критерию, должны присутствовать все изомеры высших фуллеренов, потому что энергетическая разница между ними невелика (табл. 1).

С точки зрения электронной и атомной структур при сравнении электронных плотностей, длин связей и энергии связей рассчитанных молекул все рассмотренные фуллерены имеют полное право на существование. Также на образование фуллеренов существенно не

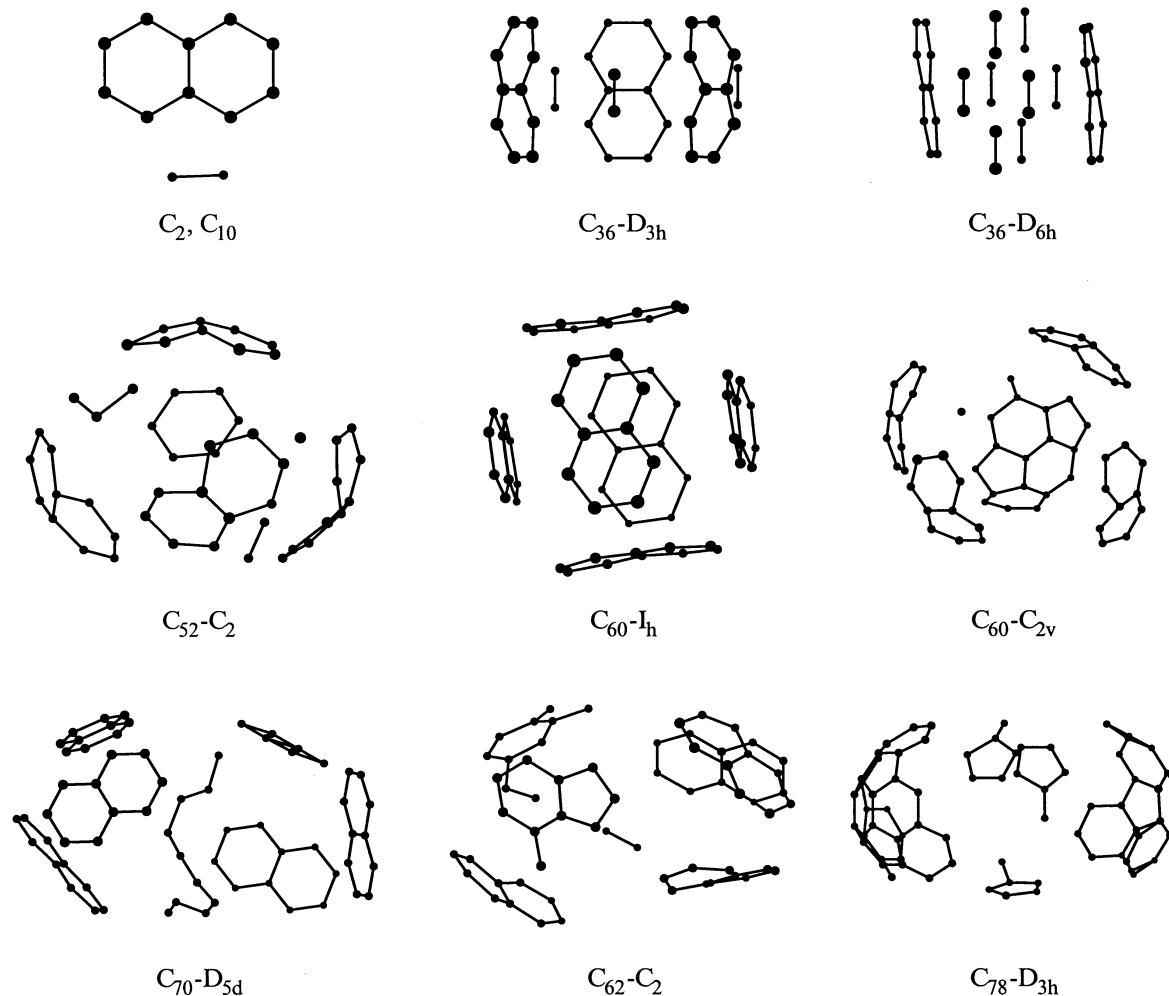
влияет энтропия, так как преимущественно образуются изомеры с наивысшей симметрией (у  $C_{60}$  —  $I_h$ ). Отсюда можно сделать вывод: исходя из атомной и электронной структур и энергетической стабильности, невозможно дать ответ о возможности образования того или иного изомера фуллерена.

Таким образом, при построении модели синтеза фуллеренов, исходя из проведенного анализа атомной и электронной структур рассчитанных углеродных кластеров, нужно исключать такие факторы, как энергетическая выгодность того или иного фуллерена или изомера, особенности электронного строения, энергия связи получаемого фуллерена. Основываясь на упомянутых выше факторах, невозможно построить модель, адекватно описывающую получение только определенных фуллеренов, и таким образом процесс отбора существующих молекул с помощью сравнения их энергий невозможен. Следовательно, необходимо искать другие условия, влияющие на процесс образования фуллеренов.

### 3. Модель синтеза-сборки фуллеренов

После проведения квантово-химического анализа на основе сделанных выводов авторы попытались морфологически найти другие отличия между получаемыми и незафиксированными молекулами. Для этого рассматривалось взаимное расположение пятиугольников и шестиугольников, а также условия синтеза фуллеренов.

Эксперимент показывает (см. выше, а также [4,5]), что вначале в плазме из моноатомного пара синтезируются структуры  $C_2$  — ”двойки” и т.п. и кольцевые структуры с размерами, начиная с десяти атомов углерода, причем наличие  $C_{10}$  — ”десяток” считается преимущественным [10]. На основе этих экспериментальных данных молекулы теоретически разбирались на составные части



**Рис. 4.** Различные визуально разработанные на составные части молекулы фуллеренов с выделением общего фрагмента  $C_2$  и  $C_{10}$ .

с последующим выявлением сходных фрагментов между зафиксированными молекулами и различий между экспериментальными и возможными фуллеренами.

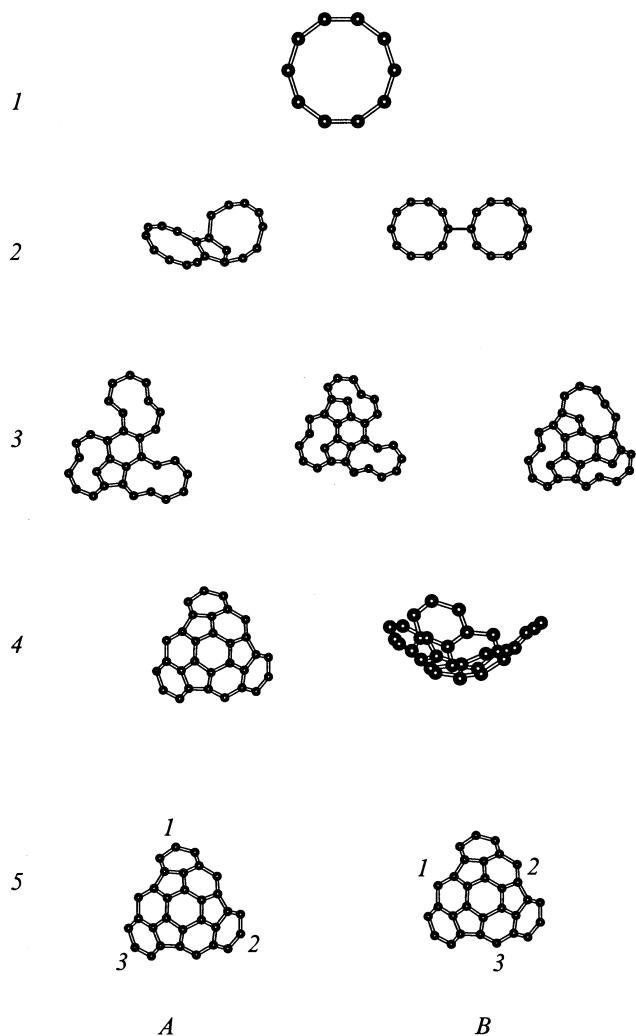
Раскладывая экспериментально зафиксированные молекулы фуллеренов ( $C_{60}-I_h$ ,  $C_{70}-D_{5h}$ ,  $C_{78}-C_{2v}$ ,  $C_{78}-C'_{2v}$ ,  $C_{78}-D_3$ , и т.д.) на составные части, мы обратили внимание, что у всех существующих фуллеренов есть сходные фрагменты  $C_2$  и  $C_{10}$  или только фрагмент  $C_{10}$  (в виде сдвоенного шестиугольника), как для  $C_{60}$  (рис. 4). У остальных (незафиксированных) фуллеренов есть дополнительные фрагменты в виде шестиугольников, одиночных атомов углерода и т.д., которые не подпадают под экспериментальные данные. Следовательно, при рассмотрении модели синтеза фуллеренов мы должны учитывать, что возможно на каком-то этапе происходит синтез фуллеренов через структуры  $C_{10}$  и  $C_2$ , которые объединяются в "начальный" углеродный кластер — кластер-зародыш.

Рассмотрим теперь один из возможных процессов образования таких молекул, как  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . На первой стадии происходит синтез углеродных структур в виде линейных цепочек из моноатомного потока плазмы [4,5].

На второй стадии линейные структуры замыкаются при достижении длины цепи до десяти и более атомов. Образование двоек и десятков, судя по экспериментальным данным, является предпочтительным [10]. Далее происходит последовательное столкновение и соединение этих структур с образованием углеродных кластеро-зародышей. На этом этапе для  $C_{70}$  также идет поглощение микрокластеров  $C_2$ .

На рис. 5 представлен один из возможных путей, по которому идет процесс образования углеродных кластеров. От симметрии кластера-зародыша будет зависеть конечный продукт синтеза. На данном рисунке изображен возможный путь синтеза для таких молекул, как  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (для  $C_{70}$  плюс еще пять фрагментов  $C_2$ ). Для молекул фуллеренов с числом атомов  $> 70$  возможны кластеры-зародыши с количеством фрагментов больше трех и большей размерностью самих фрагментов.

Когда количество кластеро-зародышей возрастает, они начинают сталкиваться, в результате чего происходит сборка больших кластеров с последующей кристаллизацией в молекулы фуллеренов. На этом этапе каждый раз нужно обращать внимание на симметрию получаю-



**Рис. 5.** Предположительная схема синтеза-сборки молекул фуллеренов. 1 — образование углеродных цепочек из моноатомного пара; 2, 3 — результат столкновения кольцевых структур с образованием одного из возможных углеродного кластера-зародыша; 4, 5 — три возможных способа столкновения между кластерами-зародышами А и В (1А–1В, 2А–2В, 3А–3В), (1А–2В, 2А–3В, 3А–1В), (1А–3В, 2А–1В, 3А–2В).

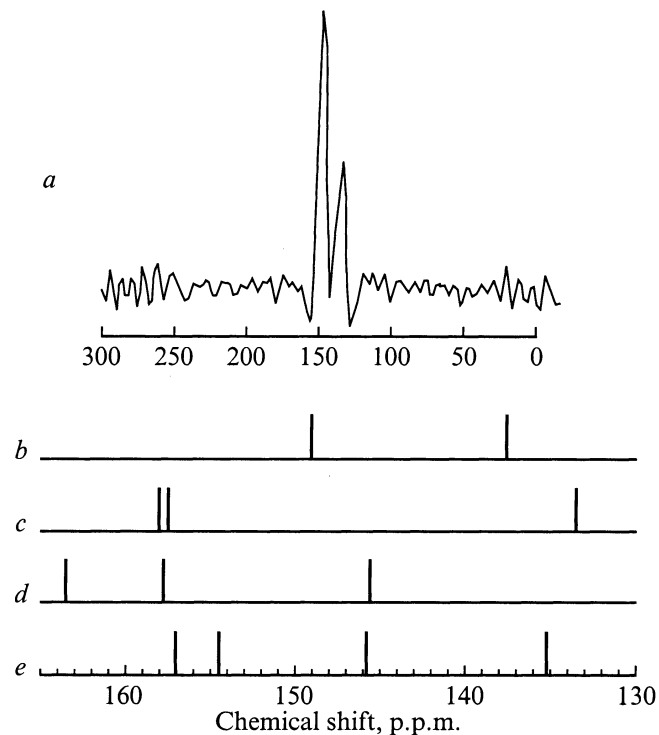
щихся кластеров-зародышей; от этого зависит количество эффективных столкновений, приводящих к наращиванию углеродного каркаса. Для случая с  $C_{60}$  кластер-зародыш имеет главную ось симметрии  $C_3$  (рис. 5(4)). В данном случае это, по-видимому, оптимальная симметрия, так как при столкновении с таким же кластером возможны три способа соединения (каждый раз через угол  $2\pi/3$ ) (рис. 5(5)). Возможно поэтому, когда симметрия кластера-зародыша низка ( $C_1$ ), вероятность появления фуллерена на его основе уменьшается, из-за того что он имеет в своей структуре участки поверхности, недоступные для эффективных столкновений, приводящих к замкнутой системе — фуллерену.

Подчеркнем, что представленная здесь схема сборки не единственная, возможно образование начальных кла-

стеров с другой симметрией и соответственно с другой вероятностью сборки в фуллерен.

Недавно группой Пискоти был синтезирован в макроколичествах низший фуллерен  $C_{36}$  [21]. Параллельно в работе проводились практические исследования полученного фуллерена с помощью  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии с последующим сопоставлением с теоретическими спектрами ЯМР для различных воображаемых изомеров  $C_{36}$ . Мы на основе построенной модели синтеза-сборки попытались проанализировать малый фуллерен  $C_{36}$  и выяснить, какой из возможных изомеров может образовываться, и согласовать это с данными экспериментов ЯМР. По пространственным соображениям (рис. 4), скорее всего, предпочтительнее и легче образование  $C_{36}-D_{3h}$ .

В [21] утверждается, что спектр ЯМР соответствует симметрии  $D_{6h}$ . Однако полученный при таком разрешении экспериментальный спектр ЯМР можно интерпретировать и иначе, чем это было сделано у Пискоти. Для этого в нашей работе был произведен теоретический расчет  $^{13}C$  ЯМР-спектров трех изомеров  $C_{36}$  —  $D_{6h}$ ,  $D_{2d}$ ,  $D_{3h}$  (первые два соответствуют фуллеренам в [21]) методом GIAO с использованием базиса 6–31(d). Был проведен сравнительный анализ экспериментального и наших теоретических ЯМР-спектров. Как видно из рис. 6, теоретически рассчитанный спектр молекулы с симметрией  $D_{6h}$  может соответствовать экспериментальному. Необходимо отметить, что пик в экспериментальном



**Рис. 6.** Спектр  $^{13}C$  ЯМР малого фуллерена  $C_{36}$ . а — экспериментальный спектр из [21], б — экспериментальный спектр, с — рассчитанный спектр  $C_{36}-D_{6h}$  из [21], d — наш расчет спектра  $C_{36}-D_{6h}$ , e — наш расчет спектра  $C_{36}-D_{3h}$ .

спектре с химическим сдвигом  $\sim 137.5$  p.p.m. имеет относительно большую полуширину линии, чем пик  $\sim 149$  p.p.m., хотя по площади они примерно равны (рис. 6, b). Поэтому, возможно, в пике с большей амплитудой (химический сдвиг 149 p.p.m) две линии находятся близко друг от друга, и поэтому дают амплитуду в 2 раза большую, чем в пике 137.5 p.p.m. Точно также и в пике 137.5 p.p.m. могут находиться две линии, но они отстоят друг от друга дальше, чем в пике 149 p.p.m., поэтому пик 137.5 p.p.m. имеет большую полуширину, но меньшую амплитуду. Уширение пика со сдвигом 137.5 p.p.m. невозможно объяснить существованием только изомера  $D_{6h}$  (рис. 6, c и d), как в [21]. Возможна ситуация, когда в системе находятся другие изомеры, например  $D_{3h}$  (рис. 6, e), чем и можно объяснить уширение пика 137.5 p.p.m. в эксперименте. По нашему мнению, по пространственным соображениям (рис. 4) предпочтительнее изомер с симметрией  $D_{3h}$ , хотя энергетически он менее выгоден (рис. 3).

Таким образом, с помощью представленной модели синтеза-сборки углеродных структур можно объяснить существованием структур  $C_{36}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , ... и отсутствие многих малых фуллеренов, промежуточных структур между  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , таких как  $C_{62}$ ,  $C_{64}$ ,  $C_{66}$ , ..., структурных изомеров у молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , а также многих изомеров у молекул высших фуллеренов, так как их невозможно собрать из промежуточных кластеров  $C_{10}$  и  $C_2$ . В итоге, при сборке фуллеренов имеет значение симметрия получаемого кластера-зародыша и зависящая от симметрии вероятность эффективного столкновения между собой фрагментов кластеров в пространстве плазмы. Именно это определяет молекулярный вес фуллеренов, а также количество синтезируемых молекул определенной симметрии.

Таким образом, в настоящей работе.

1) Для разработки модели образования углеродных кластеров было теоретически построено 49 фуллеренов. Прежде всего строились экспериментально зафиксированные молекулы  $C_{60}-I_h$ ,  $C_{70}-D_{5d}$ ,  $C_{78}-C_{2v}$ ,  $C_{78}-C'_{2v}$ ,  $C_{78}-D_3$  и их изомеры. Поскольку для  $C_{36}$  в настоящее время еще неизвестна симметрия, были построены три изомера  $D_{6h}$ ,  $D_{2d}$ ,  $D_{3h}$ . Такие рассматривались промежуточные фуллерены, например  $C_{40}$ ,  $C_{42}$ , ...,  $C_{62}$ ,  $C_{64}$ , ...

2) С точки зрения атомной и электронной структуры нет запрета на существование любых фуллеренов, в структуру которых входят пяти- и шестичленные циклы.

3) Для проверки модели синтеза-сборки исследован недавно открытый низший фуллерен  $C_{36}$ . На основе нашей модели и сравнения расчетных и экспериментальных спектров ЯМР предсказывается, что наиболее вероятным представляется образование фуллерена  $C_{36}-D_{3h}$ .

4) В работе представлена возможная схема образования молекул фуллеренов на основе "двоек" и "десяток", разработанная на сходстве экспериментально зафиксированных молекул (их составных частей) и соответственно на различии между экспериментально получа-

емыми фуллеренами и гипотетическими углеродными кластерами. В данной модели влияние электронного строения и энергетических характеристик как факторов в процессе высокотемпературного синтеза можно считать незначительным. Изомеризацию Стоуна-Велса также, по-видимому, надо исключать из рассмотрения.

Невозможность проведения адекватного квантово-химического моделирования в условиях высокотемпературного синтеза фуллеренов приводит к построению формальных феноменологических моделей, которые основываются на экспериментальных данных поведения атомов углерода в плазме и косвенных свидетельствах, базирующихся на морфологическом сходстве между зафиксированными углеродными кластерами.

У кластера-зародыша высокой симметрии больше вероятность эффективных столкновений, которые приводят к образованию фуллерена с высокой симметрией. Таким образом, от вида кластера-зародыша зависят симметрия будущего фуллерена, молекулярный вес и количество синтезируемых молекул.

## Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.K. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. *УФН* **165**, 977 (1995).
- [3] D.H. Robertson, D.W. Brenner, C.T. White. *J. Phys. Chem.* **96**, 6133 (1992).
- [4] G. Meijer, D.S. Bethune. *J. Chem. Phys.* **93**, 7800 (1990).
- [5] J.M. Hawkins, A. Meyer, S. Loren, R. Nunlist. *J. Amer. Chem. Soc.* **113**, 9394 (1991).
- [6] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. *УФН*, **167**, 751 (1997).
- [7] S. Maruyama, Y. Yamaguchi. *Chem. Phys. Lett.* **286**, 336 (1998).
- [8] S. Maruyama, Y. Yamaguchi. *Therm. Sci. Eng.* **3**, 105 (1995).
- [9] Т.Ю. Астахов, Г.А. Виноградов, Ш.А. Шагинян. *ЖФХ* **2**, 310 (1997).
- [10] А.Л. Александров, В.М. Беданов, Ю.Н. Мороков, В.А. Швейгерт. *ЖСХ* **37**, 664 (1996).
- [11] В.И. Березкин. *ФТТ* **42**, 567 (2000).
- [12] A.J. Stone, D.J. Wales. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1987).
- [13] X.-Q. Wang, C.Z. Wang, B.L. Zhang, K.M. Ho. *Chem. Phys. Lett.* **200**, 35 (1992).
- [14] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comp. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [15] С.А. Варганов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. *ФТТ* **42**, 378 (2000).
- [16] А.Л. Шахмин, С.В. Мурашов, Н.В. Баранов, М.А. Ходоровский. *ФТТ* **40**, 168 (1998).
- [17] G.B. Adams, M. O'Keeffe, R.S. Ruoff. *J. Phys. Chem.* **98**, 9465 (1994).
- [18] B.L. Zhang, C.Z. Wang, K.M. Ho. *Phys. Rev.* **B47**, 1643 (1993).
- [19] B.L. Zhang, C.Z. Wang, K.M. Ho, C.H. Xu, C.T. Chen. *J. Chem. Phys.* **97**, 5007 (1992).
- [20] Z. Slanina, X. Zhao, E. Osawa. *Chem. Phys.* **219**, 193 (1997).
- [21] C. Piskoti, J. Yargen, A. Zettl. *Nature* **393**, 771 (1998).