

02;05

# Статистическая модель образования фуллеренов на основе квантовохимических расчетов

## I. Наиболее вероятные предшественники фуллеренов

© Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: dgan@hm.csa.ru

(Поступило в Редакцию 28 августа 2000 г.)

Проводится анализ углеродных кластеров, которые могут быть непосредственными предшественниками фуллеренов. На основе методов квантовой химии показано, что такими кластерами являются двухкольцевые кластеры с одной связью между кольцами. Определены возможные начальные шаги трансформации двухкольцевых кластеров в фуллерен.

В работе [1] была предложена схема расчета кинетики образования фуллеренов из многокольцевых структур. При заданном исходном объекте схема позволяла в принципе рассмотреть все возможные пути развития кластера и предсказать, какая часть кластеров в данных условиях замыкается, а какая остается в несобранном виде. Схема была чисто умозрительной и основывалась на следующих предположениях.

1) При описании роста фуллеренов промежуточные кластеры можно характеризовать тремя параметрами: число пентагонов  $N_5$ , гексагонов  $N_6$  и вакантных радикалов  $\rho$ .

2) Все топологически возможные варианты присоединения колец к растущему ядру кластера считались равнозначными и реализуемыми.

3) Для описания развития кластеров достаточно учесть весьма небольшое число реакций.

4) Полусобранные кластеры с чрезмерным превышением пентагонов или гексагонов ("горлышки" или "раковины") далее не развиваются и связи в них могут только разрываться.

Прежде чем использовать предложенную схему для расчета образования фуллеренов в дуговом разряде, необходимо определить исходный объект, обосновать предположения, заложенные в схему, и при необходимости откорректировать ее. Решению первой задачи посвящена настоящая работа.

При выполнении работы были использованы как полуэмпирические методы квантовой химии (главным образом, AM1), так и различного рода оценки. С помощью метода AM1 определялись энергии задаваемых конфигураций и отвечающие им положения атомов. Задавая реакции внутри кластера, можно было также вычислять параметры отвечающих им переходных состояний и на основе теории переходного состояния [2] определять вероятности реакций.

1. Для успешного моделирования образования фуллеренов в дуговом разряде прежде всего необходимо определить наиболее вероятных непосредственных пред-

шественников фуллеренов. В качестве таких предшественников выдвигались либо двухкольцевые кластеры с четырьмя трехсвязными атомами [3], либо трехкольцевые кластеры [4]. В этих работах проводилось рассмотрение динамики указанных кластеров по наиболее вероятному для каждого случая пути. Однако сравнение разных объектов в рамках одного метода и определение того, какой из них реально доминирует при образовании фуллеренов в конкретных условиях, не проводилось.

Эксперименты по измерению подвижности в дрейфовых трубках [5] довольно однозначно фиксируют эволюцию углеродных кластеров до этапа образования колец (атомы  $\rightarrow$  молекулы  $\rightarrow$  цепочки  $\rightarrow$  кольца). Можно предположить, что следующим объектом на пути образования фуллерена является двухкольцевой кластер, образующийся при столкновении колец. Наиболее естественные его конфигурации показаны на рис. 1. Кластер I образуется, когда кольца взаимодействуют при столкновении одним атомом каждое, а инерция относительного движения колец не может преодолеть упругость связей. Кластер II, который анализировался в работе [3], формируется в условиях, когда в момент сближения на расстояние порядка длины связи одно из колец частично попадает внутрь другого. Тогда инерция движения преодолевает упругость связей и обеспечивает образование еще одной связи. Минимальная дополнительная кинетическая

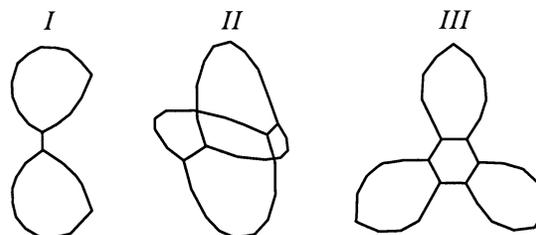
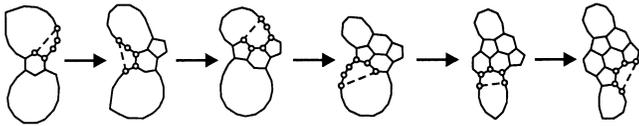
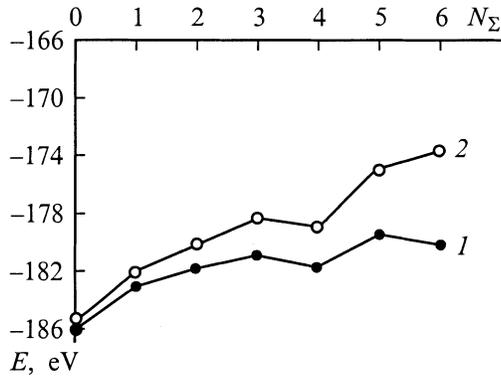


Рис. 1. Кластеры разной топологии: I — двухкольцевой кластер с двумя трехсвязными атомами, II — двухкольцевой кластер типа "two-ring adduct" [3], III — трехкольцевой кластер.



**Рис. 2.** Первые реакции в развитии кластера *I*, формирование односвязного остова.  $N = 32$ .



**Рис. 3.** Изменение энергии при эволюции двухкольцевого кластера *I* (1) и кластера *II* (2). Цепочки реакций выбраны идентичными,  $N_{\Sigma}$  — общее число пентагонов и гексагонов в кластере.

энергия, которая нужна в таком случае, как минимум, равна барьеру сближения колец и составляет, по нашим оценкам, 0.5–0.6 eV (как и в [6]). Таким образом, относительная частота реакции образования кластера *II* среди всех столкновений колец может быть оценена при температуре 0.25 eV на уровне 10–20%.

**2.** Рассмотрим возможные пути трансформации кластеров *I* и *II* в фуллерен и сравним их эффективность. Для кластеров *I* естественна эволюция через последовательные реакции образования пентагонов, гексагонов (возможно, и тетрагонов). Одна из цепочек таких реакций показана на рис. 2. Видно, что на каждом этапе развития кластер состоит из центрального односвязного остова и остатков колец (кольцевых фрагментов).

Для кластеров *II* такой путь также возможен, при этом точкой роста является одна из исходных связей. Однако вторая изначально существующая связь, как правило, мешает правильному замыканию структуры и ее необходимо рано или поздно разорвать. Но и до разрыва связи кластер *II* при прочих равных условиях должен иметь большую "жесткость" и меньшую реактивность, чем кластер *I*. Это видно из рис. 3, где дано изменение энергии при эволюции кластеров. Цепочки реакций для обоих кластеров взяты идентичными. Видно, что энергетика кластеров *II* хуже, чем кластеров *I*. Таким образом, среди двухкольцевых кластеров наиболее вероятным предшественником фуллеренов является кластер *I*.

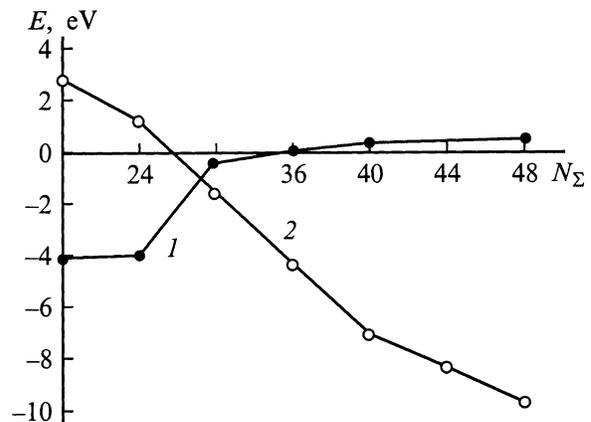
**3.** Следующим шагом в решении задачи должно было бы быть сравнение эволюции кластеров *I* с трехкольцевыми кластерами *III* (рис. 1), возникающими при захвате

двухкольцевым кластером третьего кольца. Такие кластеры были рассмотрены в [4]. В реальных условиях дугового разряда кластеры *III* появляются гораздо дальше от оси разряда, чем кластеры *I*, и их концентрация должна быть намного ниже. Поэтому учитывать их следует лишь в том случае, если скорость их трансформации в фуллерен хотя бы на 1–2 порядка больше, чем кластеров типа *I*.

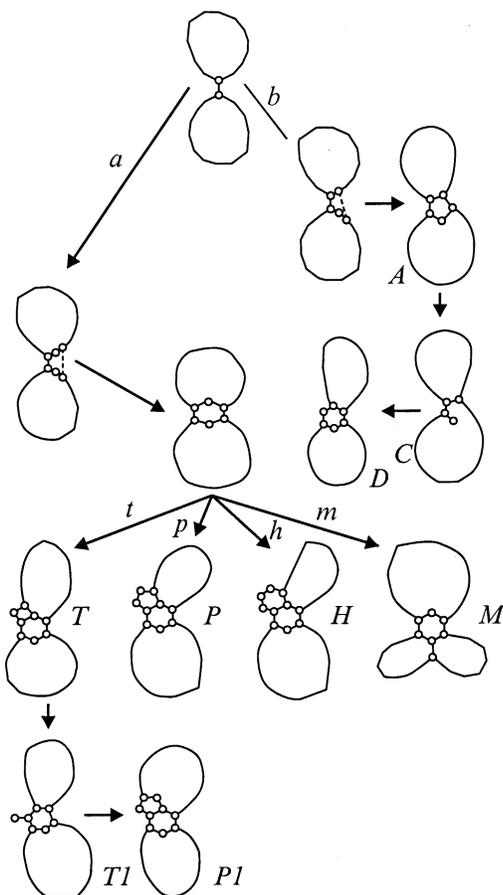
Таким образом, задача поиска предшественника фуллерена требует рассмотрения процесса синтеза фуллеренов практически в полном объеме, а именно необходимо определить основные пути сворачивания в фуллерен двух- и трехкольцевых кластеров близких размеров и сравнить характерные времена прохождения этих путей; оценить концентрацию двух- и трехкольцевых кластеров в разряде на основе расчета хотя бы некоторой упрощенной динамики развития предшествующих им кластеров.

**4.** Рассмотрим эволюцию двухкольцевого кластера *I*. Будем рассматривать такие цепочки реакций, когда с первого шага формируются только пентагоны и гексагоны (например, цепочка, показанная на рис. 2). Реакции анализировались, начиная с кластера с числом атомов  $N = 32$  — минимального размера, для которого существует изомер фуллерена с энергией ниже, чем у двухкольцевого кластера (рис. 4).

Направления возможных реакций для кластера *I* показаны на рис. 5 на примере кластера с  $N = 40$ . На рис. 6 приведено изменение энергии  $\Delta E$  при протекании некоторых реакций и энергетические барьеры реакций  $E_a$  в зависимости от числа атомов. На первом шаге при реакции *a* связь образуется между вторыми от перемычки атомами колец и возникает гексагон. При реакции *b* связываются первый и второй атомы колец "по диагонали". Но устойчивый пентагон не образуется (кластер *A*) и реакция завершается появлением торчащего атома (кластер *C*). Он может сформировать гексагон ("D"), хотя очевидно, что общее время такой "каскадной" реакции выше, чем реакции *a*, когда гексагон формируется с



**Рис. 4.** Энергия кластеров (1) и фуллеренов (2) в зависимости от числа атомов  $N$ . В качестве нуля энергии выбрана суммарная энергия двух колец из  $(N/2)$  атомов.



**Рис. 5.** Реакции образования пентагонов и гексагонов на первом шаге эволюции двухкольцевого кластера  $I$ .

самого начала. Барьер реакции  $a$  спадает с размером кластера от  $\sim 4$  eV при  $N = 20$  до 1.8 eV при  $N = 48$ .

На втором шаге пути через гексагон двухсвязный атом гексагона связывает один из атомов кольца с рождением тетрагона  $T$ , или пентагона  $P$ , или гексагона  $H$  (реакции  $t$ ,  $p$ ,  $h$ ) или делит кольцевой фрагмент примерно пополам (реакция  $m$ ). Из рис. 6 видно, что для малых кластеров наименьший проигрыш в энергии дает образование пентагона, а для больших (начиная с  $N = 44-46$ ) — реакции типа  $m$ .

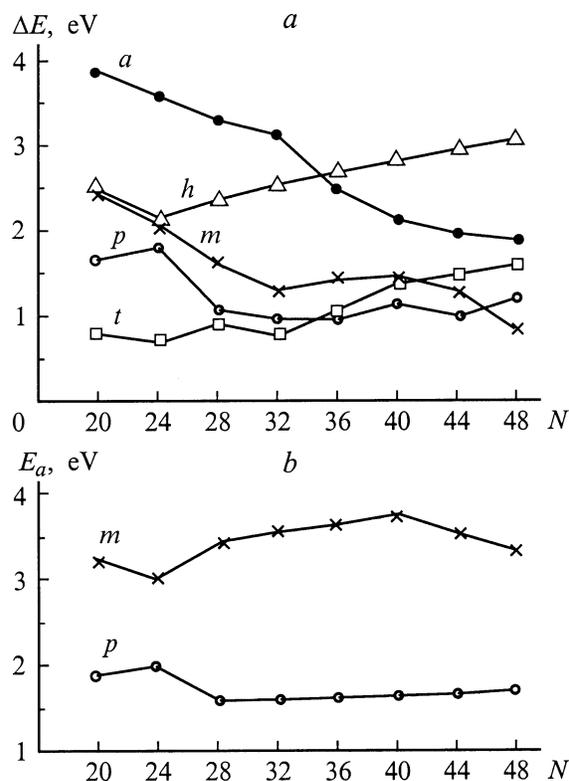
Кластер  $M$  топологически почти эквивалентен трехкольцевому в [4]. Хотя барьер реакции  $m$   $E_a^{(m)} \sim 3.5$  eV значительно выше, чем  $E_a^{(p)}$ , ее необходимо учитывать, потому что при большом числе атомов, как будет видно из дальнейшего, трехкольцевые кластеры обеспечивают более высокую скорость замыкания в фуллерен. С другой стороны, в реальных условиях дугового разряда, как показывают оценки, эффективное время реакции  $m$  все же значительно меньше, чем время захвата третьего кольца. Поэтому в дальнейшем варианты  $p$  и  $m$  рассматриваются параллельно, а трехкольцевые кластеры с центральным гексагоном, предложенные в [4], не рассматриваются.

Реакция  $h$  дает гораздо больший проигрыш в энергии, чем  $p$ , и в отличие от  $m$  не дает никакого выигрыша в дальнейшей кинетике. Реакция  $t$  рождения тетрагона при  $N \geq 36$  несколько менее выгодна по сравнению с  $p$ . Кроме того, кластер  $T$  легко "соскакивает" в более выгодную конфигурацию с торчащим атомом ( $TI$  на рис. 5). Эта же конфигурация чаще всего и образуется непосредственно из кластера  $T$  при "неудачном" выборе начального приближения при оптимизации. На следующем шаге формируется пентагон, но с иным присоединением колец ( $PI$ ), т. е. все опять-таки сводится к варианту реакции  $p$ .

Таким образом, при построении фуллерена с помощью наращивания только числа пентагонов и гексагонов процесс не подгоняется под заданную схему, а следует ей.

5. Расчет вариантов развития двухкольцевого кластера  $I$  по методу AM1 показывает, что такой кластер практически безбарьерно трансформируется в кластер с центральным тетрагоном (среди прочих кластер анализировался в [6]). Не известно, верен ли этот результат или он является следствием повышенной "терпимости" метода к малым валентным углам. Поэтому необходимо рассмотреть возможные пути эволюции кластера с центральным тетрагоном (рис. 7,  $S0$ ), тем более, что он имеет более низкую энергию, чем кластер  $I$ .

Таких путей два. Первый связан с наращиванием числа тетрагонов  $M$  (рис. 7, переход  $S0 \rightarrow S1$  и т.д.). Но



**Рис. 6.** Энергетика реакций, представленных на рис. 5, при различном числе атомов  $N$ :  $a$  — изменение энергии для различных реакций,  $b$  — барьеры реакций.

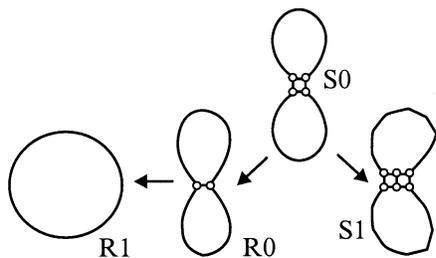


Рис. 7. "Лестничный" путь развития реакций с центральным тетрагоном.

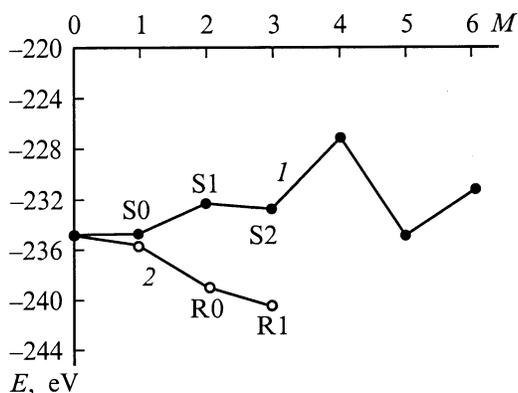


Рис. 8. Диаграмма энергии для эволюции кластера с центральным тетрагоном.

на этом пути уже при  $M = 4$  энергия кластера резко нарастает (рис. 8, кривая 1), что позволяет считать весь путь тупиковым.

Более вероятен другой вариант ( $S0 \rightarrow R0 \rightarrow R1$  на рис. 7). Такая цепочка реакций особенно для малых двухкольцевых кластеров всегда энергетически выгодна (рис. 8, кривая 2), и ее реальность косвенно подтверждается в экспериментах с дрейфовыми трубками [5]. Барьер второй реакции из этой цепочки составляет  $3.4 \text{ eV}$  при  $N = 32$  и  $4.7 \text{ eV}$  при  $N = 40$  и, по-видимому, растет далее с ростом  $N$ . Следовательно, чем больше кластер, тем меньше вероятность его превращения в простое кольцо. Как будет видно из дальнейшего, превращение в фуллерен имеет обратную тенденцию.

Работа выполнена в рамках Российской программы "Фуллерены и атомные кластеры" при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-02-16928).

## Список литературы

- [1] Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 104–109.
- [2] Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 527 с.
- [3] Strout D.L., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 100. N 16. P. 6492–6498.

- [4] Schweigert V.A., Alexandrov A.L., Morokov Y.N., Bedanov V.I. // Chem. Phys. Letters. 1995. Vol. 235. P. 221–229.
- [5] Hunter J.M., Fye J.L., Jarrold M.F. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 3. P. 1785–1795. Hunter J.M., Fye J.L., Roskamp E.J., Jarrold M.F. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 1810–1818.
- [6] Александров А.Л., Беданов В.М., Морозов Ю.Н., Швейгерт В.А. // Журнал структурной химии. 1995. Т. 36. Вып. 6. С. 991–997.