

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 ρ .

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

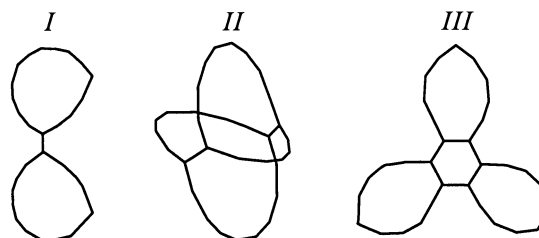


Рис. 1. Кластеры разной топологии: I — двухкольцевой кластер с двумя трехсвязными атомами, II — двухкольцевой кластер типа "two-ring adduct" [3], III — трехкольцевой кластер.

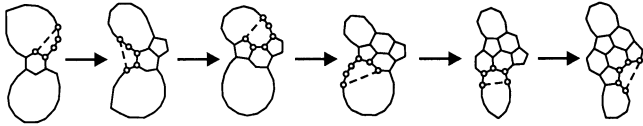


Рис. 2. Первые реакции в развитии кластера *I*, формирование односвязного остова. $N = 32$.

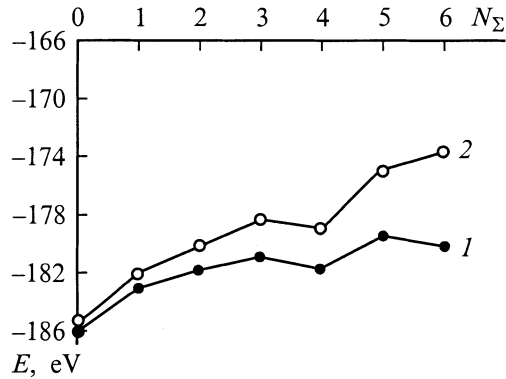


Рис. 3. Изменение энергии при эволюции двухкольцевого кластера *I* (1) и кластера *II* (2). Цепочки реакций выбраны идентичными, N_{Σ} — общее число пентагонов и гексагонов в кластере.

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 ΔE 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

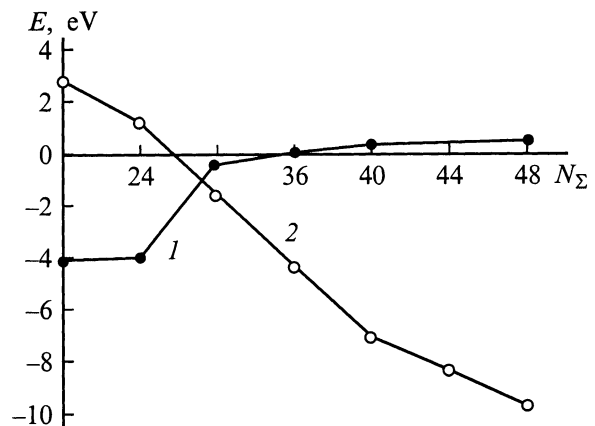


Рис. 4. Энергия кластеров (1) и фуллеренов (2) в зависимости от числа атомов N . В качестве нуля энергии выбрана суммарная энергия двух колец из $(N/2)$ атомов.

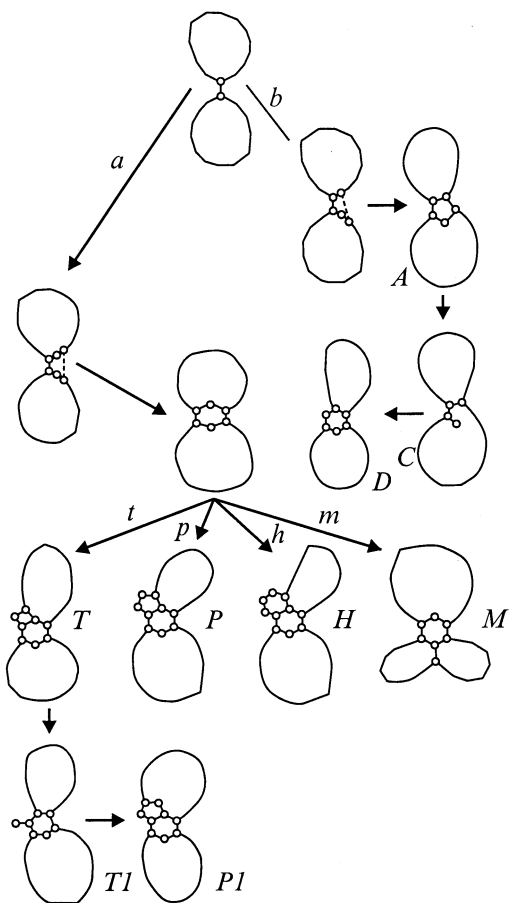


Рис. 5. Реакции образования пентагонов и гексагонов на первом шаге эволюции двухкольцевого кластера *I*.

самого начала. Барьер реакции *a* спадает с размером кластера от ~ 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

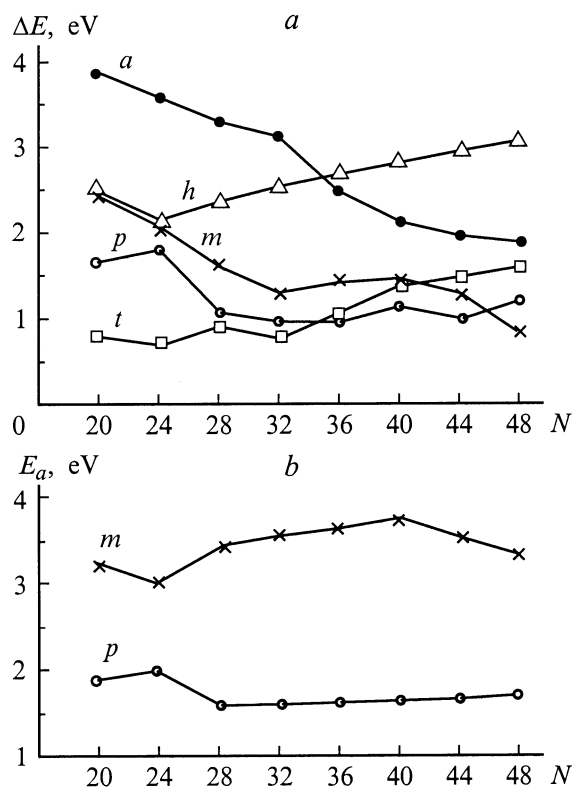


Рис. 6. Энергетика реакций, представленных на рис. 5, при различном числе атомов N : *a* — изменение энергии для различных реакций, *b* — барьеры реакций.

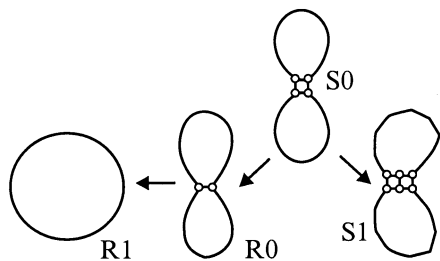


Рис. 7. "Лестничный" путь развития реакций с центральным тетрагоном.

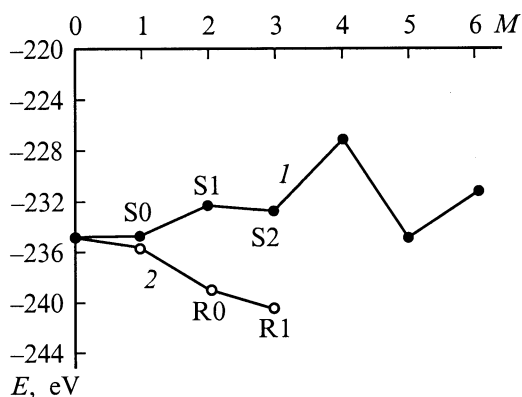


Рис. 8. Диаграмма энергии для эволюции кластера с центральным тетрагоном.

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 eV при $N = 32$ и 4.7 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., Морокон Ю.Н., Швейгерт В.А. // Журнал структурной химии. 1995. Т. 36. Вып. 6. С. 991–997.