

01;02;05

# Статистическая модель образования фуллеренов на основе квантовохимических расчетов

## II. Обоснование модели и кинетика трансформации в фуллерен

© 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.)

Проведен анализ большого числа реальных путей трансформации двухкольцевого кластера в фуллерен. Обоснована применимость предложенной ранее схемы сокращенного описания такой трансформации. Показано, что малое количество фуллеренов с числом атомов меньше 60 получается из кинетики сборки без привлечения симметричных соображений. Показано, что скорость сборки возрастает с размером кластера, по крайней мере при размерах кластера до 60 атомов.

В работе [1] была предложена схема сокращенного описания кинетики трансформации многокольцевых углеродных кластеров в фуллерен, которая может быть использована в расчетах образования фуллеренов в дуговом разряде. В работе [2] показано, что наиболее вероятным предшественником фуллерена является двухкольцевой кластер с одной связью между кольцами. Цель настоящей работы — рассмотрение кинетики трансформации двухкольцевого кластера в фуллерен.

### Кинетика замыкания двухкольцевого кластера в фуллерен. Качественное рассмотрение

1. Имеющиеся вычислительные возможности позволяют проводить расчеты кинетики замыкания двухкольцевого кластера в фуллерен для кластеров с числом атомов  $N$ , не превышающим 40. В частности, для  $N = 32$  был проведен расчет замыкания кластера с учетом всех возможных путей сборки. Он позволил оценить фактор множественности путей и собрать исчерпывающую статистику о вероятностях разных реакций в процессе сборки. Для  $N = 40$  было рассмотрено изменение энергии связи для достаточно большого (около 20) числа вероятных путей, что позволило сформулировать ряд качественных закономерностей. Для нескольких типичных путей рассчитывались вероятности реакций, и на их основе — общего времени эволюции.

2. На рис. 1 показаны все типы реакций, достаточные для развития кластера в направлении образования фуллерена. Штрихованные и нештрихованные реакции отличаются тем, что новая углеродная связь появляется внутри или снаружи кольцевого фрагмента.

В случае  $N = 32$  барьеры каждой реакции вычислялись для множества конфигураций уже собранного остова поверхности. В качестве примера на рис. 2 приведена величина барьера  $E_a$  для реакции 5 в зависимости от общего числа многоугольников  $N_{\Sigma} = N_5 + N_6$ . Раз-

брос точек отвечает разным путям эволюции кластера и характеризует чувствительность реакции к конкретной топологии.

Рассмотренные реакции имеют существенно разную вероятность. Самые большие барьеры и самые большие проигрыши в энергии  $\Delta E$  имеют реакции образования гексагонов, при которых связываются атомы по разные стороны одного кольцевого фрагмента. Например, для реакции 2  $E_a \sim 2.8-3.0$  eV, а для реакции 3 —  $3.5-3.8$  eV. Это связано с тем, что при небольшом числе атомов во фрагментах валентные углы заметно уменьшаются. В случае реакции 4 образуется, кроме того, еще и вакантный радикал, т.е. двухсвязный атом

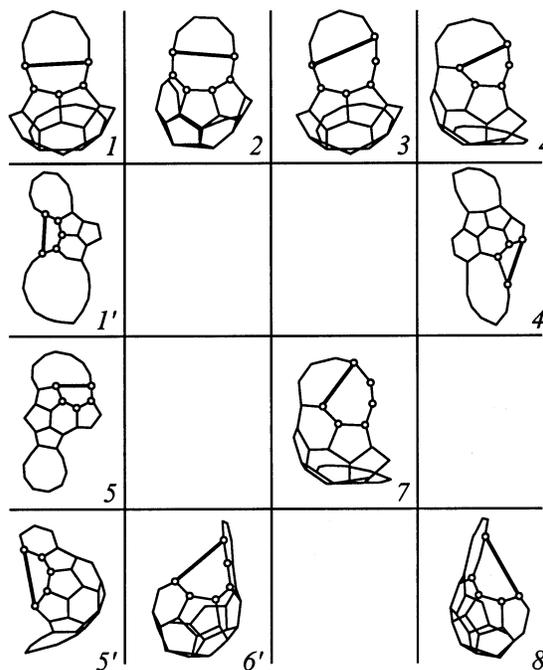


Рис. 1. Реакции, учитываемые при рассмотрении эволюции углеродных кластеров.

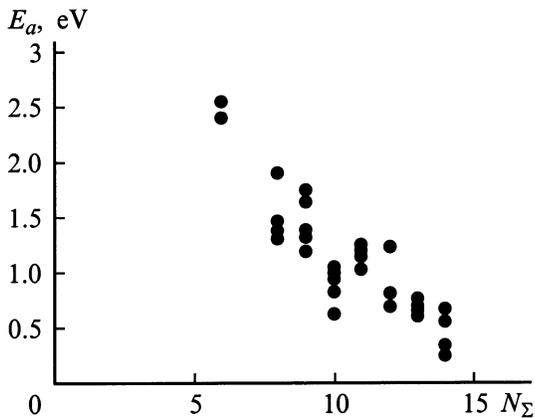


Рис. 2. Энергетические барьеры для реакции 5.

с валентным углом, меньшим или равным валентному углу в гексагоне  $2\pi/3$  [3].

Однако исключить эти реакции нельзя, так как без них невозможно замкнуть кластер. Действительно, необходимое условие замыкания кластера, состоящего из пентагонов и гексагонов, выглядит следующим образом: при  $N_5 = 6$  число гексагонов  $N_6$  должно, как минимум, достичь половины числа гексагонов в собранном фуллерене  $N_6^{(0)} = N/2 - 10$ , а при  $N_5 > 6$  должно выполняться неравенство  $N_6/N_6^{(0)} > N_5/12$ . Если это условие не выполняется и пентагонов слишком много, то замыкание кластера без образования семи- и восьмиугольников, формирующих "перетяжку", невозможно. Это следует из необходимости выполнения критерия Эйлера  $2N_4 + N_5 = 12 + N_7 + 2N_8$ . Энергия таких кластеров очень высока, и их реализация маловероятна.

Таким образом, как только количество пентагонов в собираемом кластере приближается к критическому значению, должна идти самая вероятная из реакций рождения гексагона, даже если ее вероятность ниже, чем вероятность образования пентагона.

3. На рис. 3 приведены зависимости энергии связи кластера, состоящего из 40 атомов ( $N = 40$ ), от общего числа многоугольников в кластере  $N_\Sigma$ . Кривая 1 относится к случаю построения "круглого" фуллерена с максимально равномерным расположением пентагонов и гексагонов. Кривая 2 соответствует "полярному" фуллерену, у которого компактные группы пентагонов сосредоточены на противоположных полюсах кластера, кривая 3 — некоторому промежуточному случаю.

Видно, что максимум энергии для "круглого" кластера довольно велик, так как в растущем кластере постоянно присутствует много радикалов и весь этот путь представляется маловероятным. Путь к "полярному" фуллерену оказывается тоже неоптимальным, поскольку выясняется, что абсолютный минимум энергии при  $N \neq 36, 48, 60$  достигается в незамкнутом состоянии. Между этими двумя крайними случаями лежит мно-

жество промежуточных вариантов и выделить из них оптимальный, тем более заранее, нельзя.

4. В связи с этим представляется важным расчет ансамбля изолированных кластеров из 32 атомов с перебором всех возможных путей к замкнутой (или почти замкнутой) структуре. Полагалось, что в начальный момент времени есть только двухкольцевые кластеры. С течением времени часть кластеров переходит в энергетически более выгодное замкнутое состояние. Для  $N = 32$  таких замкнутых кластеров было шесть. Решалась система уравнений баланса всех промежуточных кластеров (общее число которых составило 156). На каждом шаге учитывались все реакции, для которых при типичной температуре 0.25–0.3 eV наибольшая и наименьшая вероятности различаются в пределах двух порядков. Для  $N = 32$ , когда фуллерен должен иметь всего 6 гексагонов, такого подхода достаточно, чтобы не следить за правильным соотношением между  $N_5$  и  $N_6$ . Кроме заключительного этапа замыкания, кластер развивается только через добавление новых пентагонов и гексагонов.

Характерное время нарастания концентрации  $\tau_F = 1/\omega_F$  при температуре 0.28 eV составило 0.7 s. Расчет для нескольких произвольно выбранных путей, ведущих к замкнутой структуре, дал  $\tau_F \geq 10$  s. Таким образом, только за счет учета всего многообразия путей время  $\tau_F$  уменьшилось примерно на полтора порядка.

Конечно, практическая ценность расчета не слишком велика, поскольку в реальных условиях дугового разря-

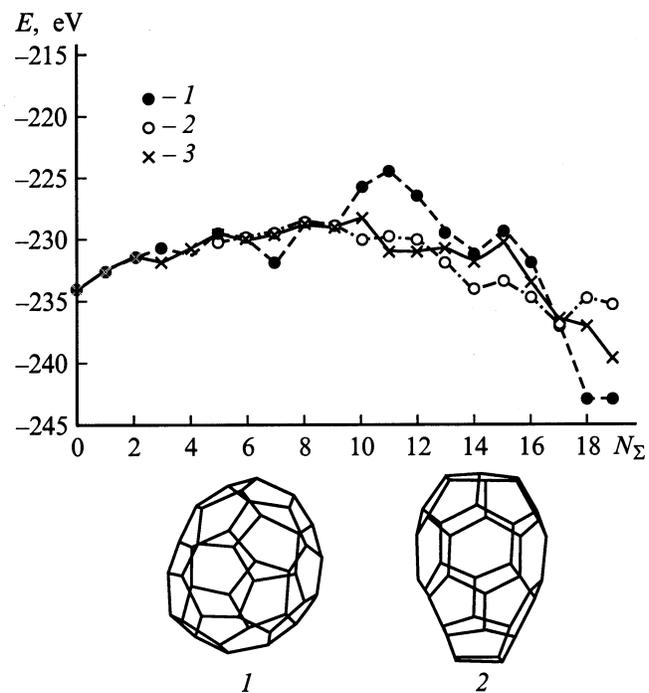
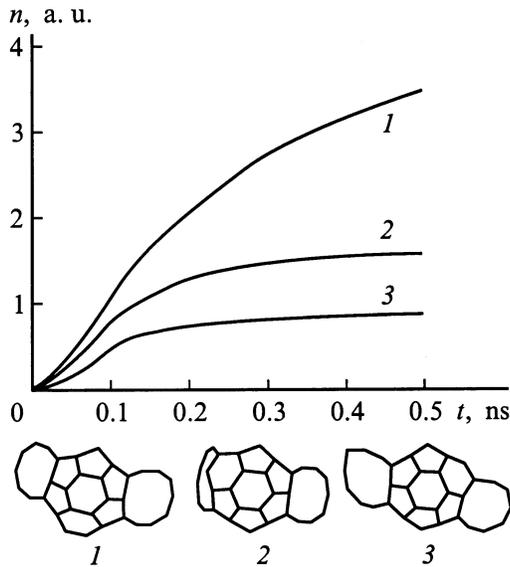


Рис. 3. Изменение энергии связи для некоторых путей формирования замкнутого кластера из 40 атомов. 1 — формирование максимально "круглого" фуллерена (1); 2 — формирование "полярного" фуллерена (2); 3 — промежуточный вариант.

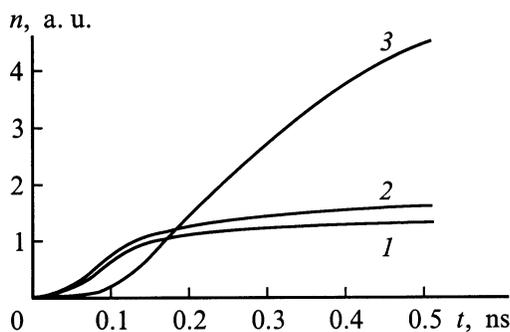


**Рис. 4.** Изменение концентрации для трех случайно выбранных кластеров (1–3).

да такой кластер успевает захватить множество малых углеродных фрагментов типа  $C_1$ ,  $C_2$  или  $C_3$ . Однако с методической точки зрения такой расчет важен, так как выявляет ряд особенностей процесса, важных для обоснования схемы сокращенного описания [1].

а) Отсутствие одного явно выраженного оптимального пути. На рис. 4 приведено изменение концентрации нескольких кластеров с  $N_{\Sigma} = 7$ , выбранных вполне случайно. Кривые относятся к самому "быстрому" характерному времени — установление квазистационарного потока от начального кластера к конечному в пространстве  $N_{\Sigma}$ . Видно, что концентрации имеют один порядок величины.

б) Большинство вариантов присоединения колец к ядру реализуются и примерно равноценны. На рис. 5 представлено изменение концентрации для трех вариантов кластера с  $N_{\Sigma} = 7$  на тех же временах. Кривые 2 на рис. 5 и 4 соответствуют одному и тому же кластеру.



**Рис. 5.** Изменение концентрации кластеров с одинаковым ядром многоугольников и разными вариантами присоединения кольцевых фрагментов (1–3).

Видно, что все три концентрации вновь оказываются одного порядка.

5. Оценим теперь характерное время трансформации двухкольцевого кластера в фуллерен при  $N \geq 40$ . Для простоты возьмем одну цепочку реакций. Вероятности реакций

$$\omega_{n,n+1} = (qT/h)(Q^*/Q_n) \cdot \exp[-(E^* - E_n)/T] \quad (1)$$

определим из энергий исходного  $E_n$ , конечного  $E_{n+1}$  и переходного  $E^*$  состояний. Статусумы состояний  $Q_n$ ,  $Q_{n+1}$ ,  $Q^*$  включают поступательную, колебательную  $Q_{\text{vib}}$  и вращательную  $Q_{\text{rot}}$  части, определяемые обычными формулами. Так, в приближении гармонических осцилляторов  $Q_{\text{vib}} = 1 / \prod_i [1 - \exp(-h\nu_i/qT)]$ , где индекс  $i$  нумерует колебательные степени свободы  $i = 1, 2, \dots, 3N - 6$ . В (1) постоянная Планка  $h = 6.625 \cdot 10^{-27}$  erg·s,  $q = 1.6 \cdot 10^{-12}$  erg/eV, а температура выражается в eV.

При нахождении скорости трансформации по цепочке реакций  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \dots \rightarrow G \rightarrow F$  (где  $F$  — фуллерен, а состояние  $G$  отвечает кластеру перед максимумом энергии) будем считать, что обратным переходом  $F \rightarrow G$  можно пренебречь. Тогда величину  $\omega_F$  можно оценить без решения нестационарной задачи. Достаточно переписать уравнения баланса промежуточных состояний "k" ( $k > 1$ ) в терминах заселенности  $y_k = n_k/n_k^{(0)}$  (где  $n_k^{(0)}$  — равновесная заселенность) и во всех уравнениях положить  $dy_k/dt = 0$ . Совместно с уравнением баланса для  $n_1$

$$\omega_F = (1/n_1) \cdot dn_1/dt = \omega_{12}(1 - y_2) \quad (2)$$

такая процедура дает скорость распада исходного состояния, которая определяется из системы алгебраических уравнений. Она оказалась равной

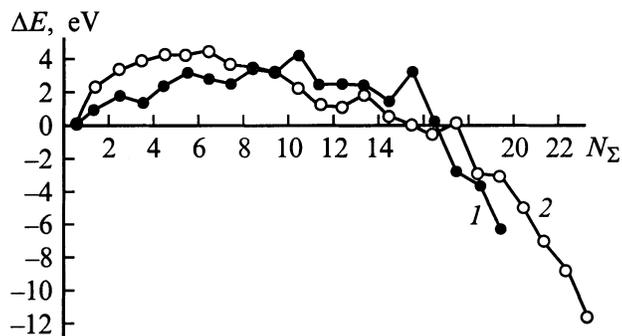
$$\omega_F^{-1} = 1/\omega_{12} + 1/\Omega_2\omega_{23} + 1/\Omega_3\omega_{34} + \dots + 1/\Omega_G\omega_{GF}, \quad (3)$$

где  $\omega_{12}$ ,  $\omega_{23}$ ,  $\omega_{34}$  — вероятности первой и последующих прямых реакций;  $\Omega_k = (Q_k/Q_1) \cdot \exp(-(E_k - E_1)/T)$ .

Смысл (3) ясен: полное время преодоления общего потенциального барьера есть сумма эффективных времен  $t_k$  преодоления барьеров, отвечающих отдельным реакциям, причем  $t_k$  больше фактического времени реакции в  $1/\Omega_k$  раз. Если считать, что кластеры за узким местом находятся в квазиравновесии с фуллереном, то формулу (3) можно уточнить

$$\omega_F^{-1} \approx 1/\omega_{12} + \sum_{i=2}^G 1/\Omega_i\omega_{i,i+1} + (n_F^\infty/n_1^0) \sum_{i=G+1}^F 1/\Omega_i\omega_{i,i+1}, \quad (4)$$

где  $n_F^\infty = n_F(t \rightarrow \infty)$ ,  $n_1^0 = n_1(t = 0)$ ;  $n_F^\infty \ll n_1^0$ .



**Рис. 6.** Изменение энергии для двухкольцевых кластеров с различным числом атомов:  $N = 40$  (1), 48 (2).

Если максимум энергии выражен четко ("узкое место"), то

$$\omega_F \approx (qT/h)(Q^*/Q)(Q_G/Q_1) \exp(-E_G/T), \quad (5)$$

где  $Q^*/Q$  — типичное отношение статсумм переходного и исходного состояний, характерное для реакции образования новой связи, а отношение  $Q_G/Q_1$  имеет порядок  $(Q_{n+1}/Q_n)^G$ .

Отсюда видно, что положение максимума столь же существенно, как и величина барьера.

Положение максимума зависит от числа атомов. Так, на рис. 6 показано изменение энергии при "строительстве" фуллерена из двухкольцевого кластера с  $N = 40$  (кривая 1) и  $N = 48$  (кривая 2). Видно, что подъем энергии на первых шагах строительства сменяется участком, на котором, кроме небольших локальных максимумов, связанных с отдельными реакциями, энергия меняется слабо. Это связано с тем, что выигрыш в энергии при связывании атомов начинает доминировать над энергией искривленной поверхности. Однако при малых  $N$  уменьшение углов в кольцевых фрагментах и нарастание там напряжений препятствуют уменьшению энергии. Так, при  $N = 40$  заметный спад энергии начинается не ранее  $N_\Sigma = 10-12$  (на рис. 6  $N_\Sigma = 16$ ). С ростом  $N$ , когда кольца велики, спад энергии наблюдается раньше (при  $N = 48$   $N_\Sigma = 6-8$ ).

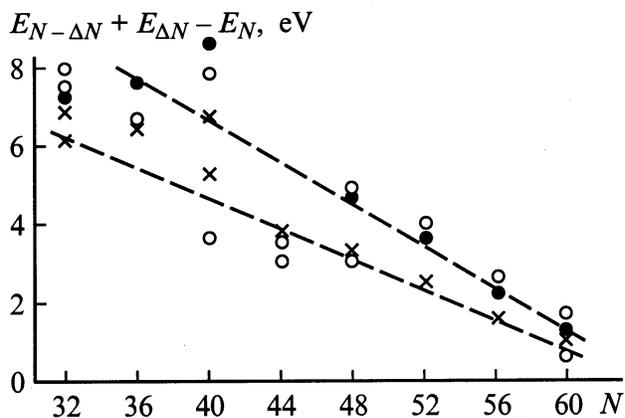
Таким образом, с ростом числа атомов в кластере скорость его сборки увеличивается. Как было видно выше, для  $N = 32$   $\tau_F > 10$  s, а характерное время с учетом множественности путей  $\tau_F \approx 0.7$  s. Для  $N = 40$   $(Q_G/Q_1) \sim 10^{-4}$  при  $G \sim 8$  и  $\tau_F$  составляет  $10^{-2}$  s. Для  $N = 48$  снижение статсуммы в максимуме на 5–6-м шаге не превышает  $10^3$  и  $\tau_F$  можно оценить на уровне  $10^{-3}$ . Экстраполяция на случай 60 атомов (по  $N = 24, 32, 40, 44, 48$ ) дает с учетом множественности путей  $\tau_F \approx 10^{-4}-10^{-5}$  s.

## Особенности конечного этапа замыкания углеродного кластера в фуллерен

Рассмотрим подробнее заключительные реакции замыкания кластера, которые и формируют его окончательный облик. Очевидно, что при случайном размере колец в исходном двухкольцевом кластере точное замыкание структуры происходит весьма редко (внутренние изменения типа преобразований Стоуна–Уэлса в собранной части кластеров не затрагивают топологию кромки поверхности и кольцевых фрагментов).

Типичным "дефектом" структуры на последних шагах строительства являются малые кольцевые фрагменты из нескольких атомов, которые необходимо "сбросить". На рис. 7 дана зависимость изменения суммарной энергии связи отрыва  $\Delta N$  атомов от количества атомов в кластере  $N$ . Топология кластера в каждом случае бралась такой, что именно эти  $\Delta N$  атомов были лишними для замыкания в фуллерен. На рисунке темные кружки отвечают  $\Delta N = 2$ , крестики и светлые кружки —  $\Delta N = 4$ . Разброс значений связан с тем, что при  $N = \text{const}$  кластеры размером  $N$  могут быть различными.

Видно, что до  $N > 62-65$   $\Delta E > 0$  и реакция "сброса" всегда невыгодна. С другой стороны, при  $36 < N < 60$  имеется обширный класс достаточно совершенных кластеров с несколькими лишними атомами и энергией много ниже, чем у исходных двухкольцевых кластеров. Однако освободиться от лишних атомов им трудно, а за счет реакционно-активных двухсвязных атомов они должны легко входить в состав сажевых частиц. Именно поэтому фуллеренов с  $N < 60$  всегда мало даже при бесконечном времени отжига, несмотря на то, что они в ряде случаев выгоднее исходных продуктов.



**Рис. 7.** Зависимость изменения суммарной энергии связи при отрыве  $\Delta N$  атомов на заключительном этапе строительства фуллерена от  $N$ .

### Скорость трансформации углеродных кластеров в фуллерен. Схема сокращенного описания

1. Схема сокращенного описания, предложенная в [1], эффективна, когда число атомов в кластере велико и прямой перебор всех возможных промежуточных кластеров затруднен. Однако, как было показано выше, при  $N > 48-50$  существует достаточно много путей сборки с четким максимумом энергии при  $N_{\Sigma} = 5-7$  и при определении характерного времени трансформации детали дальнейшей сборки несущественны. Достаточно иметь информацию о кластерах с  $N_{\Sigma} < 5-7$ , которую можно получить экстраполяцией данных об  $N = 24, 32, 40, 44$  или обобщить расчет для  $N = 32$ , и не прибегать к схеме сокращенного описания. Но в схеме сокращенного описания легко учесть важный класс реакций, которые не рассматривались даже при  $N = 32$ , а именно реакции образования новых пентагонов и гексагонов через короткодвигущие трех- и четырехугольники и торчащие атомы. Поэтому к обсуждению данной схемы полезно вернуться.

2. Проведенный выше анализ обосновывает рассмотрение развития кластеров как движение по таблице  $(N_5, N_6)$ , названной в [1] таблицей активности. На рис. 8 приведена таблица активности, иллюстрирующая развитие кластера с  $N = 44$ . Область, расположенная ниже прямой  $I$  — область "раковин"  $I$  — кластеров с избыточным числом гексагонов. Эта область практически не заселяется, поскольку направление движения кластеров преимущественно иное — в сторону избытка пентагонов. Однако и область выше прямой  $2$  — область "перетяжек"  $II$  — также мало заселена. Как уже отмечалось, если кластер попадает на границу этой области, он либо "отражается" от нее с распадом пентагона, либо формируется новый гексагон. Поэтому движение кластера к фуллерену происходит внутри области, ограниченной

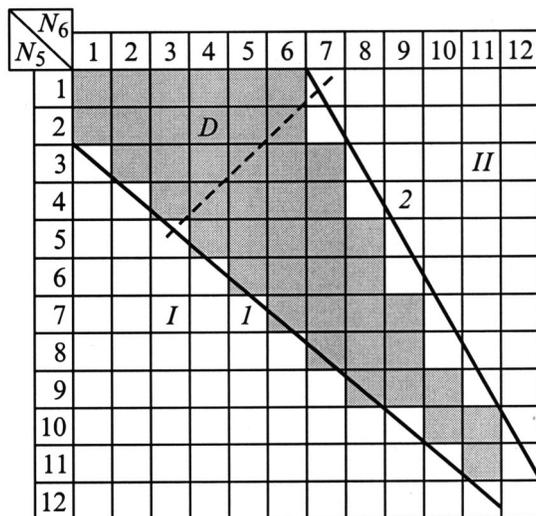


Рис. 8. Таблица активности для  $N = 44$ .

прямыми  $I$  и  $2$ . При каждом  $N$  движение кластера рассматривалось до такого этапа сборки, который примерно соответствует максимуму энергии и зависит от числа атомов (фуллереновая диагональ  $D$  на рис. 8). Считалось, что все кластеры с диагонали  $D$  с равной вероятностью трансформируются в фуллерен. Это верно для некоторой части кластеров с  $N < 60$  и большинства с  $N > 62-65$  (за счет сброса 2-5 лишних атомов).

3. Очевидно, что характер движения кластера определяется его энергией. Представим энергию в виде

$$E = E_{\text{frame}} - E_r^{(5)} \cdot (R_5 - \rho_5) - E_r^{(6)} \cdot (R_6 - \rho_6) + E_{\text{ring}} + E(\gamma), \quad (6)$$

где  $E_{\text{frame}} - E_r^{(5)}(R_5 - \rho_5) - E_r^{(6)}(R_6 - \rho_6)$  — энергия остова за вычетом энергии радикалов на кромке.  $\rho_{5,6}$  и  $R_{5,6}$  — число фактических и "потенциальных" пентагональных и гексагональных радикалов,  $R = R_5 + R_6 = 2m + \rho_5 + \rho_6$  — суммарное число радикалов,  $m$  — число кольцевых фрагментов,  $E_{\text{ring}}$  — энергии связи атомов в кольцевых фрагментах,  $E(\gamma)$  — энергия искажения на стыке остова-кольцевой фрагмент.

Энергия остова локализована на связях между атомами остова. Она зависит от формы и может характеризоваться числом потенциальных пентагональных  $R_5$  и гексагональных  $R_6$  радикалов. Как уже отмечалось, для собранного фуллерена могут быть два предельных случая: максимально круглый и полярный фуллерены. В первом случае энергия искривленной поверхности минимальна, во втором — максимальна. Тем же свойством обладают и остовы в процессе строительства.

Для круглого остова количество радикалов  $R_5^{(0)}, R_6^{(0)}$  и энергия кромки максимальны. Энергия  $E^{(0)}$  для такого остова выражается через энергию фуллерена  $E_F(N_5^{(0)}, N_6^{(0)})$

$$E^{(0)} = \frac{B}{3N_6^{(0)} + 30} E_F(N_5^{(0)}, N_6^{(0)}),$$

где  $B$  — число связей в остове.

Величина  $B$  определяется из топологических соотношений [1]

$$N_s = -2 + 2(N_5 + N_6) + R, \quad N_s = N_i + N_A + R,$$

$$N_i + N_s = 3N_5 + 4N_6 + 2, \quad B = N_A + 2N_5 + 3N_6 + 3.$$

Здесь  $N_s$  — полное число атомов в остове,  $R$  — полное число потенциальных радикалов,  $N_i$  — число внутренних атомов остова,  $N_A$  — число трехсвязных атомов на кромке остова. Отсюда  $B = 3(N_5 + N_6) + R$ . Для "полярного" остова энергия искаженных валентных углов максимальна, а количество радикалов  $R_5^{(1)}, R_6^{(1)}$  и энергия кромки минимальны. Минимально вытянутый кластер представляет собой структуру из шести пентагонов с центральным гексагоном и нарастающей на ней "нанотрубки" гексагонов. При  $N_5 = 6$  число гексагонов  $N_6$

может быть любым, а при  $N_5 > 6$   $N_6 = N_6^{(0)} - 1 = 6k$ , где  $k$  — целое число. Количество радикалов  $R_6^{(1)}$  при  $N_5 = 6$  задается периодической функцией от  $N_6$ . При  $N_6 = 7, 13, 20 \dots$   $R_6^{(1)} = 6$ , при других  $N_6$   $R_6^{(1)} = 7$ . Число  $R_5^{(1)}$  равно нулю при  $N_5 = 6$  и однозначно определено при заключительных реакциях закрытия трубки, когда  $N_5 > 6$ . В отличие от круглого фуллерена для нанотрубки пара чисел  $(N_5, N_6)$  однозначно задает форму кластера, что позволяет явно его построить и определить его энергию  $E^{(1)}$ .

Положение любого кластера между двумя этими крайними случаями определялось числами радикалов  $R_5, R_6$ , заключенными между  $R_5^{(0)}$  и  $R_5^{(1)}$ ,  $R_6^{(0)}$  и  $R_6^{(1)}$ , а энергию остова — линейной экстраполяцией между энергией круглого кластера  $E^{(0)}$  и нанотрубки  $E^{(1)}$

$$E_{\text{frame}} = E^{(0)} + \frac{E^{(1)} - E^{(0)}}{R_5^{(1)} - R_5^{(0)}} (R_5 - R_5^{(0)}) + \frac{E^{(1)} - E^{(0)}}{R_6^{(1)} - R_6^{(0)}} (R_6 - R_6^{(0)}).$$

Второй член в формуле (6) — энергия кольцевых фрагментов  $E_{\text{ring}}$  определялся из следующих соображений. В каждом фрагменте имеется  $N_R = (N - N_5)/m$  атомов и  $(N_R - 1)$ -связь в образовании каждой из которых участвует два атома фрагмента. Если кольцо замкнуто, то оно включало бы еще  $\Lambda$  связей ( $\Lambda \sim 2$ ). Таким образом, в замкнутом кольце суммарное количество связей составляет  $(N_R + \Lambda + 1)$ , так что суммарная энергия кольцевых фрагментов

$$E_{\text{ring}} = m \frac{N_R - 1}{N_R + \Lambda + 1} E_{\text{ring}}^{N_R + \Lambda + 1},$$

где  $E_{\text{ring}}^{N_R + \Lambda + 1}$  — энергия кольца из  $N_R + \Lambda + 1$  атома.

Последняя энергия в (6) — энергия, локализованная примерно на связи кольцевой фрагмент-остов. Она минимальна, если атомов в кольцах ровно столько, сколько надо для создания фуллерена, и зависит от параметра "невязки"

$$\gamma = \frac{N - N_5}{N^{(0)} - N_5},$$

где  $N^{(0)} = 2N_6^{(0)} + 20$ .

Энергия  $E(\gamma)$  представлялась в виде  $E(\gamma) = C_0 + C_1(N_5/12)^2\gamma$ , где  $C_0, C_1$  — константы, причем  $C_0$  близка к величине энергии связи атомов.

4. Для вычисления энергии любого кластера по (6) помимо чисел  $N_5, N_6$  требуются еще три числа радикалов:  $\rho_5, \rho_6$  и  $R_5$ . Это связано с тем, что энергия на кромке определяется количеством фактических радикалов  $\rho_5, \rho_6$ , а энергия сформированной поверхности — числом потенциальных радикалов  $R_5, R_6$ . При  $N = 60$  требуется перебрать около 20 троек чисел  $(\rho_5, \rho_6, R_5)$ , однако для кластера с постоянным числом атомов, изолированного от контакта с малыми углеродными фрагментами, такая задача вполне разрешима.

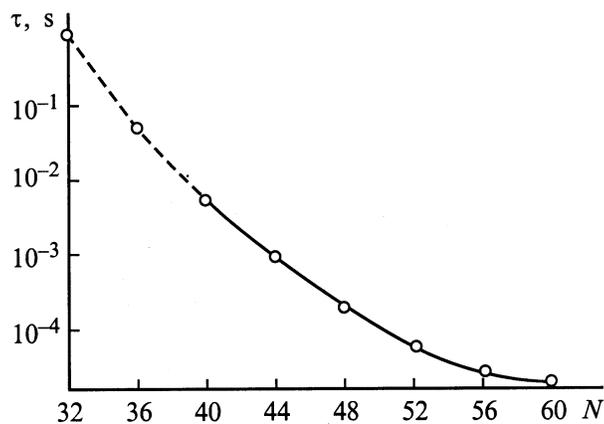
Параметры в выражении для компонент энергии подбирались по методу наименьших квадратов с данными примерно по 40 кластерам. После их определения энергии всех кластеров отличались от точных значений (рассчитанных по АМ1) не более чем на 1 eV.

5. Проведенные оценки и расчеты, с одной стороны, оправдывают качественные представления, заложенные в схему [1], а с другой стороны, заставляют внести в нее некоторые изменения. Так, в [1] ошибочно полагалось, что конфигурации, отвечающие "горлышкам", за счет большого количества связей имеют энергию, меньшую, чем у исходного кластера, и количество таких кластеров велико. Квантовохимические расчеты показывают, что реализуется обратная ситуация. Область II на рис. 8 при  $N_5 > 6$  является естественной областью притяжения кластеров и одновременно тупиковой областью с очень высокой энергией кластеров. Как уже отмечалось, конечный замкнутый кластер, если он выгоден, минует эту область за счет реакций образования гексагона на определенном этапе сборки (даже если вероятность этих реакций на 1–2 порядка ниже, чем реакций образования пентагона). На энергетической диаграмме развития реального кластера эти реакции дают характерные пики (рис. 6). Между пиками энергия кластера снижается, как правило, за счет реакции 5 (рис. 1), сопровождающейся исчезновением радикала. Положение пиков для разных путей различно.

Если все кластеры с данными  $N_5, N_6, R$  рассматриваются как один объект, это обстоятельство нивелируется: на очередном шаге "средний" кластер почти всегда выбирает реакцию с меньшим барьером, которой чаще всего оказывается реакция с образованием пентагона. Если кластер уже имеет много пентагонов, он "вылетает" в тупиковую часть таблицы активности. Вернуться в основную, активную часть таблицы он может только через разрыв связей. Поэтому считалось, что, когда "средний" кластер при  $N_5 > 6$  оказывается в последней активной ячейке, граничащей с областью II, образуется гексагон за счет наиболее вероятной реакции данного типа — 8 или 2' (рис. 1). Если эти реакции по топологическим причинам невозможны, то идут реакции 2, 3 или 3'. Наиболее вероятная для тех же топологий реакция 5, а другие реакции "замораживаются".

Для активной части таблицы (выделенные ячейки на рис. 8) при  $N_5 > 6$  также использовался принцип условной вероятности: идут только самые вероятные реакции образования гексагонов: сначала реакция 8, затем 2 и лишь при отсутствии нужных конфигураций поверхности — другие. Разумеется, подобная модификация актуальна лишь для достаточно малых кластеров ( $N < 44-46$ ). При больших  $N$  кластеры с  $N_5 > 6$  всегда находятся на спадающей ветки диаграммы энергии (т.е. ниже фуллереновой диагонали) и не требуют рассмотрения.

6. На рис. 9 приведен главный результат проделанных расчетов — зависимость времени трансформации  $\tau_F$  от  $N$ . В качестве исходного объекта в расчетную схе-



**Рис. 9.** Характерное время трансформации в фуллерен от числа атомов в исходном кластере.

му закладывались кластеры с центральным гексагоном, получившиеся после разделения одного из кольцевых фрагментов пополам и возникновения на этой основе пентагона ( $N_5 = 1$ ,  $N_6 = 1$ ,  $m = 3$ ). Температура считалась постоянной и равной 0.28 eV. Видно существенное уменьшение времени сборки с ростом числа атомов. Качественное объяснение этого эффекта обсуждалось выше.

Конечно, большие времена, получившиеся в такой "изолированной" схеме при  $N < 40$ , в условиях газового разряда не реализуются — кластер успевает многократно захватить малые фрагменты типа  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ . Однако полученные закономерности перехода многокольцевых кластеров в фуллерен заставляют иначе взглянуть на динамику их появления в дуговом разряде.

## Заключение

В продолжении работы по расчету образования фуллеренов в плазме газового разряда необходимо решить следующие проблемы. Необходимо создать теорию дугового разряда с графитовыми электродами в инертных газах при пониженных давлениях. В физике газового разряда дуга, в которой плазмообразующим веществом являются продукты эрозии анода, практически не исследована. Теория не должна быть слишком сложной, поскольку она предназначена войти составной частью в общую схему расчета. Теория должна давать не только начальные условия для плазменной струи, вытекающей из межэлектродного зазора, но и радиальный ход концентрации заряженных частиц, поскольку, как показали модельные расчеты [4], наличие заряда на кластерах меняет их кинетику.

Необходимо понять роль буферного газа в процессе образования фуллеренов. Из экспериментов [5] известно, что лучшим из благородных газов является гелий и с ростом молекулярного веса благородного газа эффективность образования фуллеренов уменьшается. Этот экс-

периментальный факт должен найти свое теоретическое объяснение.

Необходимо выяснить роль малых кластеров в процессе образования полициклических кластеров и строительства фуллерена. Как показывают термодинамические оценки, при оптимальной для генерации фуллеренов температуре 0.2–0.3 eV и типичной общей концентрации углерода равновесия концентрация атомов и молекул углерода чрезвычайно мала. В этом случае сборка фуллеренов может идти только за счет внутренних реакций в уже сформированных многокольцевых кластерах и время нахождения этих кластеров в области оптимальных температур должно быть достаточно большим. Однако возможно, что все процессы идут неравновесно и для неравновесной сборки оптимальные условия образования фуллеренов должны быть другими.

Авторы благодарны Р.А. Сурису и участникам семинара его сектора за полезное обсуждение полученных результатов.

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

## Список литературы

- [1] Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 104–109.
- [2] Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 67–70.
- [3] Schweigert V.A., Alexandrov A.L., Morokov Y.N., Bedanov V.I. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 235. P. 221–229.
- [4] Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 12. С. 42–47.
- [5] Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дюжнев Г.А., Кругликов А.А. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 125–130.