

Кватаронная модель образования фуллеренов

© А.М. Асхабов

Институт геологии Уральского отделения Российской академии наук,
167982 Сыктывкар, Россия

E-mail: xmin@geo.komisc.ru

(Поступила в Редакцию 17 мая 2004 г.

В окончательной редакции 2 августа 2004 г.)

Предложен новый механизм образования фуллеренов из кластеров „скрытой“ фазы — кватаронов. Согласно этому механизму, в пересыщенной углеродсодержащей среде сначала образуются полые кватароны, которые по мере установления связей между атомами углерода трансформируются в жесткие кластеры (фуллерены) с характерной икосаэдрической симметрией.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-05-64883) и программы фундаментальных исследований президиума РАН „Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов“ (проект „Кластерная (кватаронная) самоорганизация вещества на наноуровне и образование наноразмерных систем, кристаллических и некристаллических материалов“).

С момента обнаружения стабильного кластера углерода, состоящего из 60 атомов и имеющего характерную икосаэдрическую симметрию [1], по которому его авторы дали название „фуллерен C_{60} “, прошло уже достаточно много времени. Однако механизм образования фуллерена C_{60} и других кластеров углерода из семейства фуллеренов остается нераскрытым. Так, известная схема сборки фуллеренов из плоских фрагментов графита не получила подтверждения в изящных экспериментах [2], специально проведенных для решения вопроса об образовании фуллеренов из отдельных атомов или фрагментов графитовых слоев. Поскольку в этих экспериментах графитовые слои состояли из углерода ^{12}C , а отдельные атомы — из ^{13}C , при сборке фуллеренов из фрагментов ^{12}C не должно было происходить перемешивание атомов углерода, что, однако, имело место. Еще более неправдоподобной оказалась модель [3], в которой предполагалась исходная изогнутость графитового слоя. Согласно этой модели, образование фуллерена связывалось со случайным замыканием увеличивающихся в размерах изогнутых углеродных кластеров. Серия моделей сборки фуллеренов [4–6] основывается на предположении о существовании в фуллеренообразующей среде кластеро-предшественников. При этом [6] наиболее вероятным предшественником фуллерена предполагается двухкольцевой кластер с одной связью между кольцами. Согласно [7], первоначально идет синтез кластеров C_2 и C_{10} , затем из них собирается либо промежуточный кластер-зародыш, либо готовый низший фуллерен. Предложены также схемы [8,9] роста углеродного кластера в последовательности цепочка–кольцо–трехмерный полициклический кластер–фуллерен. Кинетическая схема процесса конденсации углеродного пара, описанная в [10], предполагает рост фуллереновой оболочки исключительно за счет внедрения в нее фрагментов C_2 .

Подробный критический анализ существующих моделей образования углеродных кластеров показывает, что

наиболее вероятным путем их трансформации в фуллерены является кристаллизация „жидкого“ кластера [9]. В пользу этой гипотезы свидетельствуют и результаты исследования ЯМР фуллеренов C_{60} , обогащенных ^{13}C , показывающие, что атомы, бывшие соседями в аморфном углероде, не являются ими в фуллеренах [10,11]. Однако до сих пор не удается объяснить, как именно образуется такой „жидкий“ кластер-предшественник, содержащий необходимое для формирования фуллеренов количество атомов углерода.

В данной работе мы предлагаем принципиально иной механизм образования фуллеренов из так называемых кластеров „скрытой“ фазы — кватаронов, существование которых недавно было обосновано в [12,13].

Энергия образования кластера, состоящего из n частиц, может быть записана следующим образом:

$$\Delta G = S\sigma - n\varepsilon, \quad (1)$$

где S — поверхность кластера, σ — удельная поверхностная энергия, ε — энергия, приходящаяся на одну частицу (энергия связи). Для сферического кластера, образованного атомами с диаметром δ , с учетом зависимости σ от радиуса кривизны r выражение (1) приобретает следующий вид:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_0 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right) - 8 \left(\frac{r}{\delta}\right)^3 \varepsilon. \quad (2)$$

Используемое для зависимости σ от r выражение

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right) \quad (3)$$

(где σ_0 — удельная поверхностная энергия для плоской границы раздела фаз) является хорошим приближением для $\sigma(r)$ при r , лежащих в интервале от молекулярных размеров до бесконечно большой величины. Оно

отличается от классической формулы Толмена [14], справедливой при $r \gg \delta$, и близко по форме к выражению, полученному в работе Райса и др. [15] для молекулярных частиц в рамках теории масштабных единиц. Именно такая форма зависимости σ от r считается в настоящее время наиболее приемлемой для описания размерной зависимости поверхностной энергии малых частиц от их размера [16,17]. При этом параметр δ (длина Толмена), обычно интерпретируемый в квазитермодинамическом подходе как толщина межфазной области, в (3) имеет смысл минимального расстояния, на которое могут сблизиться атомы кластера и окружающей среды без установления связей между ними. Таким образом, δ имеет величину, примерно равную диаметру кластерообразующих атомов.

Это обстоятельство использовано в (2) для определения числа атомов в кластере

$$n = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi(\delta/2)^3} = 8 \left(\frac{r}{\delta}\right)^3. \quad (4)$$

Интересно, что величина $2\delta/r$ в выражении (3) имеет смысл отношения числа поверхностных атомов к общему числу атомов в кластере. Действительно, число поверхностных атомов определяется равенством

$$n_s = \frac{4\pi r^2}{\pi(\delta/2)^2} = 16 \left(\frac{r}{\delta}\right)^2. \quad (5)$$

Тогда из (4) и (5) имеем $n_s/n = 2\delta/r$.

Для критического кластера, определяемого из условия $\partial\Delta G/\partial r = 0$, получим

$$\varepsilon = \frac{\pi\sigma_0\delta^3}{3r} \left(1 - \frac{\delta}{r}\right). \quad (6)$$

Подставив это выражение в (2), находим для энергии образования кластера

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^2\sigma_0 \left(1 - \frac{4\delta}{r}\right). \quad (7)$$

Выражение (7) отличается от известной формулы Гиббса для энергии образования кристаллических зародышей тем, что допускает возможность самопроизвольного ($\Delta G < 0$) формирования кластеров, радиус которых $r < 4\delta$. Эти кластеры в обычном понимании не являются зародышами новой фазы и представляют собой нековалентно связанные переходные образования. Такие специфические кластеры были названы [12] кластерами „скрытой“ фазы, или кватаронами.

В наиболее общем виде геометрическая интерпретация кватаронов сводится к их интерпретации в терминах систем Делоне, или (R, r) -систем. Расположение атомов в кватаронах строго не фиксировано. Однако атомы в них не могут удалиться на значительные расстояния друг от друга (расстояние R в (R, r) -системе) и приближаться друг к другу ближе чем на некоторое расстояние

(расстояние r). Эти два условия, которые, собственно, и определяют систему Делоне [18], вполне справедливы для кватаронов. Следовательно, кватароны — конечные куски системы Делоне, так же как и кристаллические зародыши — конечные куски бесконечных кристаллических структур. Причем расстояния R и r в кватаронах вполне конкретны: R не больше δ , а r не меньше некоторого критического значения расстояния, близкого к удвоенному ионному или ковалентному радиусу атомов.

Кристаллы, как известно, являются частным случаем (R, r) -систем и выделяются аксиомой правильности. Для их образования необходима и достаточна локальная правильность в пределах области, равной шару радиусом $4R$ (локальная теорема) [19]. Поскольку параметр δ практически тождествен расстоянию R в кватароне (максимальное расстояние, на которое могут удалиться друг от друга атомы кватарона, сохраняя его целостность), величина $4\delta \approx 4R$ определяет область, в которой должна достигаться локальная правильность системы. Когда это произойдет, кластер трансформируется в кристаллический зародыш [20]. Таким образом, фундаментальное значение локальной теоремы заключается в том, что она определяет минимальное число атомов, необходимых для образования кристалла. Следовательно, лишь кватарон размером $r = 4\delta$, содержащий, согласно (4), 512 атомов, может рассматриваться как потенциальный центр кристаллизации. Кластеры меньшего радиуса имеют аморфную структуру и представляют собой „квазизидкие“ образования.

Аналогично для энергии образования полых кватаронов, обладающих внутренней и внешней поверхностями, имеем

$$\Delta G = \frac{8}{3}\pi r^2\sigma_0 \left(1 - \frac{4\delta}{r}\right). \quad (8)$$

Из сравнения выражений (7) и (8) следует, что при $r < 4\delta$ энергетически более выгодно образование полых кватаронов, а при $r > 4\delta$, наоборот, должны образоваться плотные частицы. Реально заполнение внутреннего объема кватаронов начинается уже при $r > 2\delta$, когда обусловленное формулой (3) раздувание кватаронов сменяется на сжимающее усилие (лапласово давление).

Если это так, то совершенно естественно предположить, что именно полые кватароны являются предшественниками фуллеренов. Тогда схема образования фуллеренов выглядит очень просто. Сначала в пересыщенной среде образуются „квазизидкие“ кватароны, которые затем в результате минимизации энергии кватаронов (установления связей между атомами) трансформируются в жесткие кластеры (фуллерены) с фиксированными значениями R и r в терминах (R, r) -системы. Следовательно, эта схема исключает последовательную сборку фуллеренового каркаса из отдельных атомов и представляет собой неизбежный этап эволюции структуры кватаронов. Возможность реализации такой схемы

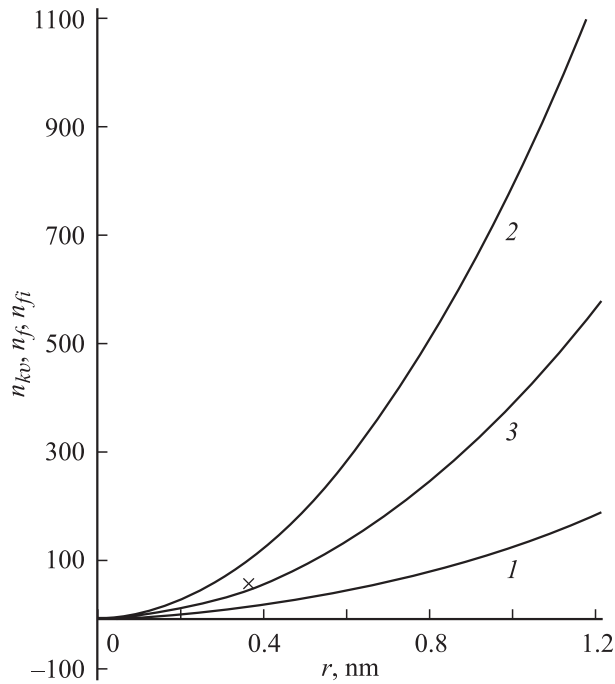


Рис. 1. Зависимость от r числа атомов на поверхности кваторона n_{kv} (1), предельных кластеров n_f (2) и фуллеренов n_{fi} (3) для углерода. Крестиком указано положение C_{60} .

трансформации кваторонов в фуллерены демонстрируется методами молекулярной динамики.¹

Очевидно, что на поверхности кваторона радиусом r может располагаться максимально n_{kv} атомов. Это число определяется из условия

$$n_{kv} = \frac{4\pi r^2}{\pi(\delta/2)^2} = 16(r/\delta)^2. \quad (9)$$

Соответственно при уменьшении расстояния между атомами до некоторого значения δ_1 число атомов на поверхности формирующегося при этом жесткого кластера может составить

$$n_f = 16(r/\delta_1)^2. \quad (10)$$

Поскольку, согласно теореме Эйлера, жесткий икосаэдрический кластер может состоять из 12 пятиугольников и $\frac{n-20}{2}$ шестиугольников, число атомов n_{fi} на таких кластерах будет меньше, чем n_f ,

$$n_{fi} = n_f - \left(12 + \frac{n_f - 20}{2}\right) = \frac{n_f}{2} - 2. \quad (11)$$

Взаимосвязь величин n_{kv} , n_f и n_{fi} графически представлена на рис. 1.

Радиус образующихся кваторонов зависит от пересыщения среды. Аналог уравнения Кельвина, связывающего пересыщение газовой фазы с радиусом полых

¹ Результаты моделирования и кинетические аспекты образования фуллеренов будут опубликованы отдельно.

кластеров, в нашей модели имеет следующий вид:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{4\pi\delta^3\sigma_0}{3rkT} \left(1 - \frac{\delta}{r}\right), \quad (12)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура; пересыщение выражено через отношение давления паровой (газовой) фазы над кватороном p и равновесного давления пара над плоской поверхностью p_0 .

Если подставить в (12) $\delta \approx 0.345$ nm (это значение в соответствии с физическим смыслом параметра δ несколько меньше ван-дер-ваальсового диаметра атома углерода — 0.354 nm, но превосходит длину наиболее слабой π -связи в графите — 0.335 nm), $\sigma_0 = 350$ erg/cm² (рассчитана из энергии взаимодействия сеток углеродных атомов в графите) и $T = 2500$ K, то получим выражение

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{0.87}{r} \left(1 - \frac{0.345}{r}\right), \quad (13)$$

которое графически представлено на рис. 2. На графике отмечены три характерные точки: 1) $r = \delta$ — размер кваторонов в равновесных условиях; 2) $r = 2\delta$ — радиус кваторонов при максимально возможном (предельном) пересыщении; 3) $r = 4\delta$ — конечный размер самопроизвольно образующихся кваторонов.

Вследствие неравновесного и нестабильного характера условий синтеза фуллеренов возможны следующие варианты эволюции образующихся кваторонов с изменением их радиуса r и числа атомов n , размещенных на поверхности: 1) $r \uparrow n \uparrow$; 2) $r \downarrow n \downarrow$; 3) $r \downarrow n \uparrow$; 4) $r \uparrow n$; 5) $r \uparrow n \downarrow$; 6) $r \downarrow n$; 7) $rn \uparrow$; 8) $rn \downarrow$; 9) rn . Очевидно, что не все эти варианты ведут к формированию фуллеренов. Например, увеличение радиуса ($r \uparrow$) при неизменном (n) или уменьшающемся ($n \downarrow$) числе атомов (варианты 4, 5) ведет к распаду кваторонов, тогда как уменьшение радиуса при постоянном числе атомов неизбежно приводит к фуллеренизации кваторонов.

В равновесных условиях радиус кваторона $r = \delta$. На поверхности такого кваторона может разместиться

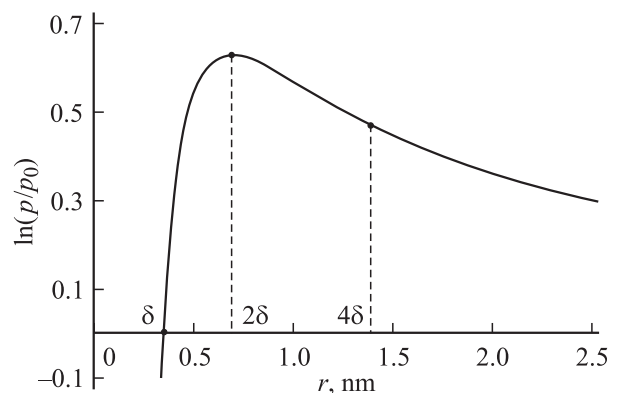


Рис. 2. Взаимосвязь между радиусом полых кваторонов углерода и пересыщением среды.

$n = 16(r/\delta)^2 = 16$ атомов. Скачкообразное формирование ковалентных связей между атомами приведет к уменьшению расстояния между ними до $\delta_1 = 0.1415$ nm (это среднее расстояние связей C–C в фуллеренах). В результате радиус образующегося при этом жесткого предельного кластера уменьшится до 0.138 nm. При увеличении числа атомов на кватароне и постоянном его радиусе может образоваться кластер, содержащий 95 атомов ($r = 0.345$ nm). Таким образом, на основе кватарона радиусом δ возможно формирование семейства углеродных кластеров от C_{16} (при $n \downarrow$) до C_{95} (при $n \uparrow$). Реально эти пределы могут быть еще шире, если одновременно происходит изменение n и r . Аналогично кватарон радиусом $r = 2\delta = 0.69$ nm, образующийся при предельном (максимально возможном) пересыщении, может формировать жесткие кластеры от C_{64} ($n \downarrow$) ($r = 0.276$ nm) до C_{380} ($n \uparrow$) ($r = 0.69$ nm). На основе кватаронов радиуса $r = 4\delta$ формируются кластеры от C_{256} до C_{1522} . Однако достижение верхней границы мало вероятно, поскольку к этому размеру кватароны становятся двух- трехоболочечными или плотными образованиями и как следствие формируют многослойные и вложенные друг в друга структуры, сажевые частицы или кристаллические зародыши (графит, алмаз).

Если среда не пересыщена, то $r < \delta$ и тогда формируются кластеры с меньшим числом атомов. Так, из кластеров, радиус которых лежит в интервале $\delta/2 < r < \delta$, образуются кластеры с числом атомов от 3 до 23. Любопытно, что в некоторых масс-спектрах углеродных кластеров наблюдается двугорбое распределение, позволяющее один из горбов в интервале C_3 – C_{23} связать с кластеризацией условиях недосыщения. В частности, это хорошо видно из ставшего уже знаменитым рисунка работы [21].

Таким образом, кластеры, названные кватаронами, являются базисными структурами для формирования широкого многообразия углеродных кластеров от C_{16} до C_{1522} . Из этого многообразия отбираются наиболее устойчивые формы, обладающие максимальной симметрией и минимальным числом контактирующих пятиугольников.

При этом к образованию фуллерена C_{60} приводит эволюция как кватарона радиусом $r = \delta = 0.345$ nm с начальным числом атомов 16 (при $r \uparrow n \uparrow$), так и кластеров радиусом $r = 0.69\delta = 0.69$ nm с числом атомов 64 (при $r \downarrow n \downarrow$), но при очевидном преимуществе второго варианта. Следовательно, относительно широкая распространенность первого магического фуллерена C_{60} неслучайна. Она обусловлена не только минимальной энергией C_{60} и его высокой симметрией, обеспечивающими устойчивость, но и вероятным достижением в эксперименте предельных пересыщений, при которых кластеры содержат необходимое для формирования характерной архитектуры фуллерена C_{60} число атомов. Возможно, именно необходимость предварительного достижения предельных пересыщений, при которых радиус кватаронов $r = 2\delta$, объясняет и практическое отсутствие

фуллереноподобных кластеров типа C_{60} для других элементов. Так, в частности, для кремния, согласно (12), предельное пересыщение гораздо больше, чем для углерода, поскольку больше соответствующие значения δ и σ_0 .

В заключение обратим внимание на одно обстоятельство. Известно, что радиус фуллерена C_{60} по рентгеновским данным составляет 0.357 nm [22], что на несколько процентов меньше значения, предсказываемого формулой (12). Такое расхождение может быть связано с тем, что реальная форма фуллерена C_{60} отличается от идеального икосаэдра, радиус которого определяется по формуле (12). Не исключено также, что оно является следствием сжатия фуллерена в результате втягивания электронной плотности внутрь полости фуллерена.

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brian, R.E. Curl, R.E. Smally. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] T.W. Ebbesen, K. Tanagaki. *Chem. Phys. Lett.* **191**, 336 (1992).
- [3] H.W. Kroto. *Science* **242**, 1139 (1988).
- [4] T. Wakabayashi, J. Achiba. *Chem. Phys. Lett.* **190**, 465 (1992).
- [5] J.R. Dias. *Chem. Phys. Lett.* **209**, 439 (1993).
- [6] Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев. *ЖТФ* **71**, 5, 67 (2001).
- [7] Ф.Н. Томилин, П.В. Аврамов, С.А. Варганов, А.А. Кузубов, С.Г. Овчинников. *ФТТ* **43**, 5, 936 (2001).
- [8] G. von Helden, M.T. Hsu, N.G. Gotts, M.T. Bowers. *J. Phys. Chem.* **97**, 8182 (1993).
- [9] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. *УФН* **167**, 7, 751 (1997).
- [10] А.В. Крестинин, А.П. Моравский, П.А. Теснер. *Хим. физика* **17**, 9, 74 (1998).
- [11] J.M. Hawkins, A. Meyer, S. Loren, R. Nunlist. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9394 (1991).
- [12] А.М. Асхабов, М.А. Рязанов. *ДАН* **362**, 5, 630 (1998).
- [13] А.М. Асхабов. Кватаронная концепция кластерной самоорганизации вещества на наноуровне в решении задач кристаллографии, минералогии и смежных наук. *Геопринт, Сыктывкар* (2003). 15 с.
- [14] R.C. Tolman. *J. Chem. Phys.* **16**, 758 (1949).
- [15] H. Reiss, H.L. Frish, E. Heffand, J.L. Lebowitz. *J. Chem. Phys.* **32**, 1, 119 (1960).
- [16] А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. *Химия*, М. (2000). 672 с.
- [17] А.И. Ванин, А.М. Асхабов. *ЖФХ* **77**, 11, 2103 (2003).
- [18] Р.В. Галиулин. *Кристаллографическая геометрия*. *Наука*, М. (1984). 135 с.
- [19] Б.Н. Делоне, Н.П. Долбилин, М.И. Штогрин, Р.В. Галиулин. *ДАН СССР* **227**, 1, 19 (1976).
- [20] А.М. Асхабов, Р.В. Галиулин. *ДАН* **363**, 4, 513 (1998).
- [21] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor. *J. Chem. Phys.* **81**, 3322 (1984).
- [22] W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Chem. Phys. Lett.* **170**, 167 (1990).