

# МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

## Теоретическая часть

**Фуллерены** – молекулярные соединения, являющиеся одной из аллотропных форм углерода (другие – алмаз, карбин и графит) и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из четного числа трехкоординированных (связанных с тремя другими атомами) атомов углерода. Своим названием эти соединения обязаны инженеру и дизайнеру Р. Бакминстеру Фуллеру. Молекулы фуллеренов представляют собой кластеры атомов углерода, которые образуют замкнутую поверхность в виде сферы или эллипсоида, составленную из шести- и пятиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода (рис. 1). Для существования такого замкнутого многогранника, построенного из  $n$  вершин, образующих только пяти- и шестиугольные грани, необходимым условием является наличие ровно 12 пятиугольных граней – пентагонов и  $[(n/2)-10]$  шестиугольных граней – гексагонов ( $n > 20$ ,  $n$  – число атомов углерода в фуллерене).

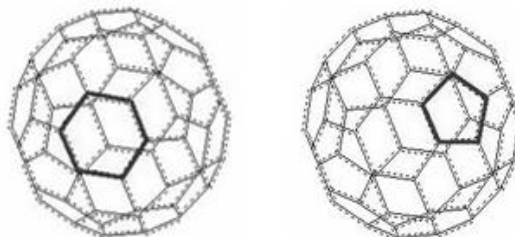


Рис. 1. Строение молекулы фуллерена C<sub>60</sub>

Самый симметричный и наиболее полно изученный представитель семейства фуллеренов – фуллерен C<sub>60</sub> (рис. 1), состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников и напоминающий футбольный мяч. Так как каждый атом углерода фуллерена C<sub>60</sub> принадлежит одновременно двум шести- и одному пятиугольнику, то все атомы в C<sub>60</sub> эквивалентны, что подтверждается спектром ядерного магнитного резонанса (ЯМР) изотопа <sup>13</sup>C – спектр ЯМР содержит всего одну линию. Однако не все связи С-С в фуллерене C<sub>60</sub> имеют одинаковую длину. Связь С-С в пятиугольнике короче связи С-С, которая является общей стороной для двух шестиугольников.

В фуллерене C<sub>60</sub> все пентагоны и гексагоны имеют плоское строение, т. е. в C<sub>60</sub> все внутренние торсионные углы С-С-С-С пяти- и шестиугольников равны нулю.

Так называемые высшие фуллерены, содержащие большее число атомов углерода (до 400), при синтезе образуются в значительно меньших количествах, чем C<sub>60</sub>, и часто имеют довольно сложный изомерный состав. Среди наиболее изученных высших фуллеренов можно выделить C<sub>n</sub>,  $n = 70, 74, 76, 78, 80, 82$  и 84.

Поскольку все молекулы фуллеренов имеют по 12 пентагонов, то они отличаются друг от друга только количеством шестиугольников – гексагонов. Следующим за  $C_{60}$  по распространенности является фуллерен  $C_{70}$ , который отличается от фуллерена  $C_{60}$  вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область  $C_{60}$ , в результате чего молекула  $C_{70}$  оказывается вытянутой и напоминает своей формой мяч для игры в регби (рис. 2).

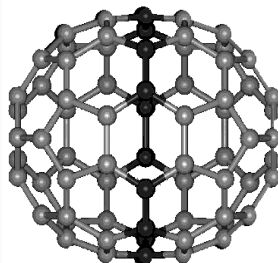


Рис. 2. Фуллерен  $C_{70}$   
(черным цветом выделен пояс атомов углерода,  
добавление которых и превращает  $C_{60}$  в  $C_{70}$ )

Таким образом, увеличение числа шестиугольников в ряду исследуемых кластеров приводит к изменению их геометрической формы.

В молекулах высших фуллеренов гексагоны могут иметь неплоское строение, при этом торсионные углы С-С-С-С в гексагоне могут быть разными и отличными от нуля. Однако пентагоны не зависимо от числа атомов углерода в фуллерене сохраняют строение правильного плоского пятиугольника. Максимальные значения торсионных углов С-С-С-С в гексагонах характеризуют кривизну его поверхности.

В кластере  $C_{80}$  максимальное значение угла С-С-С-С составляет  $2,9^{\circ}$ , а в молекуле  $C_{180}$  оно увеличивается до  $8,9^{\circ}$ . Относительно большие размеры фуллерена  $C_{240}$  приводят к появлению в его структуре наряду с неплоскими гексагонами (максимальное значение торсионного угла  $14,5^{\circ}$ ) неискаженных плоских гексагонов.

На практике наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита, то первоначально предполагалось, что формирование фуллеренов протекает следующим образом:

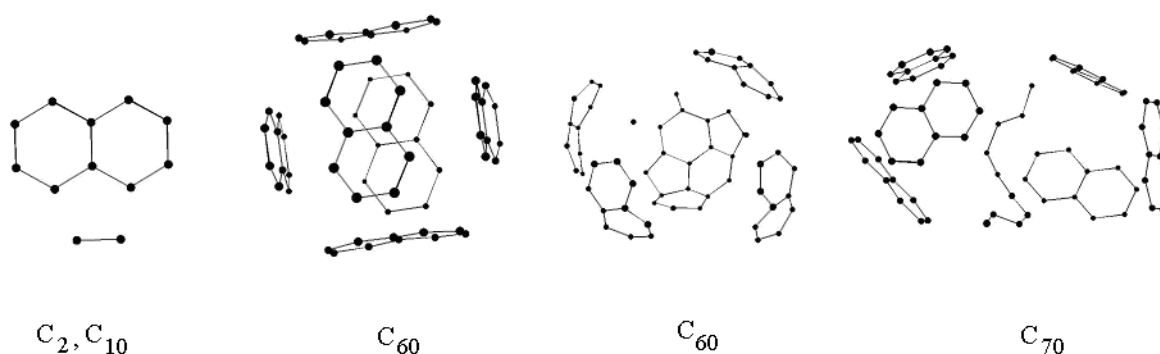
- 1) с поверхности испаряющегося графита выбрасываются фрагменты монослоев;
- 2) монослои сворачиваются в сферическую молекулу.

Однако эксперименты с использованием изотопов углерода показали: рост фуллеренов происходит из моноатомного пара в результате конденсации атомов углерода. Таким образом, были выделены следующие этапы формирования фуллеренов:

- полное перемешивание атомов в плазме;
- рост кластеров в виде линейных цепочек;
- замыкание цепочек в более стабильные кольцевые структуры, которое происходит, если число атомов углерода в цепи превышает 10.

Сначала в плазме из моноатомного пара синтезируются структуры  $C_2$  («двойки») и кольцевые структуры с размерами, начиная с 10 атомов углерода, причем наличие  $C_{10}$  («десяток») считается преимущественным.

На основании этих экспериментальных данных молекулы всех обнаруженных фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и др. можно представить состоящими из фрагментов  $C_2$  и  $C_{10}$  или только из  $C_{10}$ . Фрагменты  $C_{10}$  представляют собой сдвоенные шестиугольники, имеющие общую сторону (рис. 3). Следовательно, при рассмотрении способа построения фуллеренов учитывается, что на каком-то этапе, возможно, происходит синтез фуллеренов через структуры  $C_{10}$  и  $C_2$ , которые объединяются в «начальный» углеродный кластер – кластер-зародыш.



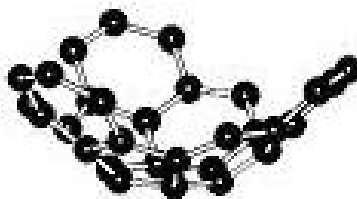
*Рис. 3.* Разобранные на составные части молекулы фуллеренов с выделением общего фрагмента  $C_2$  и  $C_{10}$

Оказалось, что все устойчивые формы фуллеренов могут быть построены из разного числа одинаковых фрагментов.

Рассмотрим один из возможных процессов образования молекулы  $C_{60}$  (рис. 4).



шестиугольников с общей стороной, с последующим добавлением недостающих связей С–С.



*Рис. 5* Половина молекулы фуллерена  $C_{60}$

Следует отметить, что представленные здесь схемы сборки, не единственные. Возможно образование начальных кластеров с другой симметрией и соответственно с другой вероятностью сборки в фуллерен.