

© Гусаров В. В. *, Таланов В. М. **, Федорова Н.В., Аммаева Ш. Г.

Возможные симметричные разновидности фуллеренов

* *Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Россия, 199155, Санкт-Петербург, Одоевского, 24, корп. 2*

** *Южно-Российский государственный технический университет, Россия, 346400, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132*

Введение. Фуллерены – аллотропные модификации углерода (наряду с алмазом, графитом, карбином и поликумуленом) [1, 2]. Простейший из фуллеренов имеет состав C_{60} , является молекулой-кластером состоящей из 60 идентичных углеродных атомов.

Исследование фуллерена C_{60} представляет значительный научный и практический интерес в связи с открытием его необычных физических свойств, прежде всего электрических. В различных формах он ведет себя как диэлектрик, проводник, полупроводник и сверхпроводник. В начале 1991 г. была открыта сверхпроводимость поликристаллического C_{60} , легированного атомами щелочных металлов. Так, например, для K_3C_{60} температура возникновения сверхпроводящего состояния $T_{кр} = 19$ К. Допирование фуллерена атомами металлов или изменение внешних параметров (температуры, давления и др.) может приводить к кардинальной перестройке структуры молекулы, к ее разрушению. Возможна также непрерывная трансформация молекулы, связанная со смещениями атомов. При этом происходит изменение симметрии исходной молекулы. В данной работе решена задача определения групп симметрии всех возможных симметрично неэквивалентных разновидностей молекулы фуллерена, которые могут возникнуть в результате ее непрерывных деформаций. Задача решалась на основе предложенного авторами метода анализа фундаментальных областей точечных групп симметрии [3–7].

Материалы доклада, сделанного на международной конференции Европейского керамического общества «Наноматериалы, наноструктуры и нанокомпозиты» (5–7 июля 2004 г., Санкт-Петербург).

Особенности симметрии молекулы фуллерена. Наглядно структуру простейшего фуллерена C_{60} можно представить как «футбольный мяч» (рис. 1). Диаметр молекулы C_{60} равен 0.72 нм. Структура фуллерена представляет собой многогранник, состоящий из 12 правильных пятиугольников и 20 шестиугольников, расположенных таким образом, чтобы пятиугольники не имели общих ребер. Каждая вершина многогранника, в которой располагается атом углерода, имеет степень 3, т.е. в ней сходятся три ребра. В каждой вершине соприкасаются одна пятиугольная и две шестиугольных грани. В молекуле фуллерена ребра многогранников бывают двух видов: ребра, связывающие соседние гексагоны – типа (6,6) и ребра между гексагоном и пентагоном – типа (6,5). Длина связи C–C, отвечающая ребру типа (6,6), равна 0.1386 нм, а длина связи C–C, отвечающая ребру типа (6,5), равна 0.1434 нм [1]. Каждый атом углерода имеет две связи (6,5) и одну связь (6,6).

Молекула фуллерена C_{60} имеет симметрию $m\bar{3}\bar{5}$, которая характеризуется: наличием центра симметрии; 15 поворотными осями симметрии второго порядка, проходящими через середины ребер типа (6,6); 10 инверсионными осями симметрии третьего порядка, проходящими через центры гексагонов; 6 инверсионными осями симметрии пятого порядка, проходящими через центры пентагонов; 15 плоскостями симметрии, расположенными таким образом, что через любые две оси симметрии проходит плоскость симметрии.

Группу симметрии $m\bar{3}\bar{5}$ можно получить из кубической группы $m\bar{3}$ (T_h) путем добавления к элементам симметрии этой группы инверсионных осей пятого порядка. Максимальная кратность точки в группе $m\bar{3}$ равна 24, в группе $m\bar{3}\bar{5}$ – 120. Отметим, что симметрия $m\bar{3}\bar{5}$ соответствует так называемому экстраординарному направлению в группе $m\bar{3}$ [3].

Таким образом, если рассматривать две наиболее распространенные модификации углерода – алмаз (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, кубическая

симметрия, атомы углерода занимают одну правильную систему точек) и графит (пространственная группа $P6_3/mmc$, симметрия гексагональная, атомы углерода занимают две правильные системы точек), то молекула фуллерена C_{60} по своей симметрии ближе к структуре алмаза. Интересно, что образование алмаза при комнатной температуре из поликристаллического фуллерена происходит при давлении меньшем ($\approx 2 \cdot 10^5$ атм), чем при превращении поликристаллического графита в фуллерен ($\approx (3-5) \cdot 10^6$ атм). Но структура фуллерена ближе к структуре графита: 7 шестичленных колец из фрагментов структуры графита [8, рис. 4, 5] могут сформировать часть замкнутого кластера углерода (половину молекулы C_{60}).

Фундаментальная область молекулы фуллерена. В работах [3–7] предложена классификация структурных состояний объектов любой природы на основе анализа фундаментальных областей соответствующих групп точечной симметрии. Под фундаментальной областью (ФО) точечной группы симметрии понимается совокупность точек, обладающих следующими свойствами: 1) ни одна из точек совокупности не может быть переведена в другую точку из этой же совокупности операциями симметрии группы; 2) любая точка пространства всегда эквивалентна какой-либо точке из фундаментальной области. ФО может быть выбрана как бесконечная пирамида с вершиной в точке пересечения всех элементов симметрии группы.

Существенно следующее свойство ФО групп симметрии: все неэквивалентные по кристаллическому классу точки содержатся в ФО, т.е. геометрические образы всех возможных симметрично неэквивалентных структурных разновидностей молекул содержатся в этой области.

Точечной группе симметрии $m\bar{3}5$ соответствует ФО в виде бесконечной замкнутой неправильной трехгранной пирамиды, ребрами которой являются одна ось второго порядка, одна ось третьего порядка и одна ось пятого порядка, ближайшие друг к другу (см. таблицу и рис. 1, структурные элементы 4, 3, 1).

Структурой фуллерена обусловлено наличие структурных элементов 2 и 5, экстраординарных структурных элементов A и B , а также дробление ФО на трехмерные структурные элементы (рис. 2). С реальными размерами фуллерена C_{60} связано деление бесконечной пирамиды на внутреннюю и внешнюю по отношению к объемному многограннику области.

Структура ФО группы $m\bar{3}\bar{5}$ представлена в таблице и отражена на рис. 1, 2. Используется декартова прямоугольная система координат с началом в центре многогранника, ось z направлена вдоль оси пятого порядка, ось y расположена в одной плоскости симметрии с осью z таким образом, что при движении от оси z к оси y мы пересекаем сначала связь (6,5), а затем связь (6,6); ось x дополняет систему до правой тройки векторов. Константы C_i , P , Q , используемые в таблице, могут быть рассчитаны с использованием параметра «золотого сечения» $\tau \approx 0.628$ и длин связей (6,6) и (6,5).

Центры пентагонов являются вершинами правильного пентагон-додекаэдра, центры гексагонов – вершинами правильного икосаэдра. Цифрами и буквами обозначены направления, начинающиеся в центре и проходящие через определенные точки на поверхности многогранника, в вершинах которого дислоцированы отдельные атомы углерода.

Поскольку группа $m\bar{3}\bar{5}$ относится к группам, порожденным отражениями, ФО этой группы замкнута и не имеет энантиоморфных структурных элементов. Согласно классификации [3–7], ФО не имеет также изосимметричных и антиизоструктурных структурных элементов, поскольку в ФО нет однотипных структурных элементов. Нами выделено 23 различных типа структурных элементов в ФО $m\bar{3}\bar{5}$, которым соответствуют 23 типа симметрично неэквивалентных разновидностей молекулы фуллерена. Число возможных различных структурных превращений между модификациями молекулы фуллерена, отвечающее этим типам, равно $56 + 23 = 79$. Данное число получается как число связей в графе смежности группы (рис. 3).

Поскольку для многогранника различаются направления движения внутрь многогранника и наружу, каждый из структурных элементов ФО, приведенных в таблице и на рис. 1–3, распадается на три элемента: 5^0 – на поверхности многогранника, 5^- – внутри многогранника, 5^+ – снаружи и т.д. (рис. 4). Размерности двух из вновь образованных элементов равны размерности соответствующего элемента группы $m\bar{3}5$, размерность третьего – на единицу меньше.

Заключение. Интересным результатом анализа является прогноз весьма необычных структурных состояний молекул типа фуллерена с точечной симметрией, превышающей симметрию молекулы фуллерена. Этот результат проистекает из наличия в фундаментальной области экстраординарных направлений A и B , возникающих аналогично экстраординарному направлению в группе $m\bar{3}$ [3] и проходящих через них плоскостей экстраординарных направлений 1- A и 3- B , которые являются биссектрисами плоских углов при ребрах 1 и 3 соответственно (рис. 1). На экстраординарных направлениях симметрия повышается до некристаллографических групп, которые мы обозначили $m\bar{3}'10'$ и $m\bar{6}5$ соответственно. Инверсионные оси пятого порядка становятся поворотными осями десятого порядка или инверсионные оси третьего порядка становятся поворотными осями шестого порядка, появляются дополнительные плоскости симметрии. Символом '10' обозначена ось десятого порядка.

Отметим также иррациональность расположения ребер фундаментальной области относительно друг друга. При любом выборе координатного репера существуют иррациональные экстраординарные модификации структуры молекулы фуллерена. Это также весьма неожиданный и интересный результат.

Список литературы

1. Соколов В. И. Проблема фуллеренов: химический аспект // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 1. С. 10–19.
2. Керл Р. Ф., Смолли Р. Э. Фуллерены // В мире науки. 1991. № 12. С. 14–24.
3. Пащенко Н. В., Таланов В. М. Классификация и свойства структурных состояний кристаллов. 1. Кристаллографические условия возникновения экстраординарных и иррациональных структурных состояний // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 973–981.
4. Пащенко Н. В., Таланов В. М. Классификация и свойства структурных состояний кристаллов. 2. Кристаллографические условия возникновения изосимметричных, энантиоморфных и антиизоструктурных состояний // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 982–988.
5. Таланов В. М., Федорова Н. В. Применение кристаллогеометрической теории структурных состояний вещества к описанию структурных превращений в группе 32 // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 3. С. 389–393.
6. Таланов В. М., Федорова Н. В. Классификация и свойства структурных состояний кристаллов. 3. Графы смежности // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 3. С. 394–398.
7. Таланов В. М., Федорова Н. В. Структура фундаментальных областей точечных групп симметрии. Новочерк. гос. техн. ун-т. Новочеркасск. 1997. 158 с. Рукопись деп. в ВИНТИ. Деп. 559-В97-деп.
8. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены // УФН. 1993. Т. 16. № 2. С. 33–60.

Структурные состояния фуллерена C₆₀

N	S	D	Декартовы координаты	SORB	OS	KS
1	1	1	(0,0,η) η>0	$m\bar{3}\bar{5}$	5 <i>m</i>	12
2	2	1	(0,η ₂ ,η ₃) η ₂ >0, η ₃ >0, η ₂ /η ₃ =C ₁ /1	$m\bar{3}\bar{5}$	<i>m</i>	60
3	3	1	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₂ >0, η ₃ >0, η ₂ /η ₃ =C ₂ /1	$m\bar{3}\bar{5}$	3 <i>m</i>	20
4	4	1	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, η ₁ /η ₂ /η ₃ =C ₃ /C ₁ /C ₄	$m\bar{3}\bar{5}$	<i>m</i>	30
5	5	1	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, η ₁ /η ₂ /η ₃ =C ₃ /C ₁ /1	$m\bar{3}\bar{5}$	<i>m</i>	60
6	A	1	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, η ₁ /η ₂ /η ₃ =C ₅ /C ₁ /1	$m\bar{3}'10'$	1	120
7	B	1	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, η ₁ /η ₂ /η ₃ =C ₅ /C ₁ /1	$m\bar{6}\bar{5}$	1	120
8	1-2	2	(0,η ₂ ,η ₃) η ₂ >0, η ₃ >0, 0<η ₂ /η ₃ <C ₁	$m\bar{3}\bar{5}$	<i>m</i>	60
9	1-5	2	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, η ₁ /η ₂ /η ₃ =C ₃ /C ₁ /P, 1<P<∞	$m\bar{3}\bar{5}$	<i>m</i>	60
10	1-A	2	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₃ >0, 0<η ₂ /η ₃ <C ₁ , η ₁ =C ₇ η ₂ +C ₈ η ₃	$m\bar{3}\bar{5}$	1	120
11	2-3	2	(0,η ₂ ,η ₃) η ₂ >0, η ₃ >0, C ₁ <η ₂ /η ₃ <C ₂	$m\bar{3}\bar{5}$	<i>m</i>	60
12	2-A	2	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, η ₁ /η ₂ /η ₃ =P/C ₁ /1, 1<P<C ₉	$m\bar{3}\bar{5}$	1	120
13	3-4	2	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, C ₁₀ <η ₂ /η ₃ <C ₂ , η ₁ =C ₁₁ η ₂ +C ₁₂ η ₃	$m\bar{3}\bar{5}$	<i>m</i>	60
14	3-5	2	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, C ₁ <η ₂ /η ₃ <C ₂ , η ₁ =C ₁₃ η ₂ +C ₁₄ η ₃	$m\bar{3}\bar{5}$	1	120
15	3-B	2	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, C ₁ <η ₂ /η ₃ <C ₂ , η ₁ =C ₁₅ η ₂ +C ₁₆ η ₃	$m\bar{3}\bar{5}$	1	120
16	4-5	2	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, η ₁ /η ₂ /η ₃ =C ₃ /C ₁ /P, C ₄ <P<1	$m\bar{3}\bar{5}$	<i>m</i>	60
17	A-B	2	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, η ₁ /η ₂ /η ₃ =P/C ₁ /1, C ₉ <P<C ₁₇	$m\bar{3}\bar{5}$	1	120
18	B-5	2	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, η ₁ /η ₂ /η ₃ =P/C ₁ /1, C ₁₇ <P<C ₃	$m\bar{3}\bar{5}$ $m\bar{3}\bar{5}$ $m\bar{3}\bar{5}$ $m\bar{3}\bar{5}$	1	120
19	1-2-A	3	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, η ₁ /η ₂ /η ₃ =P/Q/1, 0<Q<C ₁ , 0<P<C ₇ Q/C ₈	$m\bar{3}\bar{5}$	1	120
20	1-A-5	3	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, η ₁ /η ₂ /η ₃ =P/Q/1, 0<Q<C ₁ , C ₇ Q/C ₈ <P<C ₃ Q/C ₁	$m\bar{3}\bar{5}$	1	120
21	2-3-B	3	(η ₁ ,η ₂ ,η ₃) η ₁ >0, η ₂ >0, η ₃ >0, η ₁ /η ₂ /η ₃ =P/Q/1, C ₁ <Q<C ₂ , 0<P<C ₆ (C ₂ -Q)/(C ₁ (C ₂ -C ₁))	$m\bar{3}\bar{5}$	1	120

22	3-4-5	3	$(\eta_1, \eta_2, \eta_3) \quad \eta_1 > 0, \eta_2 > 0, \eta_3 > 0, C_1 < \eta_2/\eta_3 < C_2;$ при $C_1 < \eta_2/\eta_3 < C_{18}, C_{19} < \eta_1 < C_{20}$, где $C_{19} = C_{13}\eta_2 + C_{14}\eta_3, C_{20} = C_{21}\eta_2 + C_{22}\eta_3;$ при $C_{18} < \eta_2/\eta_3 < C_2, C_{19} < \eta_1 < C_{23}$, где $C_{23} = C_{11}\eta_2 + C_{12}\eta_3$	$m\bar{3}5$	1	120
23	3-B-5	3	$(\eta_1, \eta_2, \eta_3) \quad \eta_1 > 0, \eta_2 > 0, \eta_3 > 0, \eta_1/\eta_2/\eta_3 = P/Q/1, C_1 < Q < C_2,$ $C_{24} < P < C_{25}$, где $C_{24} = C_6(C_2 - Q)/(C_1(C_2 - C_1)),$ $C_{25} = C_3(C_2 - Q)/(C_1(C_2 - C_1))$	$m\bar{3}5$	1	120

Примечание. N – номер структурного элемента ФО, S – структурный элемент ФО, D – размерность структурного элемента ФО, SORB – точечная группа симметрии орбиты структурного состояния, OS – точечная группа собственной симметрии структурного состояния, KS – коэффициент симметрии.

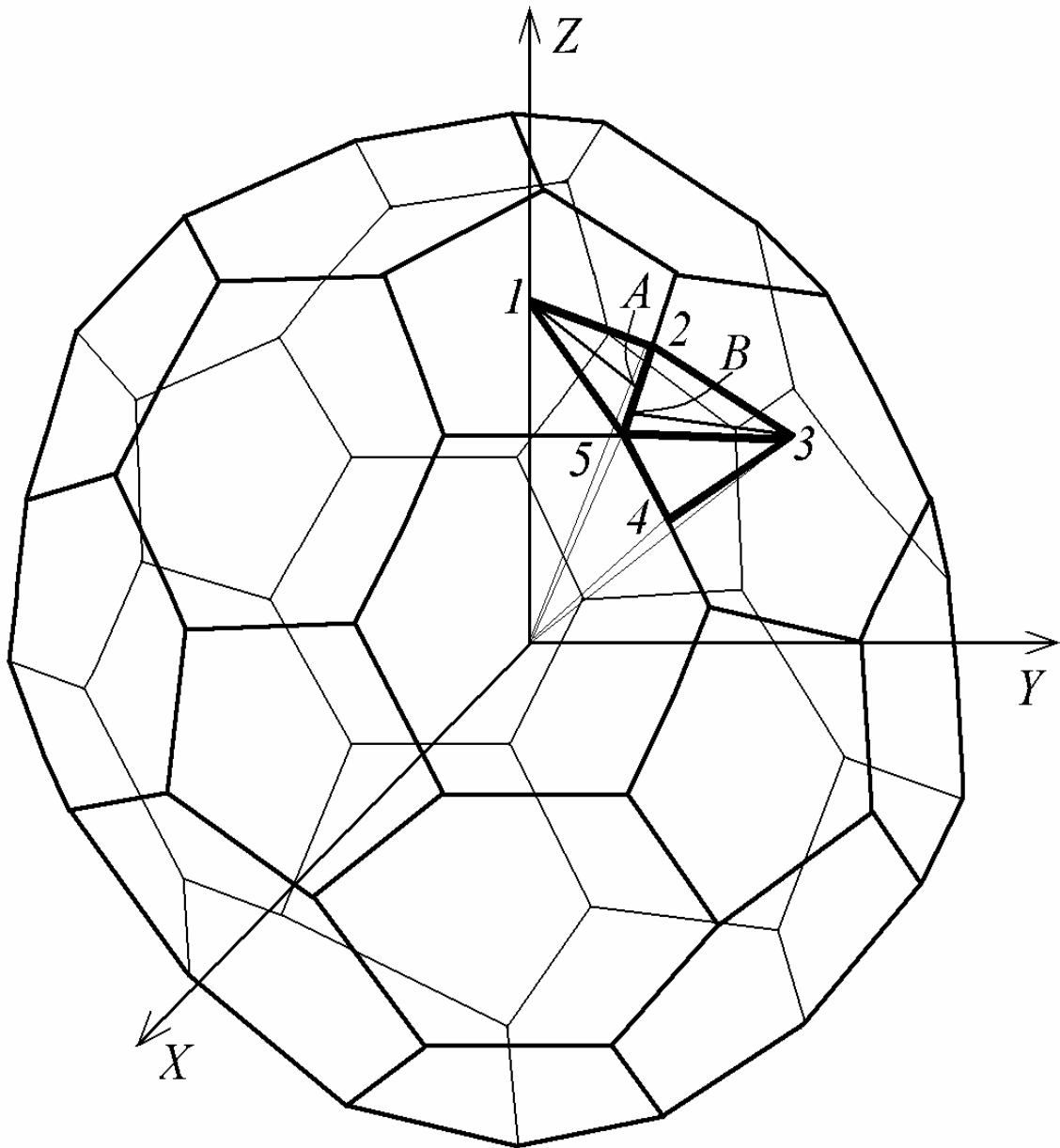


Рис. 1. Фундаментальная область молекулы фуллерена.

Здесь и на рис. 2, 3: A , B – экстраординарные структурные элементы,
 $1-5$ – структурные элементы.

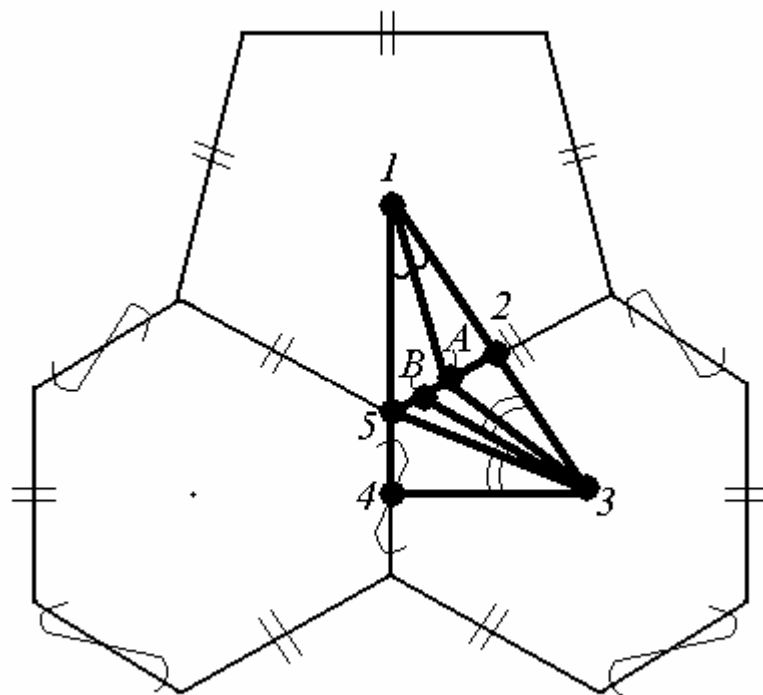


Рис. 2. Соотношение структурных элементов фундаментальной области молекулы фуллерена.

Обозначения см. рис. 1.

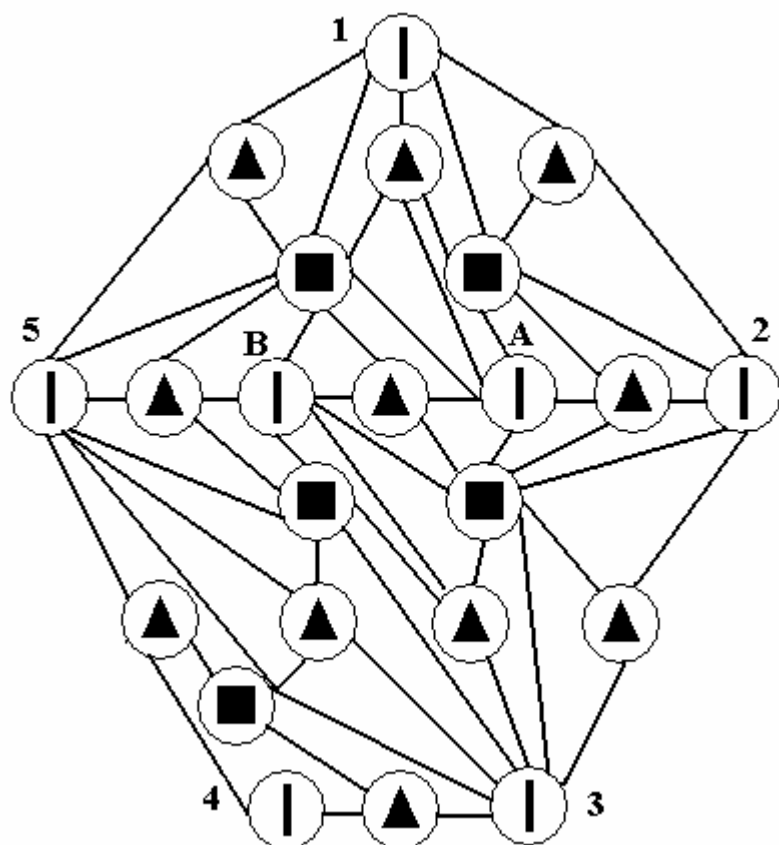


Рис. 3. Граф смежности структурных элементов фундаментальной области молекулы фуллерена.

Обозначения см. рис. 1; значками в кружках отмечены атомы с различной симметрией.

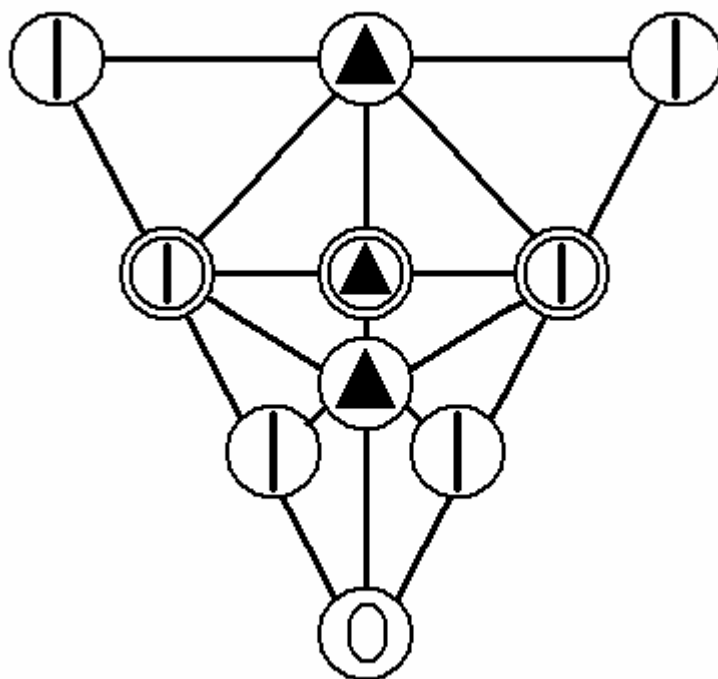


Рис. 4. Деление структурных элементов фундаментальной области с учетом реальных размеров молекулы фуллерена.

Значками в кружках отмечены атомы с различной симметрией. Двойной кружок – атомы лежат ниже плоскости рисунка.