

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ: ТОПОЛОГИЯ, ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА

А.В. Михайленко¹, С.Ю. Смык², Ю.А. Куницкий¹

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64, Киев, 01033, Украина

²Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины
ул. Героев Оборона, 15, Киев, 03041, Украина

Рассмотрены особенности строения, методов построения, кодирования углеродных наносоединений, механизмов образования и физико-химических свойств фуллеренов, нанотрубок и наноклея. Представлены правила конструирования углеродных наносоединений, методы их кодирования как сложных макромолекулярных систем. Описаны механизмы синтеза углеродных наносоединений и подтверждающие их экспериментальные факты, рассмотрены их основные физико-химические свойства.

Введение

Фуллерены представляют собой класс новых аллотропных модификаций углерода. В отличие от других известных аллотропов (алмаза, графита и карбина) они являются молекулярными модификациями. Существование углеродных кластеров впервые обнаружено [1] в 1985 г., а в последующие годы некоторые из них были выделены [2–7], и список этот постоянно пополняется.

Следует отметить, что впервые полые замкнутые графитовые молекулы упоминались еще в 1966 г. [8], т.е. за 19 лет до их открытия. Впоследствии возможность существования сферических углеродных структур – карбододекаэдра C_{20} и карбо-*S*-икосаэдра C_{60} – была предсказана на основании квантовохимических расчетов [9–11].

Несмотря на то, что со времени открытия фуллеренов прошло уже почти два десятилетия, вызванный ими бум не ослабевает. Интерес вызывает буквально все, что связано с этими удивительными молекулами: их необычная топология, уникальные свойства и обусловленные ими возможности применения, существование в природе. Создан специальный журнал «Fullerene Science and Technology» («Fullerene Nanotubes and Carbon Nanostructures»). Библиография углеродных кластеров содержит десятки тысяч источников: монографий, патентов, научных и популярных статей. Поиск в сети Internet дает сотни ссылок на различные сайты.

Изучение фуллеренов связано с различными областями исследований. Эти углеродные структуры из химии давно проникли в физику, астрофизику, биологию, геологию, медицину, материаловедение, математику, порождая новые научные направления на стыке нескольких наук.

Интересным представляется факт обнаружения фуллеренов в природе, например, в коптящем пламени и в минералах, в частности шунгитах [12], представляющих собой видоизмененный уголь, и фульгуритах [13] – стеклообразных породах, образующихся при ударе молнии. Фуллерены также были найдены в битумах Богемского горного массива [14].

Известны сообщения о том, что C_{60} существовал на Земле с конца мезозойской эры – в залежах черной сажи, возникшей в результате какой-то глобальной катастрофы, уничтожившей динозавров 65 миллионов лет назад [15]. Для объяснения

этого явления выдвинуто несколько гипотез. Согласно одной из них, фуллерены могли образоваться в условиях очень высоких температур.

Другая гипотеза выстраивается на сообщениях исследователей, неоднократно наблюдавших, начиная с 1994 г., признаки, характерные для C_{60}^+ и C_{70}^+ , в метеоритах [16–18]. В начале 1996 г. был обнаружен C_{60} , содержащий He, в воронке глубиной 2000 м, образовавшейся в результате удара метеорита (Садбери, Онтарио, Канада) 1,85 млрд. лет назад. Соотношения He-3 и He-4 в исследованных образцах соответствовали соотношениям, полученным для метеоритов и частиц космической пыли, что подтверждает предположение о внеземном происхождении этих органических молекул. В подтверждение этой гипотезы фуллерены были идентифицированы в метеоритах Мэчиссона и Альенде [19]. Кроме того, наряду с C_{60} и C_{70} были обнаружены также значительные количества высших фуллеренов от C_{100} до C_{400} .

Высказывается предположение [19], что полые замкнутые кластеры, способные инкапсулировать газы, вполне могли доставить из космоса углерод, который является важным элементом жизни, а также летучие вещества, способствовавшие формированию планетарной атмосферы. Эта гипотеза указывает на то, что фуллерены могли быть важным фактором в ранней истории Земли и, возможно, даже сыграли определенную роль в происхождении жизни.

Фуллерены найдены также в живой природе [20]. Так, радиолярии, или лучевики, – подкласс одноклеточных животных класса саркодовых – имеют скелеты различной геометрической, в том числе и фуллереновой, формы (рис. 1).

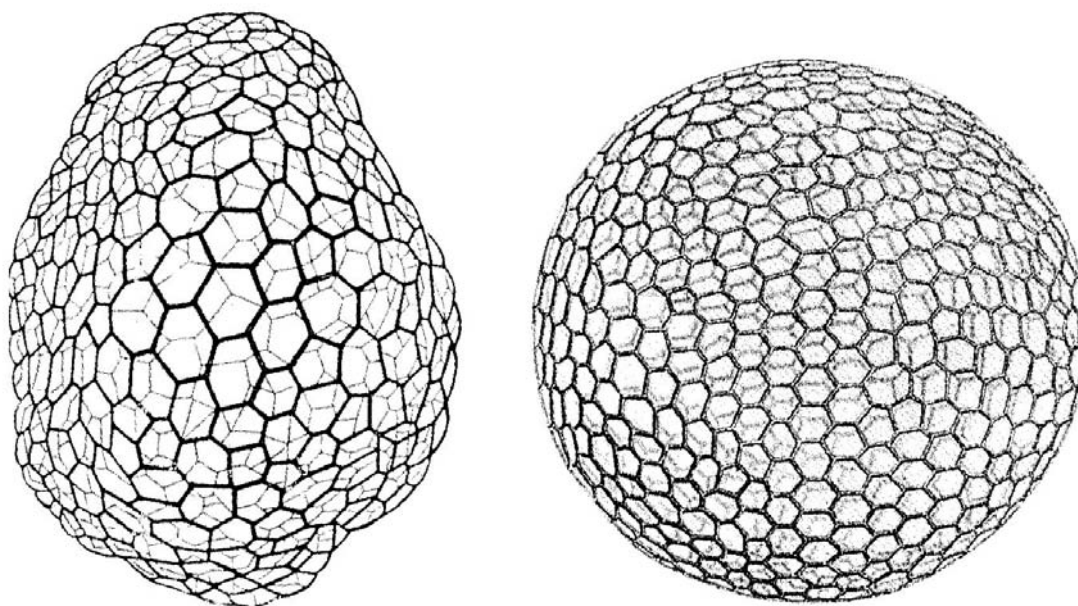


Рис. 1. «Живые» фуллерены: радиолярии – простейшие, имеющие кремниевый скелет [20].

Цитоскелет нейронов [20] состоит из протеинообразных молекул со структурой различного типа, в том числе и микротрубок. Микротрубки состоят из полых цилиндрических трубок, организованных в большие трубчатые волокна, состоящие из 9 дублетов, триплетов или частичных триплетов микротрубок (рис. 2), и играют важную роль в организации нервной системы [20].

Возможность существования трубчатого углерода теоретически предсказал профессор Киевского национального университета имени Тараса Шевченко М.Ю. Корнилов в работе [21].

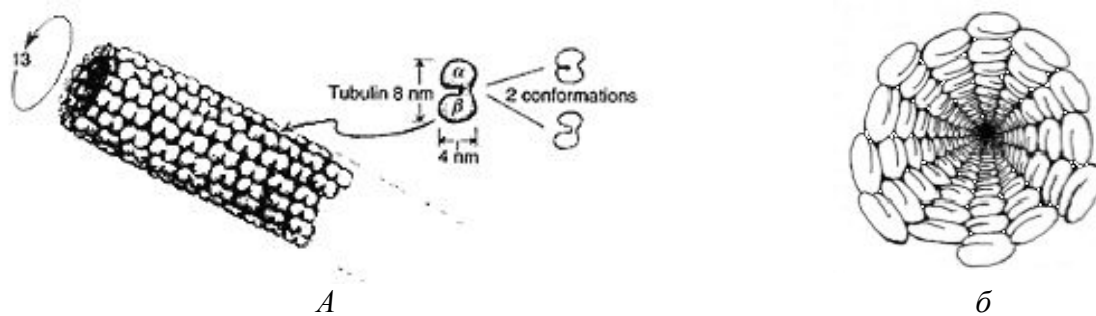


Рис. 2. Микротрубка, состоящая из 13 столбиков тубулиновых димеров (а), и вид вдоль микротрубки [20] (б).

На рис. 3 изображена молекула клатрина [20]. Клатрины – вещества, находящиеся в пресинаптических окончаниях аксонов и связанные с микротрубками. Эти молекулы состоят из протеиновых тримеров, известных как клатриновые трискелионы, и играют важную роль при высвобождении нейротрансмиттерных химических веществ.

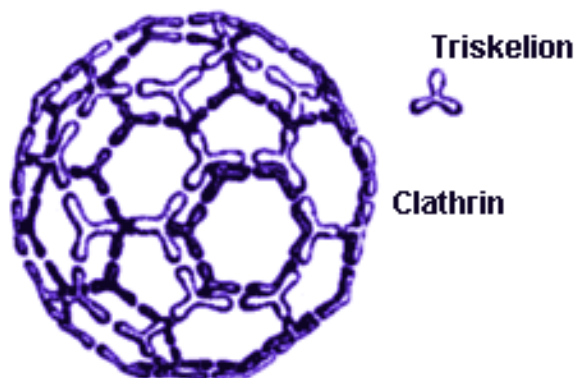


Рис. 3. Молекула клатрина, аналогичная C_{60} , но состоящая из трискелионовых протеинов [20].

Несколько клатриновых трискелионов, составленных вместе, образуют конфигурации, которые по организации подобны фуллеренам. Клатрины, однако, гораздо больше фуллеренов, поскольку целый клатриновый трискелион – структура, включающая несколько аминокислот – занимает место одного углеродного атома фуллерена. Отдельные клатрины преимущественно имеют структуру усеченного икосаэдра – полиэдра, соответствующего бакиболу (фуллерену C_{60}).

Интенсивное изучение свойств НТ привело к открытию еще одного типа структур – так называемых углеродных нанокольцев (НК). Впервые углеродные нанокольца синтезированы в 1999 г. Ф. Авоурисом и сотр. [22]. Целенаправленный синтез НК осуществили путем обработки ультразвуком коллоидного раствора НТ.

Цель настоящей работы – обобщение методов конструирования фуллеренов, углеродных нанотрубок и нанокольцев. Эти методы разработаны лишь для сферических структур, а для НТ существует всего один. Что касается НК, то для них вообще не существует способов моделирования, а тем более обобщения и взаимосвязи с НТ, хотя структурные особенности их во многом сходны. Отсутствует аналитический подход к описанию механизмов формирования фуллеренов и НТ, способов кодирования НТ и НК с дифференциацией на правую и левую направленность хиральности. Не изучена взаимосвязь физических и химических свойств кластерных структур.

Топология фуллеренов

Полиэдрические кластеры с большим количеством вершин сложно представить наглядно в виде пространственной фигуры. Для удобства восприятия пространственного строения фуллеренов используются диаграммы Шлегеля – плоские графы [23], соответствующие геометрическим фигурам, расположенным на сферической (фуллерены) или цилиндрической (нанотрубки) поверхностях. Определение фуллерена как замкнутого полиэдрического кластера C_n может охватывать множество различных изомеров для каждого n , что обуславливает потребность в развитии теории фуллеренов. Разработка такой теории должна включать: 1) классификацию фуллереновых структур; 2) решение термовременной проблемы стабильности фуллеренов (выведение правил, выполнение которых необходимо для стабилизации полиэдрических структур); 3) перечисление возможных изомеров.

Способы конструирования фуллеренов. Метод триангуляции обсуждался в работах [23–27]. Кластеры икосаэдральной симметрии удобно генерировать с применением триангуляции сферы, описанной вокруг икосаэдра. Впервые эту процедуру применил Коксетер [28] с целью дизайна больших сферических дельтаэдров (дельтаэдр – это полиэдр, все грани которого являются треугольниками) икосаэдральной симметрии. Эта процедура выполняется в два этапа, которые можно суммировать следующим образом. На первом этапе проводят триангуляцию каждой грани правильного икосаэдра, разбивая ее на малые равносторонние треугольники. Эта процедура ведет к триангуляции сферы. Далее, соединяя центры смежных граней, переходят от дельтаэдра к двойственному полиэдру*. В результате получают (5,6)-полиэдр икосаэдральной симметрии. Ключевая стадия в этой процедуре – нахождение подходящего образца для триангуляции каждой грани исходного икосаэдра.

Липфрэг-метод был предложен Фаулером [8, 23]. При этом исходят, например, из (5,6)-полиэдра с относительно небольшим количеством вершин. В центр каждой грани такого полиэдра помещают новую вершину и соединяют ее ребрами с ближайшими к ней вершинами. На следующем этапе переходят к двойственному полиэдру. В результате получают полиэдр с числом вершин, которое в три раза превышает их количество в исходном полиэдре. Липфрэгирование сохраняет симметрию фуллеренового полиэдра.

Для генерирования фуллеренов [22, 27] использовали также метод учетверения. При этом исходят из (5,6)-полиэдра, из которого получают реберный двойственный полиэдр (полиэдр с центрами ребер на вершинах и вершинами в центрах ребер). Поскольку исходный кластер – трехсвязный, каждое из его ребер соприкасается с четырьмя другими и, следовательно, производный полиэдр является четырехсвязным с тем же числом пяти- и шестиугольников. Затем действуют аналогично операции липфрэгирования: в центр каждой пяти- и шестиугольной грани помещают новую вершину и, соединяя ее ребрами с ближайшими к ней вершинами, получают дельтаэдр. Из него на последнем этапе получают граневой двойственный полиэдр, который представляет собой (5,6)-кластер с той же симметрией P и числом вершин, вчетверо большим, чем в исходном полиэдре. Возможна также операция удвоения $n \rightarrow 2n$, однако она является менее общей, чем две вышеупомянутые [27]. Эта операция сохраняет симметрию исходного полиэдра лишь в некоторых случаях. Для полного

*Вершины полиэдра соответствуют граням его двойственного полиэдра и наоборот. Ребра двух полиэдров точно соответствуют друг другу, т.е. ребро полиэдра является общим для двух его граней и, таким образом, для двух вершин его двойственного полиэдра.

сохранения симметрии разрешены только превращения $n \rightarrow 3n$ и $n \rightarrow p^2n$. Первое соответствует операции липфродирования, второе – p -делению граней дельтаэдра.

Метод лепестков предназначен для моделирования структур, имеющих ось симметрии достаточно высокого порядка (5-, 6-, 7-го). В его основе лежит построение повторяемого фрагмента, состоящего из нескольких конденсированных циклов. Далее фрагменты (лепестки) склеиваются с образованием новых граней. Метод лепестков использовали также в дизайне хиральных и полярных карбополиэдров [23, 25, 29, 30].

Шмальц и др. [25] разработали алгоритм поиска базисных фрагментов для генерирования фуллеренов с симметрией 5-го и 6-го порядков и числом вершин $n < 88$. Также была предпринята попытка аналогичного поиска для фуллеренов с тетраэдрической симметрией T_d и T_h и числом вершин $n < 88$. Некоторые из полученных кластеров с их структурными характеристиками описаны в работе [25].

Метод спирали [23] основан на изображении структуры полиэдра в виде плоского графа, вершины которого расположены на концентрических кругах. В таком случае структура полиэдра может быть закодирована в виде последовательности чисел, равных размерам циклов, расположенных на маршруте, который начинается с центрального цикла и далее проходит по спирали последовательно через грани соседних слоев [31]. В последнее время с целью генерирования изомеров фуллеренов с определенным числом атомов широко используется превращение Стоуна-Уэлса или пирациленовое превращение [32–37]. Для того, чтобы выполнить превращение Стоуна-Уэлса, первоначально необходимо найти место на поверхности фуллеренового полиэдра, где два шестиугольника и два пятиугольника соприкасаются, образуя пирациленовый/пираценовый фрагмент (рис. 4).

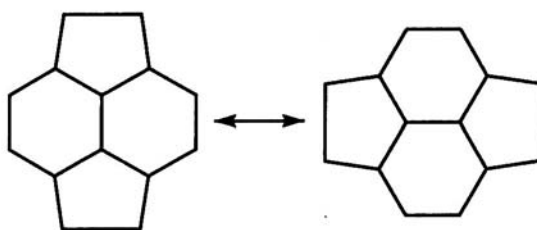


Рис. 4. Фрагмент поверхности фуллерена, участвующий в превращении Стоуна-Уэлса между общими изомерами фуллеренов [32–37].

Если такой фрагмент существует, центральная связь (связь Стоуна-Уэлса) может быть повернута, причем разрываются две соседние связи и образуются две новые. Пяти- и шестиугольники меняются местами, образуя «повернутый» фрагмент в пределах того же периметра из 12 атомов и 12 связей. Продуктом является изомер исходного фуллерена [33]. Наряду с превращением Стоуна-Уэлса используются также его многочисленные модификации: полиэдрические превращения Стоуна-Уэлса [32, 38, 39], обобщенные превращения Стоуна-Уэлса [40–42], расширенные операции изомеризации [43–45]. На основе этих превращений сконструировано множество карт изомеризации, демонстрирующих переходы между различными изомерами фуллеренов. Например, Плестеняк и др. [38] разработали алгоритм для генерирования фуллеренов, использующий полиэдрические превращения Стоуна-Уэлса и случайный поиск локальных минимумов адекватно выбранной функции энергии.

С математической точки зрения фуллерен является планарным трехвалентным графом, грани которого – пяти- и шестиугольники. Для него выполняются условия:

$$r = 12 + h, \quad (1)$$

$$n = 20 + 2h, \quad (2)$$

$$m = 30 + 3h, \quad (3)$$

где r , n и m – количество граней, ребер и вершин соответственно.

Для того, чтобы генерировать фуллерен с n вершинами, m ребрами и r гранями, следует исходить из планарного полиэдрического графа с такими параметрами. На каждом этапе процесса необходимо выбирать ребро e , над которым выполняется полиэдрическое превращение Стоуна-Уэлса. Многократным выполнением подходящих полиэдрических превращений Стоуна-Уэлса получают требуемый фуллерен.

Для выбора «лучшего» ребра в описанном выше методе используют функцию энергии. Ребро e является «лучшим», если для любого другого ребра e' выполняется неравенство $\Delta_e E(P) \leq \Delta_{e'} E(P)$, где $\Delta_e E(P)$ – разность энергий исходного полиэдра и полиэдра, полученного в результате полиэдрического превращения Стоуна-Уэлса. Правило отбора следующее: может быть выбрано любое «лучшее» ребро e , если $\Delta_e E(P) < 0$, в противном случае среди первых ν ребер с наименьшей величиной $\Delta_e E(P)$ ребро выбирается с равной вероятностью. Здесь ν – экспериментально найденная константа. Для малых фуллеренов $\nu=3$, для больших фуллеренов ($n \geq 80$) $\nu=5$. Если необходимо генерировать фуллерены с определенными параметрами p и q , выбирается следующая функция:

$$E(P) = \sum_{i=1}^{12+h} \left| f_i - \overline{f_i} \right| - \frac{24h}{12+h} + \left| p - \overline{p} \right| + \left| q - \overline{q} \right|, \quad (4)$$

где f_i – размер i -й грани ($1 \leq i \leq 12+h$) полиэдра P , $\overline{f_i}$ – средний размер грани полиэдра ($5 \leq \overline{f_i} \leq 6$; $\overline{f_i} = 5$ для C_{20} , $\overline{f_i} = 6$ в случае бесконечной графитовой решетки), p и q – характеристики текущего полиэдра P , \overline{p} и \overline{q} – целевые величины.

Функция энергии $E(P)$ используется для генерирования фуллеренов с изолированными пятиугольниками. Эта функция может быть обобщена с целью генерирования произвольных трехвалентных полиэдров. Если целевой полиэдр должен содержать грани произвольного размера s (не обязательно пятиугольники), в уравнение функции энергии $E(P)$ вводятся дополнительные параметры p_s и q_s для этих граней:

$$E(P) = \sum_{i=3}^{\infty} \left| r_i - \overline{r_i} \right| + \left| p_s - \overline{p_s} \right| + \left| q_s - \overline{q_s} \right|, \quad (5)$$

где $\overline{r_i}$ и r_i – целевое и текущее количество граней размера i , соответственно.

Характерно, что превращение Стоуна-Уэлса и его модификации позволяют осуществлять переходы только между изомерами фуллеренов с определенным числом атомов. Гипотетический механизм [46] конверсии между фуллеренами предполагает одновременную вставку более двух углеродных атомов (рис. 5).

Как следует из рис. 5, в результате такого расширения образуется фуллерен со смежными пятиугольниками. Для получения фуллерена с изолированными пятиугольниками, необходима дальнейшая перегруппировка (например, Стоуна-Уэлса). Хотя авторы высказывают сомнение в реальности такого процесса вследствие высокого энергетического барьера, однако он может представлять интерес для генерирования фуллеренов с большим или меньшим числом атомов, чем в исходной структуре.

П.В. Фаулер и Д.Е. Манолопулос [32] рассмотрели все аспекты симметрии для вставки/вытеснения фрагмента C_2 . С данным шестиугольником могут граничить от 0

до 6 пятиугольников, причем образуемый ими фрагмент имеет одну из следующих групп симметрии: C_{6v} , C_6 , C_{3v} , C_3 , C_{2v} , C_2 , C_s , C_1 .

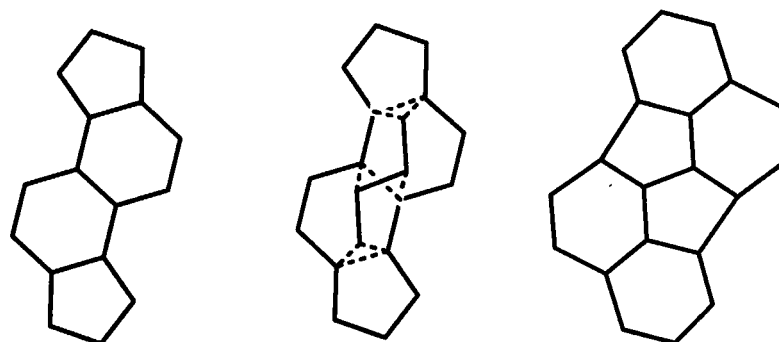


Рис. 5. Гипотетические механизмы одновременной вставки в фуллереновый кластер [46] более двух атомов.

Если с шестиугольником граничит менее двух пятиугольников, вставка фрагмента C_2 по описываемому механизму невозможна. В случае двух-трех соседних пятиугольников, включающих пара-пару, вставка C_2 происходит только одним способом; в случае четырех соседних пятиугольников возможны два способа вставки; пять и шесть соседних пятиугольников позволяют вставить C_2 двумя или тремя способами, соответственно.

В работе [47] предложена схема конструирования диаграмм Шлегеля фуллеренов C_{50+10n} и C_{60+12n} (n – целое число) с симметрией 5-го и 6-го порядка, соответственно. Схема включает следующие этапы.

1. Для конструирования фуллеренов C_{50+10n} (тип I) начинают с планарного графа C_{20} , полученного окружением пятиугольника пятью шестиугольниками. Для получения фуллеренов формулы C_{60+12n} (тип II) исходят из планарного графа C_{24} , полученного окружением шестиугольника 6-ю шестиугольниками.

2. Каждый участок *V*-типа закрывают одним горизонтальным ребром (рис. 6) и таким образом получают граф C_{30} для типа I и C_{36} для типа II.

3. Каждый участок *B*-типа закрывают одним горизонтальным ребром.

4. Вновь образовавшийся участок *B*-типа закрывают одним горизонтальным ребром с тем, чтобы получить C_{50} для типа I и C_{60} для типа II, избегая при этом смежных пятиугольников и поддерживая симметрию 5-го и 6-го порядка, соответственно. Процедуру закрывания каждого нового участка *B*-типа одним горизонтальным ребром можно повторять n раз, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Это приводит к увеличению числа шестиугольников, разделяющих 12 пятиугольников.

5. Новый участок *B*-типа закрывают поперечным ребром и соединяют висячие вершины. В результате получают диаграмму Шлегеля фуллерена C_{50+10n} или C_{60+12n} с симметрией 5-го или 6-го порядка, соответственно.

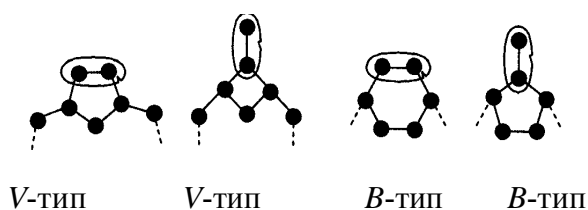


Рис. 6. Поперечное и горизонтальное расположение ребер [47].

Существующие методы конструирования фуллеренов позволяют смоделировать любой, теоретически возможный, фуллерен с произвольным количеством атомов углерода с заданной симметрией.

Способы перечисления изомеров производных фуллеренов. Способы перечисления изомеров производных фуллеренов, которые могут образоваться вследствие присоединения к исходному скелету или замещения в нем, являются математической проблемой, имеющей немало практических применений в химии. В этой проблеме можно выделить три направления: 1) перечисление общего количества изомеров; 2) перечисление количества хиральных изомеров; 3) распределение изомеров по группам симметрии.

Различают три типа изомеров замещения – изомеры *вершинного*, *реберного* и *граневого* замещения. Химический смысл имеют только два первых типа.

Вершинное замещение имеет место в таких случаях:

1) присоединение к исходному молекулярному скелету;
2) замещение углеродных атомов скелета гетероатомами (например, $C_{79}Si$ или $C_{78}N_2^{2+}$);

3) замещение атомов водорода в полностью гидрированных фуллеренах другими атомами или группами (например, $C_{60}H_{58}Cl_2$);

4) образование производных фуллеренов, содержащих *экзо*- и *эндо*-заместители.

Реберное замещение фуллеренов имеет место в случае, когда на ребре образуется, например, кислородный или метиленовый мостик, либо в гипотетических расширенных клетках, где ребро C-C превращается в C-C≡C-C, и т.п. Реакции присоединения фуллеренов, например, восстановление путем гидрогенизации, также может рассматриваться как реберное замещение, поскольку в ходе реакции двойные связи превращаются в простые.

Многие исследователи [48–52] пытались решить проблему перечисления изомеров производных углеродных кластеров в рамках разных систем различными методами. Так, Дж. Брокас [48] выполнил систематическое перечисление производных додекаэдрана, основанное на двойных сомножествах и скелетных группах. В. Хессельбарт [49] предложил альтернативный метод, использующий таблицы меток. Этот метод позволяет перечислять производные относительно их молекулярных формул, а также групп симметрии и может быть применен для перечисления изомеров додекаэдрана. С. Мид [50] сравнил оба приведенных метода, используя общие проблемы.

С. Фуджита [51, 52] сообщил о систематическом перечислении химических структур, производных додекаэдрана и футбола (I_h), в терминах единичных цикловых индексов разложения (USCI). Этот метод основан на сочетании двух теорий: групп симметрии и групп перестановок. Метод USCI позволяет также рассчитать для полизамещенных фуллеренов количество изомеров разных групп симметрии.

Скелет любой структуры содержит несколько множеств эквивалентных положений (вершин, ребер или граней). Эти множества называются *орбитами* в соответствии с терминологией теории групп перестановок. Свойства симметрии каждой орбиты характеризуются соответствующим представлением сомножества (CR) [53, 54], которое определяется с использованием таблицы меток. Алгоритм определения следующий: 1) выбирается множество эквивалентных положений (вершин, ребер или граней); 2) подсчитываются точки (положения), остающиеся на своих местах при операциях симметрии каждой подгруппы в порядке, установленном множеством подгрупп (SSG); 3) сравнивается полученный вектор фиксированных точек (FPV) с каждым рядом таблицы меток. Ряд, тождественный FPV, обозначает представление сомножества CR. Представление сомножества CR обозначается

символом G/G_i) и основано на разложении сомножества G по G_i , где G – точечная группа скелета, а G_i – ее подгруппа. Поскольку группа I_h порядка 120 содержит множество подгрупп $SSG = \{C_1, C_2, C_s, C_i, C_3, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_5, D_3, C_{3v}, C_{3i}, D_{2h}, D_5, C_{5v}, C_{5i}, T, D_{3d}, D_{5d}, T_h, I, I_h\}$, соответствующее множество CR обозначается как $SCR = \{I_h/C_1, I_h/C_2, I_h/C_s, I_h/C_i, I_h/C_3, I_h/D_2, I_h/C_{2v}, I_h/C_{2h}, I_h/C_5, I_h/D_3, I_h/C_{3v}, I_h/C_{3i}, I_h/D_{2h}, I_h/D_5, I_h/C_{5v}, I_h/C_{5i}, I_h/T, I_h/D_{3d}, I_h/D_{5d}, I_h/T_h, I_h/I, I_h/I_h\}$.

Установлено [53, 54], что 60 вершин фуллерена C_{60} принадлежат к орбите I_h/C_s , 60 ребер, смежных для двух шестиугольников (ребра 6-6) – к орбите I_h/C_s , 30 ребер 5-6 – к орбите I_h/C_{2v} , 20 шестиугольных граней – к I_h/C_{3v} , 12 пятиугольных граней – к I_h/C_{5v} .

Замещение атомов водорода фуллерена $C_{60}-I_h$ другими атомами дает производное, принадлежащее к подсимметрии I_h . Этот процесс называется процессом *десимметризации*. Десимметризация орбиты I_h/C_s фуллерена C_{60} по каждой подгруппе $(G_j)I_h$ характеризуется представлением разложения $(I_h/C_s) \downarrow G_j$, которое сводится к сумме CR группы G_j . Это разложение дает USCI, который используется для перечисления производных структуры как ахиральных, так и хиральных, причем каждая пара энантиомеров учитывается только один раз (в отличие от методов, пренебрегающих хиральностью).

У. Шао и сотр. [55–58] использовали метод теории групп, основанный на разложении по подгруппам представлений перестановок изомеров, для перечисления изомеров некоторых фуллеренов (в частности, $D_{2d}-C_{76}$, D_2-C_{84} , $D_{2d}-C_{84}$). Для вычисления количества изомеров с определенной группой симметрии H , полученных из соединения с группой симметрии G и количеством n положений замещения, необходимо решить линейную систему, состоящую из следующего множества уравнений:

$$\sum_H n_H a_{0,H}^{(\gamma)} = c_\gamma,$$

где c_γ – коэффициент $\Gamma_G^{(\gamma)}$ в структуре соответствующего представления перестановок изомеров, $a_{0,H}^{(\gamma)}$ – коэффициент кратности γ -го несокращаемого представления G .

Число неизвестных (n_H) равно числу подгрупп группы G , а число уравнений равно числу несокращаемых представлений G . Коэффициенты кратности находят из формулы разложения по подгруппам для каждого несокращаемого представления G :

$$\Gamma_G^{(\gamma)} = \sum_\eta a_{\eta,H}^{(\gamma)} \Gamma_H^{(\gamma)} = a_{0,H}^{(\gamma)} \Gamma_H^{(0)} + \dots, \quad (6)$$

где $\Gamma_H^{(\eta)}$ – η -е несокращаемое представление H , а $\Gamma_H^{(0)}$ – полностью симметричное несокращаемое представление H .

Авторы [54–57] также вывели несколько правил, касающихся распределения изомеров замещения по группам симметрии: 1) если все положения замещения в скелете обладают локальной симметрией C_1 , тогда G' , симметрия скелета, содержащего m заместителей, такова, что ее порядок $|G'|$ делится на m ; 2) если все положения замещения в скелете обладают локальной симметрией C_s или C_1 , тогда G' , симметрия скелета, содержащего m заместителей, удовлетворяет условиям: а) если G' – группа, не имеющая плоскости отражения, то ее порядок $|G'|$ делится на m ; б) если G' – группа, имеющая одну или несколько плоскостей отражения, то ее порядок делится на $2m$; 3) если локальные симметрии скелета либо S , либо ее подсимметрии, то G' –

симметрия скелета, содержащего m заместителей, такова, что ее порядок $|G'|$ делится на $m|G' \cap S|$; 4) если положения замещения в скелете обладают локальными симметриями S_1, S_2, \dots , тогда G' – симметрия скелета, содержащего m заместителей, удовлетворяет условию, что существует k , при котором $|G'|$ делится на $m|G' \cap S_k|$. Перечисленные правила применимы не только к исследованным структурам углеродных кластеров, но и к другим структурам углеродных кластеров.

Числа изомеров и их группы симметрии найдены П. Фаулером [59] как явные функции представления перестановок вершин исходной структуры. С помощью этого метода автор перечислил отдельно хиральные и ахиральные производные. Метод был применен для перечисления производных изомеров с изолированными пятиугольниками фуллеренов C_{60} - C_{84} , содержащих от одного до шести типов заместителей.

Один из методов решения этой проблемы основан на теореме Пойя и родственными теоремах [60, 61]. В этом методе генерирующую функцию для изомеров получают, используя цикловой индекс вращательной подгруппы группы симметрии соответствующего фуллерена. Пусть G – вращательная подгруппа, тогда цикловой индекс P_G определяется как

$$P_G = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} x_1^{b_1} x_2^{b_2} \dots x_n^{b_n}, \quad (7)$$

где $g \in G$ образует b_1 циклов длиной 1; b_2 циклов длиной 2; ...; b_n циклов длиной n при действии на множество вершин фуллерена. Сумму находят по всем элементам в группе G .

Пусть D – множество вершин (углеродных атомов) фуллерена, R – множество разных заместителей {H, F, Br, ...}, а $w(r)$ – вес, связанный с $r \in R$. Согласно теореме Пойя [61], генерирующая функция GF для полизамещенных изомеров имеет следующий вид:

$$GF = P_G(x_k \rightarrow \sum_{r \in R} (w(r))^k), \quad (8)$$

где стрелка означает замену каждого x_k на $\sum_{r \in R} w(r)^k$.

Метод Пойя был применен, в частности, К. Баласубраманианом [62] для систематического перечисления изомеров полизамещенных фуллеренов C_k в ряду $k=20-50$, изомеров $C_{60}H_n$, $C_{60}H_nD_m$, $C_{60}H_nX_m$, а также хиральных и структурных изомеров для фуллеренов C_{20} - C_{50} , C_{60} , C_{70} . С целью перечисления хиральных изомеров (d, l -пар) К. Баласубраманиан ввел понятие «обобщенный знаковый цикловой индекс» (GCCI). Индекс GCCI, соответствующий знаку несокращаемого представления Γ точечной группы симметрии G фуллереновой клетки, имеет следующий вид:

$$P_G^\chi = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \chi(g) x_1^{b_1} x_2^{b_2} \dots x_n^{b_n}, \quad (9)$$

где $x_1^{b_1} x_2^{b_2} \dots x_n^{b_n}$ – цикловое представление $g \in G$, если оно индуцирует перестановку на вершинах углеродной клетки, содержащей b_1 цикл длиной 1, b_2 цикла длиной 2, ..., b_n циклов длиной n . $|G|$ – количество элементов в группе G .

Для перечисления хиральных изомеров χ выбирается как знак антисимметричного представления:

$$\chi(g) = \begin{cases} 1, & \text{если } g \text{ - собственное превращение} \\ -1, & \text{если } g \text{ - несобственное превращение.} \end{cases}$$

Приведенное выше определение действительно в том случае, если исходный фуллерен сам по себе ахирален. Если исходный фуллерен хирален, то хиральны и все его производные. В этом случае для перечисления хиральных изомеров достаточно обычного циклового индекса, для которого все $\chi(g)$ равны 1. В данном случае применима теорема Пойя.

Количество изомеров без учета хиральности обозначают как число изомеров положения, которое получают, выбирая обобщенный знаковый цикловой индекс $GCCI$ для полностью симметричного представления. Использование $GCCI$ приводит к хиральной генерирующей функции (CGF) [62]:

$$CGF = P_G^{AR} (x_k \rightarrow \sum_{r \in R} (w(r))^k), \quad (10)$$

где AR – обозначение знака антисимметричного представления, а стрелка означает замену каждого x_k на $\sum_{r \in R} w(r)^k$. Коэффициент $w_1^{b_1} w_2^{b_2} \dots w_n^{b_n}$ в CGF дает количество d, l -пар, полученных при замещении вершин фуллерена b_1 заместителями типа 1 с весом w_1 , b_2 заместителями типа 2 с весом w_2 ...

Генерирующая функция для числа изомеров положения, если не учитывать хиральность, задается выражением

$$PGF = P_G^{SR} [x_k \rightarrow \sum_{r \in R} w(r)^k], \quad (11)$$

где SR означает симметричное представление группы при всех $\chi(g) = 1$.

К. Баласубраманиан [60] разработал компьютерный код для получения генерирующей функции и автоматического вычисления коэффициентов. Этот код адаптирован для вычисления CGF с подходящим выбором знака. Автор представил числа d, l -пар бизамещенных кластеров в виде функции размера кластера для $n = 20-70$. Оказалось, что существуют локальные пики при $n = 24, 32, 38, 42, 48$ и 70 . Наибольшая величина среди кластеров достигается для C_{48} , так как исходный C_{48} сам по себе ахирален. Получены локальные минимумы при $n = 20, 28, 36, 40, 44$ и 60 . Исходные кластеры с такими числами вершин обладают более высокой симметрией по сравнению со своими соседями. Таким образом, локальный минимум для количества хиральных изомеров свидетельствует о высокой симметрии исходной структуры. Наименьший минимум для больших фуллеренов достигается при $n = 60$, что соответствует бакминстерфуллерену.

Чрезвычайно малое количество хиральных изомеров хорошо коррелирует с высокой симметрией фуллерена C_{60} . Чем выше симметрия кластера, тем меньше количество неэквивалентных положений и, таким образом, ниже количество хиральных изомеров.

К. Баласубраманиан также вводит понятие индекса хиральности k -го порядка, позволяющего не учитывать зависимость количества изомеров от размера и симметрии структуры, который является истинным отражением хиральности:

$$\chi^{(k)} = \frac{n_{dl}^{(k)}}{n_p^{(k)}}, \quad (12)$$

где $n_{dl}^{(k)}$ – количество d, l -пар для $C_n H_k$, а $n_p^{(k)}$ – количество изомеров положения для $C_n H_k$. Преимущество этого индекса, по мнению автора, состоит в том, что он позволяет не учитывать фактор размера молекулы. Следовательно, наибольшая величина индекса

хиральности, достигается в случае, если исходное соединение само по себе хирально и, таким образом, все изомеры замещения также хиральны. Индекс хиральности $\chi^{(2)}$ был получен для всех рассмотренных фуллеренов.

Метод Пойя применялся также другими авторами. Например, Х. Фрипертингер [63] ввел n -мерный цикловой индекс, который использует для каждого множества X_i отдельный ряд индетерминант $x_{i,1}, x_{i,2}, \dots$ и задается следующим выражением:

$$Z_n(G, X_1 \cup \dots \cup X_n) := (1/|G|) \sum_{g \in G} \prod_{i=1}^n (\prod_{j=1}^{|X_i|} x_{i,j}^{a_{i,j}(g)}), \quad (13)$$

где $(a_{i,1}(g), \dots, a_{i,|X_i|}(g))$ – цикловой тип перестановки, соответствующий g , действующей на X_i .

Для описания действия на множества вершин, ребер и граней введены обозначения индетерминант символами v_i , e_i и f_i . С помощью n -мерного циклового индекса можно определять число существенно разных одновременных раскрасок $X_1 \cup \dots \cup X_n$.

Х. Фрипертингер [64] составил цикловые индексы для C_{60-I_h} , $C_{70-D_{5h}}$, C_{80-I_h} , C_{140-I} и некоторых низших кластеров (C_{20} - C_{58}), относящихся к разным группам симметрии, и рассчитал числа изомеров для них с помощью компьютерной программы SYMMETRICA. Например, трехмерный цикловой индекс хирального фуллерена имеет следующий вид:

для C_{44-T}

$$Z_3(R(C_{44})) = (1)/(12)(3 e_1^2 e_2^{32} f_2^{12} v_2^{22} + 8 e_3^{22} f_3^8 v_1^2 v_3^{14} + e_1^{66} f_1^{24} v_1^{44}); \quad (14)$$

для $C_{70-D_{5h}}$

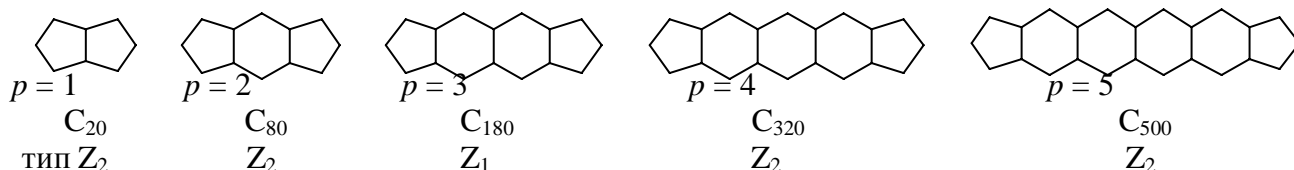
$$Z_3(R(C_{70})) = (1)/(10)(4 v_5^{14} e_5^{21} f_1^2 f_5^7 + 5 v_2^{35} e_1 e_2^{52} f_1 f_2^{18} + v_1^{70} e_1^{105} f_1^{37}); \quad (15)$$

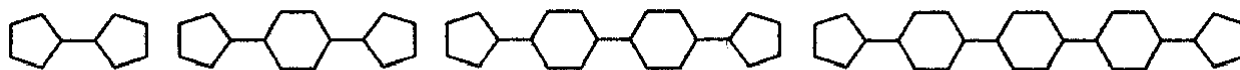
$$Z_3(S(C_{70})) = (1)/(2)Z_3(R(C_{70})) + (1)/(20)(4 v_5^2 v_{10}^6 e_5 e_{10}^{10} f_2 f_5 f_{10}^3 + 5 v_1^4 v_2^{33} e_1^9 e_2^{48} f_1^9 f_2^{14} + v_1^{10} v_2^{30} e_1^5 e_2^{50} f_1^5 f_2^{16}). \quad (16)$$

Х. Фрипертингер также вывел уравнения [63], связывающие трехмерный цикловой индекс группы симметрии трехвалентного полиэдра, с одной стороны, и его липфрга, с другой. Трехмерные цикловые индексы Х. Фрипертингера [63] непосредственно содержат члены, соответствующие вершинному, реберному и граневому замещению фуллеренов.

М. Корнилов и соавт. [62, 66, 73, 74] перечислили числа изомеров вершинного и реберного замещения для икосаэдральных фуллеренов на основе цикловых индексов их молекулярных скелетов. Авторы рассматривали два ряда икосаэдральных фуллеренов (ИФ). Первый ряд имеет общую формулу C_{20p^2} , где $p = 1, 2, 3, \dots$: C_{20} , C_{80} , C_{180} , C_{320} , C_{500} и т.д. Главная отличительная черта этого ряда состоит в том, что каждая пара ближайших пятиугольных циклов разделена $p-1$ шестиугольными циклами, объединенными в линейно аннелированные ансамбли. Цикловые индексы структурных изомеров ИФ зависят от величин p . Если p делится на 3 (тип Z_1 : C_{180} , C_{720} и т.д.), цикловой индекс имеет вид

$$Z_1(C_{20p^2}) = \frac{1}{120} \left(f_1^{20p^2} + 15 f_1^{4p} f_2^{10p^2-2p} + 16 f_2^{10p^2} + 20 f_3^{\frac{20p^2}{3}} + 24 f_5^{4p^2} + 20 f_6^{\frac{10p^2}{3}} + 24 f_{10}^{2p^2} \right). \quad (17)$$





$m=1$
 C_{60}

$m=2$
 C_{240}

$m=3$
 C_{540}

$m=4$
 C_{960}

Если p не делится на 3 (тип Z_2 : C_{20} , C_{80} , C_{320} , C_{500} , C_{980} и т.д.), то цикловой индекс имеет вид

$$Z_2(C_{20p^2}) = \frac{1}{120} \left(f_1^{20p^2} + 15f_1^{4p} f_2^{10p^2-2p} + 16f_2^{10p^2} + 20f_1^2 f_3^{\frac{20p^2-2}{3}} + 24f_5^{4p^2} + 20f_2 f_6^{\frac{20p^2-2}{6}} + 24f_{10}^{2p^2} \right). \quad (18)$$

Второй ряд ИФ объединяет фуллерены с общей формулой C_{60m^2} , где $m = 1, 2, 3, \dots$ (C_{60} , C_{240} , C_{540} ...). В этом ряду каждая пара ближайших пятиугольных циклов разделена $p-1$ шестиугольными циклами, объединенными в пара-фениленоподобные ансамбли.

Этот вид структурных изомеров ИФ имеет цикловой индекс:

$$Z_3(C_{60m^2}) = \frac{1}{120} \left(f_1^{60m^2} + 15f_1^{4m} f_2^{30m^2-2m} + 16f_2^{30m^2} + 20f_3^{20m^2} + 24f_5^{12m^2} + 20f_6^{10m^2} + 24f_{10}^{6m^2} \right). \quad (19)$$

Стандартная подстановка биномов $(1+x^m)^n$ вместо формальных переменных f_m^n в три приведенные выше формулы дает генерирующие функции. В частности, для C_{60} и C_{80} генерирующие функции имеют вид

$$P(C_{60}) = \sum_0^N a_i x^i = 1 + x + 23x^2 + 303x^3 + 4190x^4 + 45718x^5 + 418470x^6 + 3220218x^7 + \dots, \quad (20)$$

$$P(C_{80}) = \sum_0^N a_i x^i = 1 + 2x + 40x^2 + 732x^3 + 13506x^4 + 201230x^5 + 2508958x^6 + 26484548x^7 + \dots \quad (21)$$

Здесь коэффициенты a_i соответствуют числам структурных изомеров производных фуллеренов. Для вычисления количества изомеров в случае различных заместителей или разных гетероатомов вместо f_m^n в формулы цикловых индексов подставляют $(1 + x^m + y^m + \dots)^n$.

Цикловые индексы для стереоизомеров ИФ имеют следующий вид:

$$Z_4(C_n) = \frac{1}{60} \left(f_1^n + 15f_2^{\frac{n}{2}} + 20f_3^{\frac{n}{3}} + 24f_5^{\frac{n}{5}} \right), \quad (22)$$

если n делится на 3, и

$$Z_5(C_n) = \frac{1}{60} \left(f_1^n + 15f_2^{\frac{n}{2}} + 20f_1^2 f_3^{\frac{n-2}{3}} + 24f_5^{\frac{n}{5}} \right), \quad (23)$$

если n не делится 3.

На основании цикловых индексов разработана компьютерная программа, оперирующая с многозначными числами и работающая в среде LINUX, которая была применена для расчета чисел изомеров фуллеренов вплоть до C_{540} .

Теорема Пойя использовалась и другими авторами [13–15, 20] для перечисления производных додекаэдрана и бакминстерфуллерена.

Проблема перечисления изомеров реберного и граневого замещения фуллеренов изучена меньше. Она рассматривалась преимущественно для C_{20} [51], C_{60} [60, 61] и других фуллеренов. В целом для этой цели использовались те же методы, что и для перечисления изомеров вершинного замещения. С. Фуджита [51] решил эту проблему

в рамках метода единичных цикловых индексов разложения (USCI), предложенного для вершинного замещения.

М. Корнилов и соавт. [64] вывели следующие цикловые индексы реберного замещения для структурных изомеров икосаэдральных фуллеренов с общими формулами C_{20p^2} и C_{60m^2} :

$$Z_6(C_{20p^2}) = \frac{1}{120} \left(f_1^{30p^2} + f_2^{15p^2} + 15f_1^{4p} f_2^{15p^2-2p} + 15f_1^2 f_2^{15p^2-1} + 20f_3^{10p^2} + 24f_5^{6p^2} + 20f_6^{5p^2} + 24f_{10}^{3p^2} \right), \quad (24)$$

$$Z_7(C_{60m^2}) = \frac{1}{120} \left(f_1^{90m^2} + f_2^{45m^2} + 15f_1^{8m} f_2^{45m^2-4m} + 15f_1^2 f_2^{45m^2-1} + 20f_3^{30m^2} + 24f_5^{18m^2} + 20f_6^{15m^2} + 24f_{10}^{9m^2} \right). \quad (25)$$

Цикловые индексы стереоизомеров ИФ имеют вид

$$Z_8(C_n) = \frac{1}{60} \left(f_1^e + 15f_1^2 f_2^{\frac{e-2}{2}} + 20f_3^{\frac{e}{3}} + 24f_5^{\frac{e}{5}} \right), \quad (26)$$

где e – количество ребер в фуллерене.

Поскольку присоединение происходит только по формальным двойным связям фуллеренов, соответствующие модифицированные цикловые индексы структурных изомеров ИФ принимают вид

$$Z_6'(C_{20p^2}) = \frac{1}{120} \left(f_1^{10p^2} + f_2^{5p^2} + 15f_1^{4p-4} f_2^{5p^2-2p+2} + 15f_1^2 f_2^{5p^2-1} + 20f_3^{\frac{10p^2}{3}} + 24f_5^{2p^2} + 20f_6^{\frac{10p^2}{6}} + 24f_{10}^{p^2} \right), \quad (27)$$

если p делится на 3;

$$Z_7'(C_{60m^2}) = \frac{1}{120} \left(f_1^{30m^2} + f_2^{15m^2} + 15f_1^{4m} f_2^{15m^2-2m} + 15f_1^2 f_2^{15m^2-1} + 20f_3^{10m^2} + 24f_5^{6m^2} + 20f_6^{5m^2} + 24f_{10}^{3m^2} \right). \quad (28)$$

Если принимать во внимание только двойные связи, то цикловые индексы стереоизомеров ИФ зависят от величин p (здесь d – число двойных связей):

$$Z_8'(C_n) = \frac{1}{60} \left(f_1^d + 15f_1^2 f_2^{\frac{d-2}{2}} + 20f_3^{\frac{d}{3}} + 24f_5^{\frac{d}{5}} \right), \quad (29)$$

где p делится на 3.

В случае фуллеренов C_{20p^2} , если p не делится на 3, введение формальных двойных связей снижает симметрию фуллеренов.

Методы генерирования фуллеренов, всех теоретически возможных изомеров вершинного и реберного замещения приведены на основе математического анализа их структур.

Углеродные нанотрубки

Нанотрубки представляют собой скрученную в виде цилиндра шестиугольную графеновую сетку. Диаметр одностенных НТ имеет величину порядка 10^{-9} м. Нанотрубки можно считать настоящей макромолекулярной системой с известной архитектурой – с идеальными графеновыми оболочками.

Таким образом, стенки НТ образованы шестиугольной сеткой (гексагонами С₆), тип атомного упорядочения которых соответствует типу упорядочения в графеновом листе. При этом, шестиугольники могут образовывать как замкнутые кольца, где связи С—С расположены перпендикулярно к оси цилиндра, так и разнообразные геликоидальные структуры со спиральным типом упорядочения атомной геометрии вдоль оси нанотрубки C_∞ . На примере закрытых углеродных НТ, где полусферы фуллерена C_{60} являются концевыми группами, авторы [65] иллюстрируют принципы формирования двух типов НТ, которые получили название «фуллереновых нанотрубок». Эти концевые группы можно получить путем разрезания C_{60} так, чтобы

плоскость сечения содержала 9 или 10 атомов углерода. В таком случае образуются зигзагообразные и кресловидные срезы.

Топология нанотрубок и методы кодирования. Поскольку тип атомной геометрии цилиндра, закрытого концевыми группами, определяется единственным способом, то соответствующую терминологию используют также для описания полученных НТ, выделяя при этом «кресловидные» и «зигзагообразные» нанотрубки.

Используя базисные векторы графеновой сетки a , b и введя хиральный вектор $c_n = na + mb$, авторы [66-68] описали основные геометрические параметры нанотрубки, что образуется при скручивании графеновой сетки. Тогда основными характеристиками геометрии НТ является его диаметр (d) и тип геликоидального атомного упорядочения (хиральность), который определяется хиральным углом θ . Поскольку d и θ однозначно связаны с базисными векторами графеновой плоскости индексами n и m , последние принято использовать для обозначения структуры НТ – (n,m) НТ.

Элементарную ячейку НТ строят с помощью вектора трансляции T , который задает одномерную периодичность структуры. Более детально вопрос симметрии углеродных НТ, их связь с энергетической зонной структурой рассматривается в работах [69, 70].

Все НТ можно разделить на две группы – ахиральные и хиральные (n,m) . Тогда ранее рассмотренные НТ относятся к группе ахиральных нанотрубок ($\theta = 0^\circ$ или 30°), которые включают зигзагообразные $((n,0)$ или $(0,n)$ НТ, $\theta = 0^\circ$) и кресловидные $((n,n)$ НТ, $\theta = 30^\circ$) трубки. В структуре зигзагообразных НТ $(n,0)$ связи С—С ориентированы параллельно, а в структуре кресловидных НТ (n,n) – перпендикулярно к оси цилиндра. Общий принцип кодирования НТ показан на рис. 7.

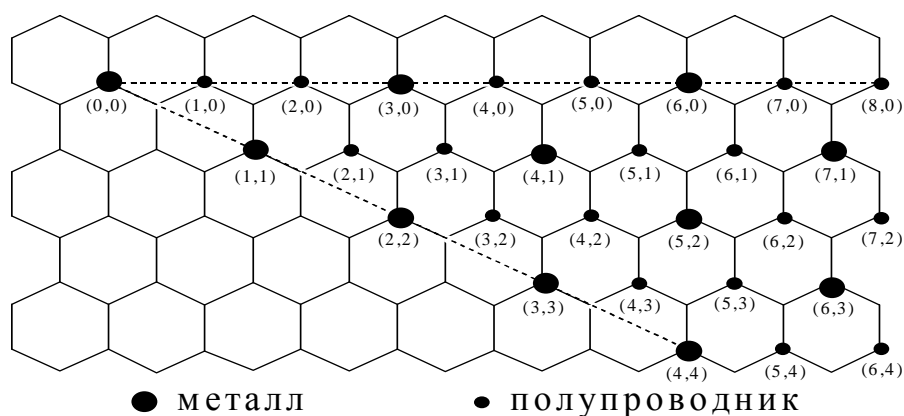


Рис. 7. Принцип кодирования углеродных НТ [71, 72].

Все остальные наноструктуры составляют семейство хиральных нанотрубок, которые имеют структуру, отличную от двух упомянутых – $((n,m)$ НТ, $0^\circ < \theta < 30^\circ$) (рис. 7). Как будет показано далее, изменение геометрии нанотрубок определяет широкий спектр электронных свойств углеродных НТ в зависимости от их атомной конфигурации, что послужило основанием для разработки множества наноразмерных устройств.

Кодирование углеродных НТ и НК. В моделях углеродных 5,6,7-НК семиугольные кольца были необходимы для образования отрицательной кривизны поверхности внутри тора, хотя более вероятным типом углеродных тороидов должны быть 6-НК. Фактически этот тип НК можно рассматривать как замкнутую в нанокольцо НТ, построенную только из шестиугольных колец [71] (рис. 8).

Возможность существования 6-НК вытекает из теоремы Эйлера для тора

$$V + F - E = 0, \quad (30)$$

где V , F и E – количество вершин, граней и ребер соответственно.

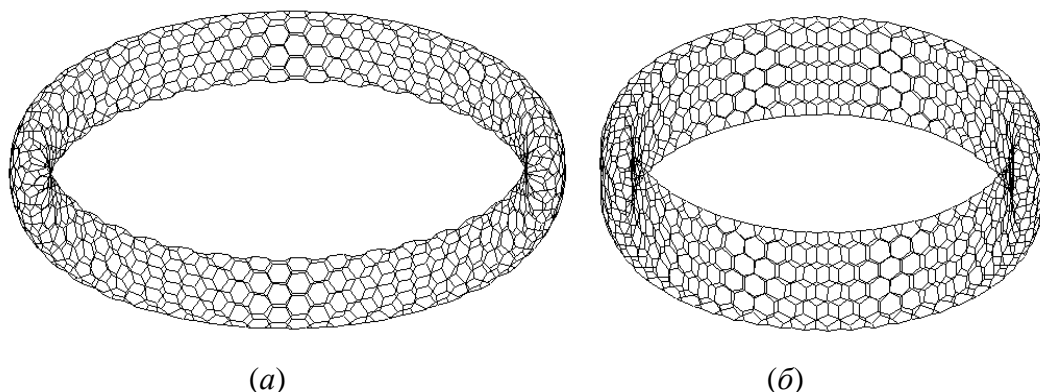


Рис. 8. Зигзагообразное C_{1280} (а) и кресловидное C_{1344} (б) 6-нанокольца.

Это означает, что в отличие от фуллеренов, которые обязательно должны иметь, кроме шестиугольников, еще и 12 пятиугольников, 6-НК могут быть построены только из одних конденсированных шестичленных колец. Образование 6-НК можно рассматривать как последовательное изгибание, скручивание НТ и замыкание их концов.

Классический способ фактически воспроизводит путь образования НТ скручиванием макромолекул графита. В этом подходе заложена некая методологическая ошибка рассмотренного выше математического описания НТ, что не позволяет распространить его на кодирование 6-НК. В работе [71] предлагается новый способ кодирования НТ и 6-НК, а также новая общая для НТ и НК процедура их изображения на плоскости, поскольку применяющиеся для фуллеренов диаграммы Шлегеля неудобны для этой цели. Фактически НТ являются полимерными образованиями, тогда как НК можно рассматривать как соответствующие олигомеры. Подобно полимерным и олигомерным молекулам, молекулы НК состоят из одинаковых инвариантных единиц (ИНЕД), которые и являются инвариантами НТ или НК. Это означает, что каждая НТ (или НК) определяет единственную ИНЕД, а разные НТ или НК определяют разные ИНЕД. Авторы использовали теорию графов и определили, что ИНЕД любой бесконечной 6-НТ является двухцветной цепочкой (ожерельем), состоящим из четного количества бусинок (пар углеродных атомов) (рис. 9).

Закрашивание вершин ожерелья в два цвета соответствует двум направлениям связей С—С, идущих от пары соседних атомов и обозначаемых в химических названиях буквами Z (нем. *zusammen*) и E (нем. *entgegen*) или префиксами *цис*- и *транс*-. Если две соседние вершины закрашены одинаково, то это случай Z или *цис*-, а если в разные цвета, то это случай E или *транс*- (рис. 9). Пример такой цепочки в структуре 6-сетки приведен на рис. 10.



Рис. 9. Примеры обозначения бусинок и ИНЕД для 6-НТ [74].

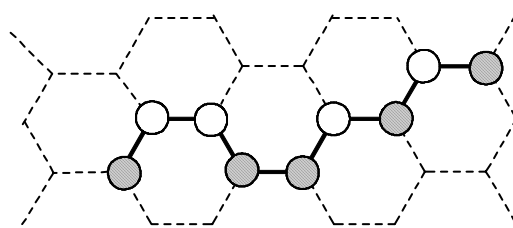


Рис. 10. Двухцветная цепочка (ожерелье) в структуре 6-сетки [74].

В двухцветном ожерелье направления связей между атомами не обязательно должны отвечать направлениям на 6-сетке, поскольку они определяются цветами вершин графа. Авторы [71] дают определение составляющей ИНЕД – базового звена (БЗ), которое повторяется в ИНЕД. Каждое БЗ задается парой взаимно простых целых чисел p и q , где $p \geq q \geq 0$ (в случае $q = 0$, с учетом взаимно простых целых чисел p и q , для p имеем единственное значение $p = 1$). Код каждого БЗ имеет вид $(10)^p (01)^q$, где символы 0 и 1 показывают чередование цветов бусинок (рис. 11). Это означает, что БЗ является цепочкой, построенной из $p+q$ бусинок серого цвета (символ 0) и $p+q$ бусинок белого цвета (символ 1). Эта цепочка всегда начинается серой бусинкой. При $q = 0$ бусинок в БЗ будет всего две: одна белая и одна серая (рис. 11, а). При $q > 0$ цвета бусинок чередуются всегда, кроме одного случая, когда бусинки с номерами $2p$ и $2p+1$ имеют серый цвет, тогда БЗ заканчивается черной бусинкой (рис. 11, б).

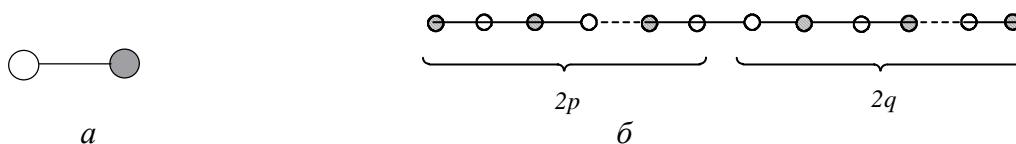


Рис. 11. Базовое звено при: $a - q = 0$; $b - q > 0$.

Каждая ИНЕД определяется тремя целыми числами (p, q, w) , где p и q – взаимно простые целые числа, $p \geq q \geq 0$, $w \geq 1$. Число w показывает, сколько экземпляров БЗ использовано для образования ИНЕД. Таким образом, в ИНЕД общее количество бусинок $N = 2w \cdot (p+q)$.

Образование ИНЕД осуществляется по таким правилам:

- 1) для чисел p и q строится БЗ;
- 2) построение БЗ повторяется w раз;
- 3) из полученных БЗ составляют цепочку, образованную последовательным присоединением к правому концу цепи левого конца БЗ (образованная цепочка была названа авторами «раскрытой формой ИНЕД»);

4) свободные концы полученной цепочки соединяют между собой в цикл (замкнутая форма ИНЕД) одним из двух возможных способов: если движение от левого конца ИНЕД к его правому концу после соединения дает положительно ориентированный контур (против движения часовой стрелки), то такое соединение обозначают символом S , в противном случае – символом R . Если же оба способа соединения дают тождественные циклы, циклическую ИНЕД обозначают символом RS . Авторы доказали, что этой структуре отвечают только случаи $p = 1, q = 0$ и $p = q = 1$. Если $p > 1$, то для каждой ИНЕД обязательно существует хиральный аналог, т.е. соответствующий энантиомер. Таким образом, каждая ИНЕД (и соответствующие НТ) однозначно задается своим кодом, из трех целых чисел p, q, w и одним буквенным параметром хиральности R, S или RS (табл. 1).

В табл. 1 приведены примеры построения нескольких ожерелий (ИНЕД) и соответствующие им коды, на рис. 12 показаны все ИНЕД для $N = 12$, а в табл. 2

перечислены коды всех возможных ИНЕД для $N \leq 18$. Авторы доказали, что количество разных ИНЕД с данным числом бусинок N в любом случае равняется $K_N = N/2$. Это также видно из табл. 2.

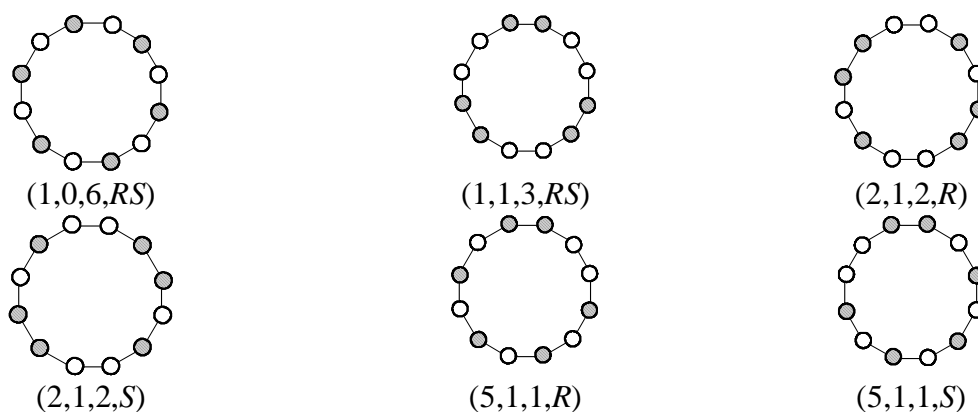


Рис. 12. Графы и коды возможных ожерелий (ИНЕД) для $N = 12$.

Таблица 1. Примеры построения ИНЕД

p	q	$p+q$	w	N	ИНЕД (ожерелье)
1	0	1	1	2	
1	0	1	2	4	
1	1	2	2	8	
2	1	3	1	6	
2	1	3	1	6	

Таблица 2. Список параметров всех теоретически возможных ИНЕД с $N \leq 18$

N	p	q	w	χ	N	p	q	w	χ	N	p	q	w	χ
2	1	0	1	RS	10	4	1	1	R или S	16	1	1	4	RS
4	1	0	2	RS	12	1	0	6	RS	16	3	1	2	R или S
4	1	1	1	RS	12	1	1	3	RS	16	5	3	1	R или S
6	1	0	3	RS	12	2	1	2	R или S	16	7	1	1	R или S
6	2	1	1	RS	12	5	1	1	R или S	18	1	0	9	RS
8	1	0	4	RS	14	1	0	7	RS	18	2	1	3	R или S
8	1	1	2	RS	14	4	3	1	R или S	18	5	4	1	R или S
8	3	1	1	R или S	14	5	2	1	R или S	18	7	2	1	R или S
10	1	0	5	RS	14	6	1	1	R или S	18	8	1	1	R или S
10	3	2	1	R или S	16	1	0	8	RS					

Способ построения НТ, соответственно некой ИНЕД:

- 1) берут некоторое количество идентичных раскрытых форм ИНЕД: L_1, L_2, \dots, L_t ($t \geq 2$);

2) соединяют последовательно белые бусинки формы L_i из серыми бусинками формы L_{i+1} (при $i = 1, 2, \dots, t - 1$), начиная в каждом случае соединения с первой серой и первой белой бусинок соответственно.

После соединения всех бусинок образуется развертка для НТ. Соединяя концы всех открытых форм ИНЕД так, как при построении ИНЕД, строим конечный фрагмент НТ.

Каждое НК определяется набором $(p; q; w; \chi; t; \alpha; \beta)$ шести числовых и одного буквенного параметра.

НК строят в такой последовательности:

- 1) строят ИНЕД, код которой $(p; q; w; \chi)$;
- 2) образуется t штук, идентичных построенной;
- 3) из построенных ИНЕД собирают НТ по описанным выше правилам;
- 4) замыкают полученную НТ в нанокольцо, выполняя предварительное скручивание на угол, заданный числами α и β . Этот угол определяется числом $\alpha + \beta w$, где α равняется количеству полных оборотов одного из концов НТ (α – произвольное целое число), а целое число β – произвольное число из промежутка $[0; w-1]$ указывает на поворот вокруг оси порядка w , которая проходит через центр НТ;

5) особенно важно, что в случае построения НК из НТ с параметрами $(1, 0, w)$ и четным значением t , следует ожидать скручивания (т.е. $\beta=1$), а значит, хирального тора; в случае нечетного значения t , разрешено конструирования НК без скручивания.

Например, в случае $\alpha = 0, \beta = 0$ концы НТ соединяются без скручивания, а при $\alpha=1, \beta = 0$ соединения концов НТ осуществляется после полного оборота одного из концов вокруг оси НТ.

Еще один пример (см. табл. 2, последняя строка). Набор параметров $(2, 1, 2, R, 3, 1, 0)$ соответствует НК, образованному из НТ, состоящей из трех ИНЕД ($t = 3$). Этот вид определяется значениями параметров $p = 2, q = 1, w = 2, \chi = R$. Для образования упомянутого НК необходимо повернуть один конец НТ относительно другого на 180° перед соединением первой и третьей ИНЕД ($\alpha = 0, \beta = 1$).

Нанокольцо, для которого хотя бы один из параметров α или β отличен от нуля, будет иметь хиральную структуру независимо от того, какой была соответствующая НТ – хиральной или ахиральной. Следует отметить, что хиральность вследствие скручивания может возникать только в НК и не свойственна НТ. Обобщенные правила показаны на рис. 13.

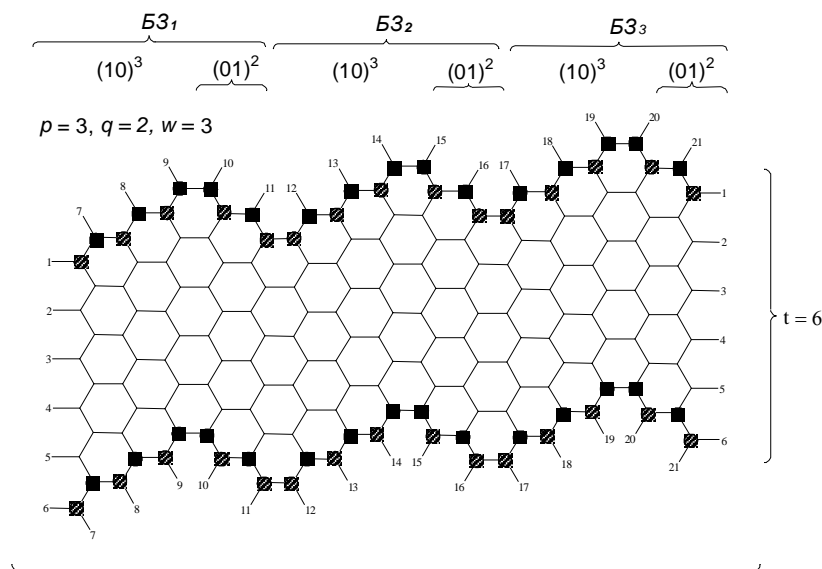


Рис. 13. Раскрытая форма ИНЕД.

Использование данного кода НТ и НК положено в основу программы *NanoGen*, которая демонстрировалась авторами [72].

Многослойные углеродные нанотрубки. Рассмотрим геометрию многослойных нанотрубок (МНТ). Простейшей моделью МНТ может быть система коаксиальных ОНТ («матрешка»), сохраняющих идеальную форму и расположенных одна от другой на расстоянии, близком к межслоевому расстоянию в графите [73], а также модель «рулона».

Использованные методы исследования не давали возможности определить разницу между различными моделями [74]. Более того, модель «рулона» является идеальной и в некоторых случаях следует принимать модель «папье-маше» (когда накладываются одна на другую модели «матрешки» и «рулона») [75].

Некоторая неупорядоченность структуры связана с неравновесностью условий получения НТ в дуге и напряжением структуры, которые возникают при объединении отдельных НТ в сростки. Наличие большого количества дефектов в МНТ, возникающих в электрической дуге, подтверждается экспериментами по их интеркаляции [73].

В случае МНТ используют формализм, развитый для ОНТ, распространяя его на систему цилиндров [76]. Основной вопрос при этом заключается в принципах взаимной «упаковки» ОНТ, простейшими из которых являются способы упаковки монослоев в графите по типу: ААА..., АВАВ АВ..., АВСАВС... и т.д. (рис. 14). Подробное геометрическое описание МНТ дано в работе [77], где обсуждается упаковка кристаллов НТ, межатомные и межтубулярные расстояния в зависимости от способа свертывания планарной сетки в рулон.

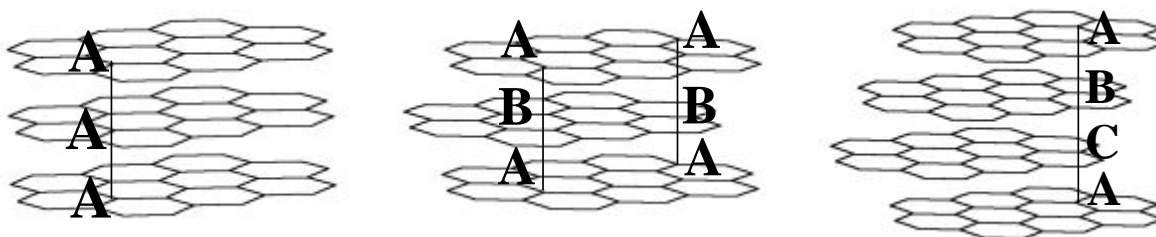


Рис. 14. Способы упаковки монослоев в графите по типу: ААА..., АВАВ АВ..., АВСАВС...

В то же время [77], имеющийся экспериментальный материал не позволяет отдать предпочтение любой из перечисленных моделей МНТ. Из-за очевидной сложности описания МНТ с произвольным числом оболочек, а также возможности существования их разных структурных вариаций, как правило, ограничиваются рассмотрением двух цилиндрических трубок в системе «матрешка». ФЛЕГ-расчеты системы двух кресловидных (5,0) и (0,10) НТ выполнили авторы работы [77]. Межтубулярное расстояние (~0,339 нм) оказалось промежуточным между значениями межатомных расстояний в графите (~0,335 нм) и в турбостатном графите (~0,344 нм). Авторы работы [77] объясняют это межслоевыми корреляциями, которые оптимизируют сопряжение атомов двух трубок в радиальной плоскости и вдоль общей оси.

Влияние «дефектов» на геометрию нанотрубок. Все вышеописанные структуры были идеальными одномерными кристаллами, свойства которых определяются их размером (диаметром), хиральностью, количеством слоев. Уже в первых работах, посвященных теоретическому моделированию углеродных НТ, а также методам их получения, был сделан акцент (обзоры [76, 78]), на то, что важную роль в модификации свойств нанотрубок играют многообразные дефекты. Изучения

микроскопической природы дефектов и их влияния на строение и свойства НТ является самостоятельным этапом квантово-химических расчетов наноструктур.

Согласно принятой классификации [76], все дефекты можно условно разделить на три группы: *топологические*, *регидризации* и *ненасыщенных* (или «*оборванных*») связей.

Топологические дефекты характеризуются наличием в свернутой графитовой сетке карбоновых многогранников, отличающихся от шестичленных, среди которых наиболее распространенными являются пяти- и семичленные циклы (рис. 15). Они могут быть как изолированными, так и образовывать разные комбинации. Введение в графитовую сетку таких молекулярных дефектов (дислокаций) может привести к возникновению положительной (пятиугольник) или отрицательной (семиугольник) гауссовой кривизны цилиндра (работы [76-78]), а их объединение в парные дефекты (пятиугольник-семиугольник) – к появлению интересных возможностей вариации кривизны и геликоидальности (хиральности) НТ без существенного нарушения общей системы связей.

Указанные молекулярные дефекты играют решающую роль в формировании топологии конечных групп НТ (тубуленов), способствуя при этом образованию конической формы, а также образованию многообразных колпачков (полусфер фуллеренов) замкнутых НТ [76, 78] (рис. 16).

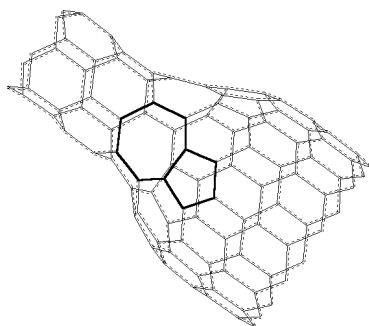


Рис. 15. 5/7-дефекты в структуре б-НТ.



Рис. 16. Образование колпачков в НТ, при наличии 5-дефектов.

Регидризаационные дефекты связаны с возможностью изменения электронного sp^2 -гибридизации атомов углерода (например, $sp^2 \leftrightarrow sp^3$).

Дефекты ненасыщенных связей предопределены вакансиями, примесями, дислокациями, а также связаны со структурой конечных групп (открытых или замкнутых). Подробности о дефектах НТ, методах наблюдения разных структурных дефектов в ОНТ и МНТ содержатся в обзоре [76].

Для топологических дефектов первого типа – 5/7-пар в гексагональном слое зигзагообразных $(n,0)$ НТ – их размещение вдоль оси в общем случае является более выгодным, а еще лучше – образование особенного типа дефектов, где пятиугольник и семиугольник разделены шестиугольным кольцом. В работах [79, 80], речь идет о другом типе сопряжения, так называемого сопряжения «коленчатой» структуры. Все «коленчатые» структуры образуются лишь при наличии определенного набора дефектов, которые отвечают наиболее энергетически стойким состояниям модельных систем. Были сделаны предыдущие энергетические расчеты указанных коленчатых структур. Показано, что с ростом числа дефектов (пар 5/7) энергия E несколько снижается. Но для переходной структуры $(17,1)/(11,9)$ с углом соединения $\theta = 34^\circ$ энергии связи в расчете на атом на 4,1 мэВ больше, чем при соединении данных НТ под углом $\theta = 26^\circ$, что становится возможным при участии трех пар 5/7 дефектов.

Топологические дефекты конечных структур НТ играют чрезвычайно важную роль в формировании структуры концов НТ, которые, как известно, могут быть открытыми или закрытыми [79, 80]. В открытых НТ окончанием является либо простой срез цилиндра (перпендикулярно или под определенным углом к оси), либо НТ, имеющая, например, колпачок. В первом случае на торцевой части срезанной трубки присутствуют дефекты ненасыщенных (или «свободных») связей.

Если вышеописанные «дефекты» действительно встречаются в структуре углеродных НТ в незначительных количествах, а в некоторых случаях от них даже нужно избавляться (например, путем окисления [80]), то в производных НТ, которыми являются углеродные НК, «дефекты» могут составлять большую долю в структуре НК. Потому в дальнейшем термин «дефект» мы заменим на термин «5,6,7- или 5,7-структуры» (нанотрубки и нанокольца).

Метод соединения нанотрубок. Наличие в структуре 6-НТ топологических дефектов типа «пятиугольник-семиугольник» играет важную роль в конструировании новых структурных фрагментов, а также самих структур. Именно этот принцип используют при построении согнутых углеродных НТ. Важно и то, что указанный метод позволяет соединять между собой НТ разных типов, например Z-НТ и A-НТ, с целью получения конечной структуры с отличными от исходных оптическими и электрическими свойствами. Это является движущей силой для создания новых типов проводников, полупроводников и структур, которые взаимодействуют с плоскополяризованным светом. Такой подход дает возможность заранее определить и отобрать НТ, свойства которых в полной мере удовлетворяют исследователя.

Данные рассуждения достаточно развили авторы [80]. Следует отметить, что химические реакции (окисление, гидрирование) происходят именно по местным 5,7-дефектам. Это дает возможность модифицировать и расширять необходимые свойства. Способ соединения НТ показан на рис. 17. Проекция *a* и *б* показывают соединение НТ (10,0) – сверху и НТ (6,6) – снизу под углом 30°. 3D структуры *в* и *г* отображают реальность событий – MD-метод. Символами *sj*, *mj* и *i* обозначены разорванные линии элементарных ячеек нанотрубок, которые подлежат соединению. Отметим, что угол соединения $\angle AB_1B_2$ составляет не 30°, а 36°. По мнению авторов, это связано с напряжением связей. На самом же деле, это обычный 5,7-дефект.

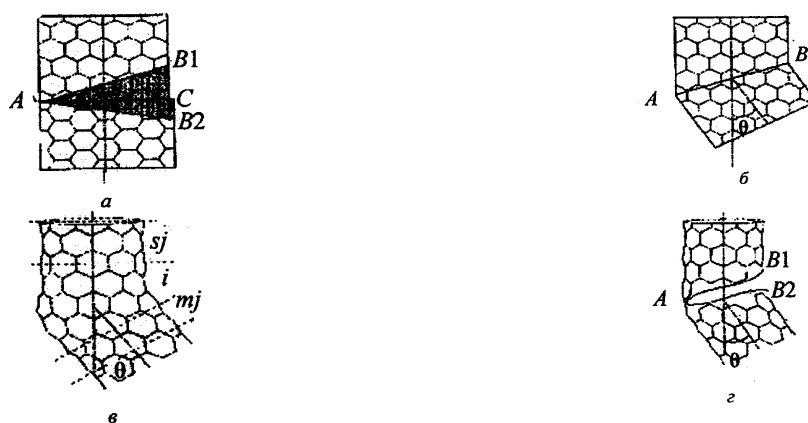


Рис. 17. Соединение (10,0) и (6,6) нанотрубок.

Пятиугольник в этой структуре находится с выпуклой стороны НТ, а семиугольник – с вогнутой. Механизм объясняется наличием одного из дефектов в исходной НТ (10,0) и/или (6,6). Авторы варьировали структуры с углами сгибания от 0 до 60°. Например, соединение НТ (10,0) с (17,0) под углом 34°; НТ (19,9) с (17,1) под

углом 26° ; НТ (10,10) с (16,2) – 26° ; ТН (10,10) с (12,8) – 8° , а НТ (10,10) с (11,9) всего лишь 4° . Проведены также *ab initio* расчеты.

Механизмы образования нанокольца, фуллеренов и нанотрубок

Нанокольца. Углеродные нанокольца – это тороиды, состоящие из атомов углерода. Они являются производными от НТ и аналогами олигомеров, в отличие от полимерных НТ. Более того, если НТ могут содержать на концах другие неуглеродные атомы (чаще все атомы металлов-катализаторов – Pt, Ni, Co и др.), то углеродные НК являются группировками, структура которых содержит лишь углерод.

Самый простой способ конструирования НК заключается в скручивании определенной углеродной НТ с последующим замыканием концов (рис. 18). Для характеристики НК используют два параметра: большой R и малый r радиусы. Реальные НК, которые образуются, имеют соотношение $R/r \sim 20$.

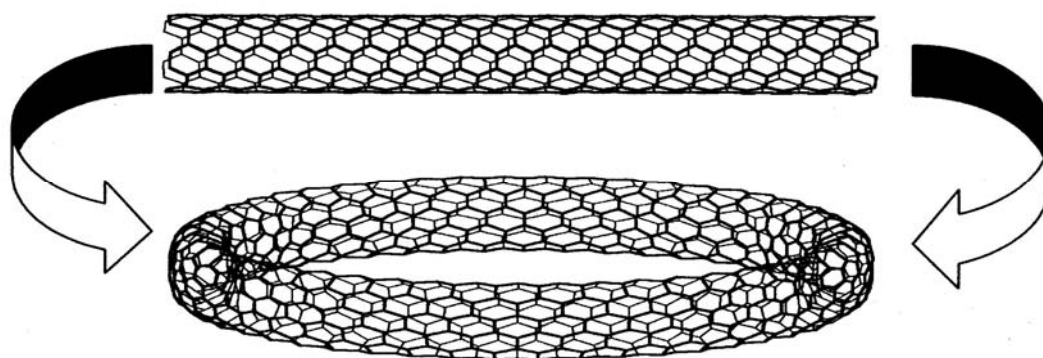


Рис. 18. Получение НК из НТ путем соединения концов.

Практическое образование НК зафиксировано на микрофотографии (рис. 19). Размер впервые полученного единичного НК составляет ~ 350 нм [81]. Их получают при пропускании ультразвука через раствор НТ в бензоле. Вариация размеров НК осуществляется изменением длины волны ультразвука.

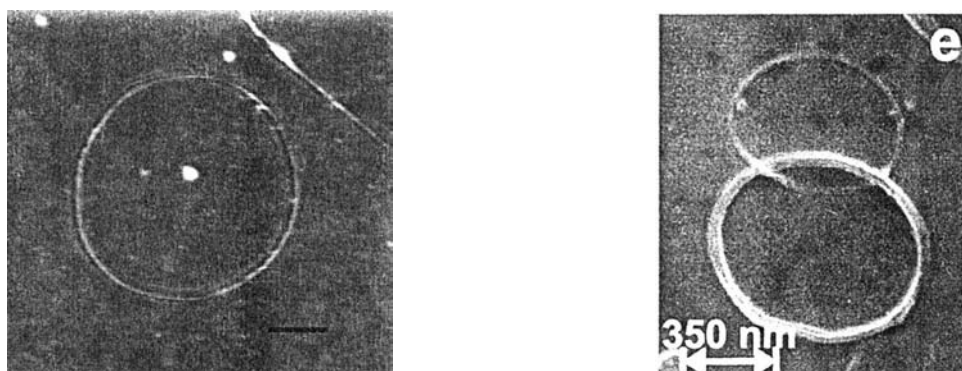


Рис. 19. Микрофотографии НК, полученные с помощью сканирующего силового микроскопа. Высота НК составляет 1,0-1,2 нм, а ширина – 4-8 нм [83].

6-нанокольца – более вероятный тип тороидов. Фактически этот тип НК можно рассматривать как замкнутую в нанокольцо НТ, построенную из одних шестичленных колец (рис. 20, *a*). В связи с тем, что НК могут иметь отличные от фуллеренов и нанотрубок химические и физические свойства, необходимость изучения их топологии является первоочередной задачей исследований.

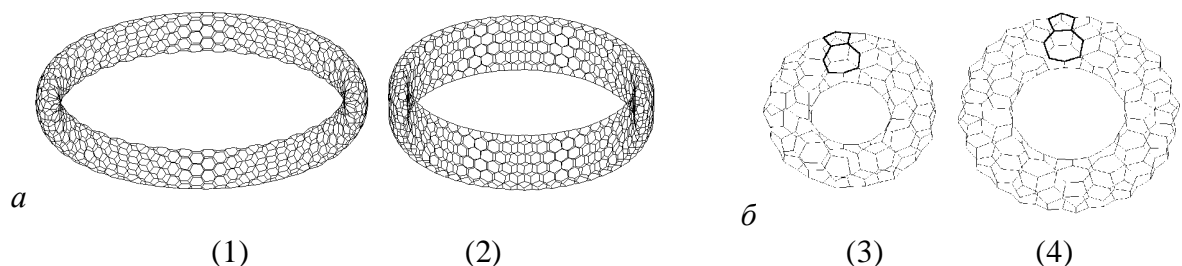


Рис. 20. *a* - Зигзагообразное C_{1280} (1) и кресловидное C_{1344} (2) 6-НК; *б* - 5,6,7-нанокольца C_{162} (3) и C_{216} (4).

5,7-нанокольца – классический пример 5,6,7- или 5,7-структур – так называемые «японские тороиды», описанные японскими авторами [82-86] (рис. 20, б). Они были теоретически рассчитанные Б. Дунлапом [87] и включают торы, поверхность которых построена с 5-, 6- и 7-членных колец (5,6,7-НК). Для получения таких НК используют перегруппировку Стоуна-Уэлса [32-37], авторы брали реально существующие 6-НК. Авторы моделировали наноторы C_{80} , C_{240} , C_{320} , C_{560} , C_{720} , C_{960} , C_{1040} , C_{1280} , C_{1680} . Структуры рассчитывались методами молекулярной динамики.

Изучалась стабильность 5,7-НК по отношению к изменению температуры от 0 до 2000 К. Все вышеописанные рассуждения относительно энергетики НТ с наличием в них дефектов, распространяются и на 5,7-НК. Разность рассчитанных энергий когезии между графитом и нанотором C_{240} составляет 0,1 эВ/атом, не в пользу последнего. Были изучены также как симметричные, так и асимметричные структуры и осуществлено сравнение их свойств.

В моделях углеродных 5,7-НК семиугольные кольца были необходимы, по утверждению авторов [32–37, 87], для создания отрицательной кривизны поверхности тора внутри отверстия.

Дж. Бергер и Дж. Аврон [88–90] предложили классификационную схему для широкого класса тороидальных молекул. Эта схема позволяет различать изомеры торов. В рамках схемы изучались торы с гладкой, несморщенной поверхностью, близкой к торам кругового вращения, которые содержат тригональные углеродные атомы и имеют углы между связями, близкие к 120° (более благоприятные из энергетических соображений). Все эти требования, которые выдвигаются к торам, позволили сформулировать правила разбивки на плитки. Фрагмент такой разбивки определяется множеством целочисленных индексов, характеризующих базисную «единичную ячейку», периодическое повторение которой образует тор. Эти индексы уточняют количество атомов в молекуле, ее аспектное соотношение, группу симметрии, хиральность и тому подобное.

Однако реальное образование ароматической поверхности с экзотическими семичленными кольцами маловероятно, поскольку до сих пор кольца такого размера были очень редким фрагментом, вероятнее всего дефектом, а не нормальной составной частью поверхности фуллеренов и НТ.

Механизмы образования фуллеренов. Многие группы исследователей, начиная с 1985 г., предпринимали неоднократные попытки объяснить механизм образования этих необычных углеродных структур. Несмотря на множество выдвинутых концепций, эта проблема до сих пор не решена. По мнению А. Мелкера и др. [91], можно выделить два основных подхода к решению проблемы: 1) умозрительный описательный подход; 2) подход, основанный на компьютерном моделировании и математических моделях.

Большинство исследователей сходятся на том, что основными концепциями образования фуллеренов являются две – «путь пятиугольника» и «путь фуллерена». В соответствии с моделью «путь фуллерена» [92], углеродные кластеры становятся

фуллеренами при 30-40 атомах в кластере, а дальнейший рост кластера происходит за счет вставки микрокластера C_2 или других малых фрагментов. М. Эндо и Х. Крото [93] предположили, что возможен дальнейший рост фуллерена вследствие вставки малых углеродных фрагментов в графитовую сетку (рис. 21). Активные места для вставки C_2 , по их мнению, должны находиться вблизи пятичленных циклов. Этот процесс является обратным процессу испускания C_2 , предложенному Р. Смолли и др. [94], в связи с экспериментами по индуцируемой лазером фрагментации четных углеродных кластеров. Однако процесс потери C_2 должен протекать через четырехцентровое переходное состояние и, следовательно, запрещен согласно правилу Вудварда-Гоффмана [94].

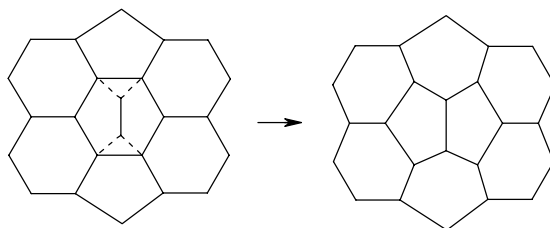


Рис. 21. Механизм расширения фуллерена на 2 углеродных атома за счет вставки C_2 .

Р. Саито и др. [95], изучавшие роль топологических дефектов в образовании стабильных фуллеренов и росте кристаллов графитовых нанотрубок, предложили возможные модели адсорбции микрокластера C_2 на дефектной ячеистой решетке, приводящей к смещению пятичленных циклов. Авторы предложили схему, согласно которой присоединение C_2 может происходить вдоль связи С-С с одновременным ее расщеплением, как показано на рис. 22. Однако такой процесс вызывает сомнения относительно его химической реализуемости.

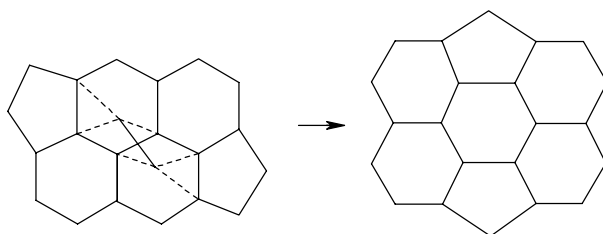


Рис. 22. Механизм вставки C_2 вдоль связи С-С [95].

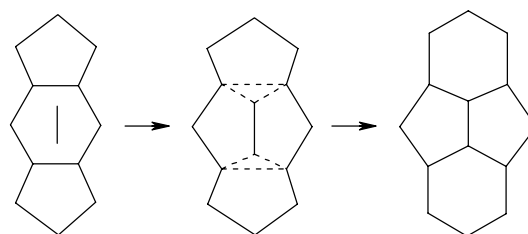


Рис. 23. Схема Эндо-Крото, включающая интермедиат согласованной вставки C_2 [99, 100].

Схема, предложенная М. Эндо и Х. Крото, использовалась также в работах [96, 97] для анализа механизма роста высших фуллеренов и углеродных нанотрубок. На основании алгоритма конструирования диаграмм сеток фуллеренов авторы разработали программу, позволяющую генерировать продукты вставки C_2 . Авторы [99, 100] ввели в схему Эндо-Крото интермедиат, предполагающий согласованную вставку C_2 (рис. 23), отметив, что в случае отсутствия факторов его стабилизации, такой интермедиат окажется неустойчивым и вновь распадется на исходные компоненты. Модель «пути пятиугольника» была выдвинута Р. Хауфлером [98], а также Р. Смолли и Р. Керлом [99]. Суть ее заключается в том, что в конденсирующихся парах углерода у свободно «парящих» графитовых листах имеются свободные связи. Стремление к

минимизации их количества приводит к тому, что в гексагональной графитовой сетке связи меняют свое положение, образуя пятиугольники. При этом вся структура сворачивается, чтобы, по крайней мере, одна прочная связь С-С заменила две свободных связи. В соответствии с «правилом пятиугольника» пятиугольники должны располагаться так, чтобы у них не было общего ребра, поскольку такая конфигурация очень неустойчива. Если этот процесс продолжается по мере роста слоев графита, то сетка из пятиугольников сворачивается до тех пор, пока противоположные края слоя не соединятся с образованием C_{60} . С помощью модели «пути пятиугольника» Р. Смолли и другие пытались объяснить тот факт, что C_{60} может образоваться с достаточно высокими выходами (~ 40% от всего испарившегося углерода). Они считали это следствием того, что аннелирование открытых графитовых слоев в оптимальную структуру (задаваемое правилом пятиугольника) происходит со скоростью, превышающей скорость их роста, в то же время пытаюсь избежать перегруппировки в замкнутый фуллерен до достижения размера C_{60} . Впоследствии правило пятиугольника было дополнено предположением о том, что рост C_{60} происходит в результате последовательного присоединения C_2 [100].

Р. Смолли и др. [101] предположили, что существует способ блокировки процесса замыкания, вследствие чего вместо фуллеренов образуются нанотрубки. Авторы назвали его «окольным путем к трубкам», сворачивающим с пути пятиугольника. Такое отклонение происходит в случае совместной конденсации с углеродным паром небольшого количества атомов металлов катализатора. При этом несколько атомов металла, хемисорбировавшись на растущем ребре, эффективно блокируют замыкание и вызывают отклонение с пути пятиугольника, приводя к быстрому образованию открытого кластера с достаточно большими размерами, чтобы возможно было его аннелирование в сфероидальный фуллерен. Тогда процесс следует по другому энергетическому пути, «пути трубки», приводящему к образованию НТ.

Т. Вакабаяши и У. Ачиба предложили аналогичную модель «сборки из колец» [102, 103], согласно которой фуллерены образуются из углеродных циклов подходящего размера (рис. 24).

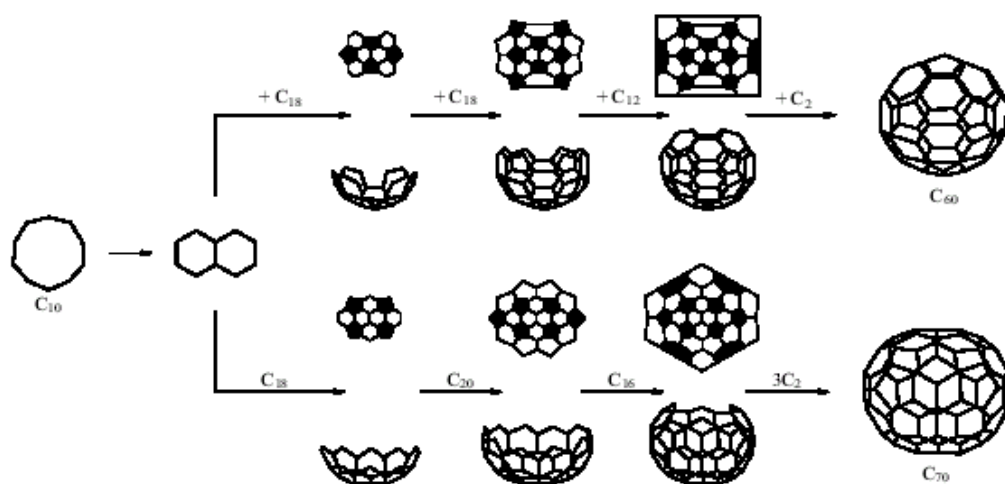


Рис. 24. Схема образования фуллерена C_{60} в модели «сборки из колец» [104–106].

В ряде работ в качестве возможного механизма образования фуллеренов предложен механизм отжига углеродных кластеров [104–110]. Сущность этого механизма демонстрирует схема, предложенная для процесса образования фуллеренов в плазме [104]: цепочка – кольцо – трехмерный полициклический кластер – превращение в фуллерен. Углеродные кластеры – предшественники фуллеренов –

могут образоваться в результате слипания атомов и микрокластеров, состоящих из нескольких атомов (при абляции графита) либо слипания нескольких кластеров, содержащих десятки атомов (например, при абляции высших оксидов углерода) [105]. Пример образования фуллерена по описанному механизму приведен на рис. 25.

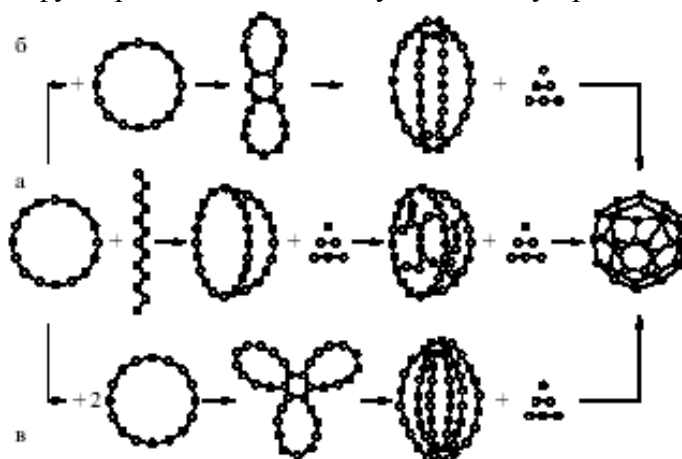


Рис. 25. Схема роста фуллерена по механизму отжига углеродных кластеров [109].

Отжиг углеродного кластера в фуллерен может происходить двумя возможными способами (рис. 26 [111] и рис. 27 [113]): 1) в результате постепенного превращения полициклического кластера через последовательность реакций перехода одного изомера в другой [112, 113]; 2) путем кристаллизации жидкого кластера [112, 114–120].

В пользу последней гипотезы высказываются, в частности, Ю. Лозовик и А. Попов [106], которые полагают, что образование фуллеренов происходит следующим образом: сначала образуются жидкие углеродные кластеры, затем эти кластеры кристаллизуются в фуллерены с испусканием атомов и микрокластеров.

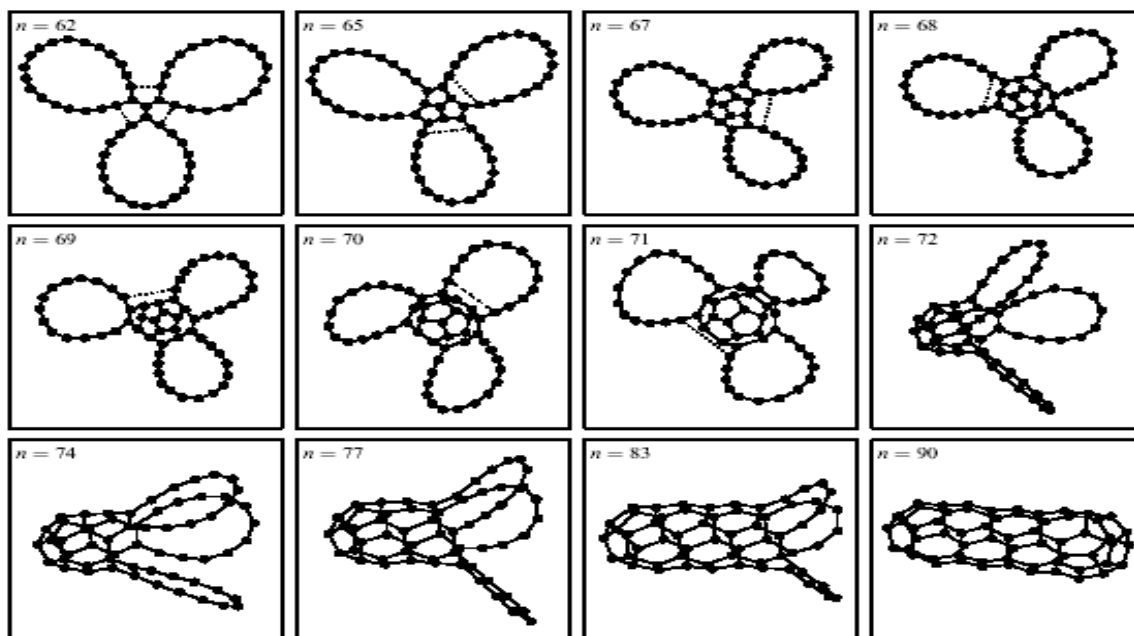


Рис. 26. Превращение трехциклического кластера C_{60} в фуллерен (n – число связей) [124].

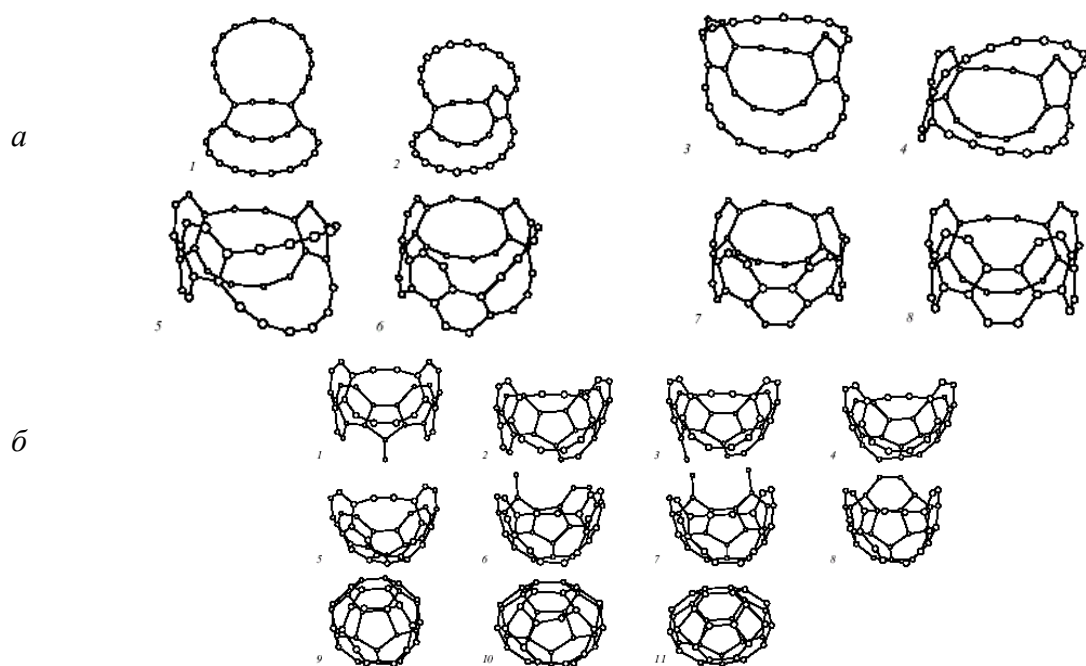


Рис. 27. *a* - Превращение трехмерного трехциклического кластера C_{36} в цилиндрический кластер; *б* - превращение цилиндрического кластера C_{36} в фуллерен [116].

В работе [118] механизм образования фуллеренов изучался с использованием теории функционала плотности и молекулярной динамики. На рис. 28 представлен процесс образования фуллерена C_{60} из двух циклов C_{30} . По достижении интермедиата 5 дальнейший рост происходит по спирали вокруг шестичленных циклов. Движущей силой всего процесса роста, по мнению авторов, является выигрыш в энергии вследствие образования sp^2 σ -связи.

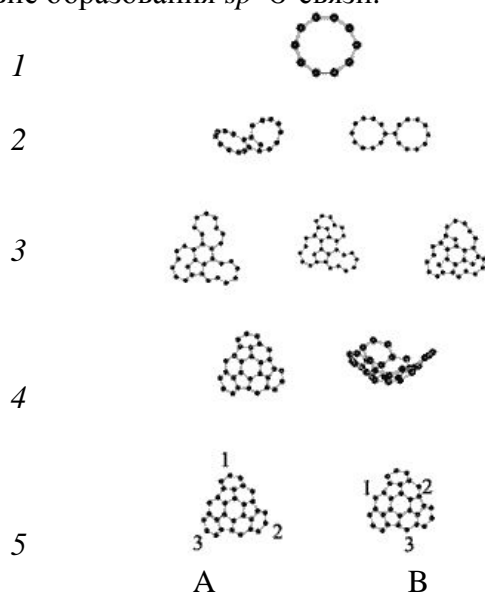


Рис. 28. Предположительная схема синтеза-сборки молекул фуллеренов [126]: 1 – образование углеродных цепочек из моноатомного пара; 2, 3 – сталкивание кольцевых структур с образованием одного из возможных углеродного кластера-зародыша; 4, 5 – три возможных способа столкновения между кластерами-зародышами А и В (1А-1В, 2А-2В, 3А-3В), (1А-2В, 2А-3В, 3А-1В), (1А-3В, 2А-1В, 3А-2В).

Возможная схема синтеза-сборки фуллеренов, основанная на анализе сходства между экспериментально зафиксированными углеродными структурами, предложена в работе [121]. Согласно этой схеме на первой стадии происходит синтез углеродных структур в виде линейных цепочек из моноатомного потока плазмы. На второй стадии линейные структуры замыкаются при достижении длины цепи до 10 и более атомов. Следует отметить, что на основании экспериментальных данных авторы считают предпочтительным образование двоек и десятков. Затем происходит последовательное сталкивание и соединение этих структур с образованием углеродных кластеров-зародышей. На этом этапе для C_{70} также идет поглощение микрокластеров C_2 .

На рис. 29 приведен один из возможных путей, по которому идет процесс образования фуллеренов C_{60} и C_{70} . Для молекул фуллеренов с числом углеродных атомов > 70 возможны кластеры-зародыши с количеством фрагментов больше трех и большей размерностью самих фрагментов. Симметрия и молекулярный вес конечного продукта синтеза зависит от симметрии кластера-зародыша.

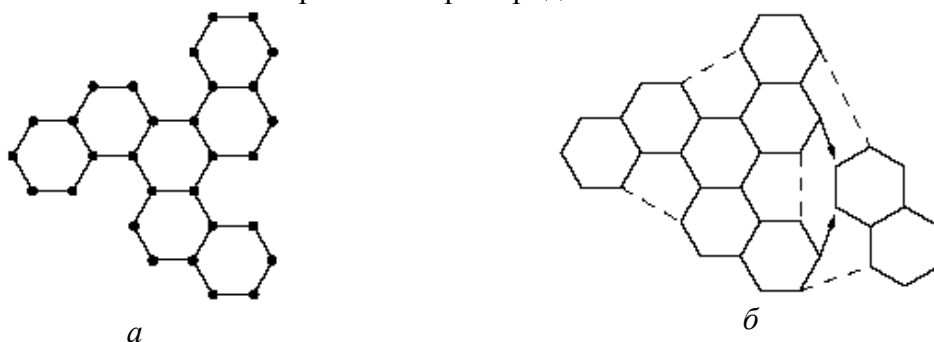


Рис. 29. Возможный способ синтеза фуллерена C_{60} из графитовых фрагментов: *a* – фрагмент графита, который может составить половину фуллерена C_{60} ; *б* – характер формирования части замкнутого кластера углерода из фрагментов графита [123, 128].

Когда количество кластеров-зародышей возрастает, они начинают сталкиваться, в результате чего происходит сборка больших кластеров с последующей кристаллизацией в молекулы фуллеренов. При этом количество эффективных столкновений, приводящих к наращиванию углеродного скелета, зависит от симметрии образующихся кластеров-зародышей. У кластера-зародыша высокой симметрии больше вероятность эффективных столкновений, которые приводят к образованию фуллерена с высокой симметрией. Например, в случае с C_{60} кластер-зародыш должен иметь главную ось симметрии C_3 (см. рис. 28, позиция 4). Если симметрия кластера-зародыша низка (C_1), то вероятность появления фуллерена на его основе уменьшается, поскольку он имеет в своей структуре участки поверхности, недоступные для эффективных столкновений, приводящих к фуллерену.

В данной модели влияние электронного строения и энергетических характеристик как факторов в процессе высокотемпературного синтеза, считалось незначительным. Р. Лагоу и др. [119] предложили модель аннелирования длинной цепи в фуллерен через промежуточное образование спиральной структуры.

Менее распространена модель образования фуллеренов из фрагментов графита. Согласно этой концепции, сборка фуллеренов происходит из плоских листков, оторвавшихся от графитового слоя при абляции [124]. На рис. 29 изображена форма графитовых листков, сворачивающихся в чашечки – полусферы C_{60} , которые в дальнейшем, соединяясь с меньшими графитовыми фрагментами, образуют фуллерен C_{60} .

В работе [122] сообщалось об образовании фуллеренов в результате пиролиза «рваных» однослойных НТ под действием ультразвука. Пример такой НТ представлен

на рис. 30. Ультразвук играет важную роль в процессе пиролиза рваных однослойных НТ и образовании фуллеренов. Так, в отсутствие ультразвуковой обработки при прочих равных условиях пиролиз не происходил, и, соответственно, фуллерены не были обнаружены. Проведенные исследования и анализ позволили авторам предположить такой механизм: «рваные» однослойные НТ содержат множество дефектов и отверстий, способствующих разложению НТ на ароматические фрагменты. Большинство этих фрагментов обладают нестабильной структурой и продолжают распадаться на меньшие фрагменты, например C_2 . Несколько ароматических фрагментов с размерами и конформацией, пригодными для образования фуллеренов, могут расти в фуллерены.

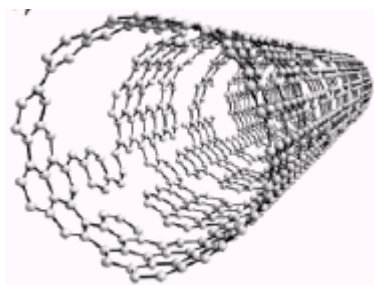


Рис. 30. Трехмерная модель «рваной» однослойной нанотрубки [122].

Высказывалось также предположение о том, что фуллерены могут возникать в результате отрыва углеродных фрагментов от колпачков образующихся из графита нанотрубок [122]. Сами НТ, согласно этому механизму, являются продуктами отрыва углеродных фрагментов от графеновых «желобов». Простейшим фуллереном, который может быть «срезан» с конца (5,5)-НТ, является фуллерен C_{60} .

Известна еще одна концепция образования фуллеренов – модель «улитки». Эта модель представлена, в частности, в работах [123–127]. В соответствии с ней углеродный кластер, растущий в плазме при получении фуллеренов, имеет форму изогнутого графенового листка, связи между атомами которого образуют пяти- и шестиугольники, аналогично структуре фуллерена. Стремясь к минимизации числа свободных связей, листок в процессе роста сворачивается. Часть растущих кластеров случайно замыкаются в фуллерены; остальные же растут так быстро, что несовершенства в структуре не успевают устраняться. Поэтому растущие стороны пятиугольников переходят на противоположную сторону подобно переросшему ногтю. Дальнейший рост приводит к образованию структуры, по форме похожей на закрученную в спираль раковину улитки, и тогда растущие стороны крайних пятиугольников уже не могут соединиться со сторонами таких же пятиугольников на противоположном краю, которые окажутся внутри образующейся спирали. Данная модель предполагалась также как механизм образования сажи в пламени [128]. Однако, экспериментального подтверждения модель «улитки» не получила.

В работе [129] высказано предположение о том, что углеродные колпачки, состоящие из пяти- и шестиугольников, могут быть интермедиатами в процессах образования фуллеренов и НТ. На основании теоретических исследований структуры и замыкания колпачков сделан вывод, что наиболее стабильны углеродные колпачки из шести изолированных пятиугольников, которые либо соединяются друг с другом, приводя к фуллеренам, либо растут, образуя цилиндрические НТ путем присоединения малых углеродных фрагментов к свободным связям.

Исследования возможных интермедиатов в процессе образования C_{60} [130] были выполнены в рамках квантово-химического метода *ab initio* HF/4-31G. На

основании полученных результатов авторы пришли к выводу, что ядро интермедиата оказывает более существенное влияние на его энергию, чем число свободных связей или смежных пятиугольников. Так, структуры с ядром-шестиугольником характеризуются меньшими значениями энергии, чем интермедиаты с ядром-пятиугольником. Исходя из данных расчетов, авторы вывели возможные маршруты образования фуллеренов из структур предшественников через интермедиаты (рис. 31). Вычисленные термодинамические параметры реакций димеризации и присоединения между двумя чашеобразными интермедиатами позволяют предположить, что такие реакции благоприятны для образования фуллеренов.

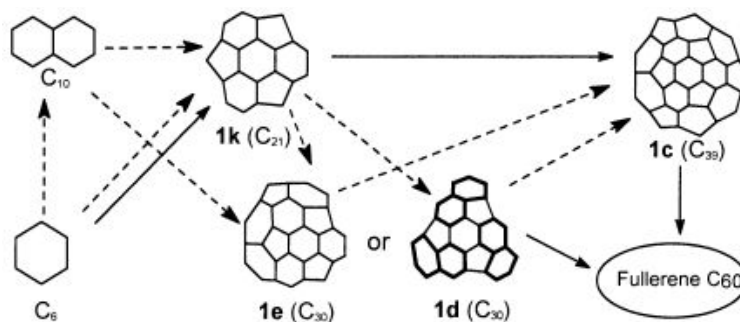


Рис. 31. Возможная схема образования C₆₀ [130].

В работе [131] рассмотрен механизм образования фуллеренов и одностенных НТ с точки зрения сильного возбуждения внутренних степеней свободы промежуточных частиц, образующихся при рекомбинации. В электродуговом реакторе количество столкновений с малыми кластерами углерода (C, C₂, C₃) сравнимо с количеством столкновений с атомами He. В этих условиях сброс внутренней энергии растущих кластеров углерода происходит главным образом вследствие выброса малых осколков, а рост кластеров – за счет слипающихся кластеров, которые крупнее выбрасываемых осколков. Таким образом, механизм роста кластеров сводится к последовательному удвоению их удельного веса. Свое мнение авторы обосновывают результатами исследований превращения масс-спектров испаряемых лазером образцов C₆₀ и C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₄, при последовательном увеличении мощности лазера. Обнаружено, что вначале с ростом мощности лазера появляются признаки образования (C_n + C₂) метастабильных комплексов. Затем наблюдается появление пиков осколков C_{n-2}, C_{n-4}, C_{n-6} ... спадающей амплитуды. При дальнейшем росте мощности лазера появляются пики с массами димеров и тримеров соответствующего фуллерена с сопутствующим набором подпиков частичного разрушения комплексов с выбросом C₂. На основании полученных данных авторы делают вывод о склонности возбужденных молекул фуллеренов к слипанию с последующей стабилизацией вследствие выброса небольшого осколка. Исследования сажи, полученных в реакторе, обнаруживают присутствие в них большого количества невымываемых толуолом фуллеренов. Следовательно, в саже, помимо полностью сформированных фуллеренов, имеется еще много либо недостроенных осколков, либо слипшихся фуллереновых кластеров, невымываемых толуолом. Эти фрагменты под действием излучения лазера масс-спектрометра достраиваются до фуллеренов и дают мощные фуллереновые пики. Присутствие атомов металлов Co, Ni (катализаторов образования НТ) в дуге приводит к полному исчезновению этих пиков. По мнению авторов, это свидетельствует о том, что атомы металлов препятствуют образованию кластеров сферической формы.

Предлагается [132, 133] механизм образования фуллеренов из так называемых кластеров «скрытой» фазы – кватаронов. Согласно этому механизму в пересыщенной

среде сначала образуются полые кватароны, которые по мере установления связей между атомами углерода трансформируются в жесткие кластеры (фуллерены). По мнению автора к формированию фуллеренов приводят следующие варианты эволюции образующихся кватаронов с изменением их радиуса (r) и количества атомов (n) на поверхности: $r \downarrow n \uparrow$, $r \downarrow n$, $rn \uparrow$, а в некоторых случаях – $r \downarrow n \downarrow$, $r \uparrow n \uparrow$. В результате кватароны радиусом от δ до 4δ (где δ – величина, близкая к ван-дер-ваальсовому диаметру атомов) формируют широкий спектр фуллеренов. Например, углеродные кватароны радиуса $r = \delta = 0,345$ нм, образуют жесткие кластеры от C_{15} ($r \downarrow n$) до C_{90} ($rn \uparrow$), а кватароны радиуса 2δ – от C_{60} до C_{360} . На основе кватаронов радиусом $r = 4\delta$ формируются фуллерены от C_{240} до C_{1440} . Однако достижение верхней границы маловероятно, поскольку к этому размеру кватароны становятся двух-трехболобочечными или плотными образованиями и, как следствие, формируют многослойные, вложенные друг в друга, фуллерены или кристаллические частицы.

Механизмы образования нанотрубок. На основе разных моделей образования можно, основываясь на атомной конструкции или блочной сборке, объяснить формирование НТ. При этом ключевую роль играют статические ядерные взаимодействия. В общем случае рассматривают исходную конструкцию, которой является графеновый слой с небольшим количеством атомов углерода или, чаще всего, цилиндр с одной либо несколькими замкнутыми шестиугольными полосами (слоями).

По мнению авторов [80, 134], механизм образования ОНТ имеет две стадии: *первая стадия* – образование ядер с последующим непосредственным ростом НТ; *вторая* – твердофазное формирование, более вероятно и происходит при диффузии к поверхности кластера атомов углерода, образуя ОНТ. Для квазиравновесного состояния вторая стадия синтеза ОНТ наиболее решающая – на этой стадии определяется радиус (размер) и хиральность будущей НТ. Однако, инициирование радиуса и хиральности является не менее важным условием. Исходной моделью [134] выбрали два соседних графеновых слоя, из которых и развивается цилиндрический рукав. Края слоев, взаимодействуя между собой, дают кластер, так называемый стартовый каркас (рис. 32). Движущей силой данного процесса следует считать ван-дер-ваальсовские взаимодействия двух соседних слоев, а также, что особенно важно, краевых углеродных атомов. Приведенный *zip*-механизм, по мнению авторов, хорошо объясняет образование хиральных ОНТ и количественно описывает структурные характеристики НТ. Зиппирование начинается со свободных связей двух соседних графеновых слоев (рис. 33). Потенциальная энергия замкнутых слоев выше (шаг 2), так как структура становится более напряженной. Решеточная релаксация и напряжения уменьшаются при достижении большего радиуса кривизны. Это приводит к образованию удлинненного цилиндрического рукава. Образованный рукав (шаг 3–5) имеет оптимальную конфигурацию для последующего превращения (шаг 6). Оптимальный радиус структуры составляет $\sim 0,75$ нм.

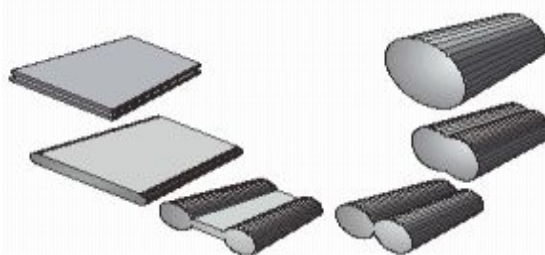


Рис. 32. Промежуточные стадии *zip*-механизма [134].

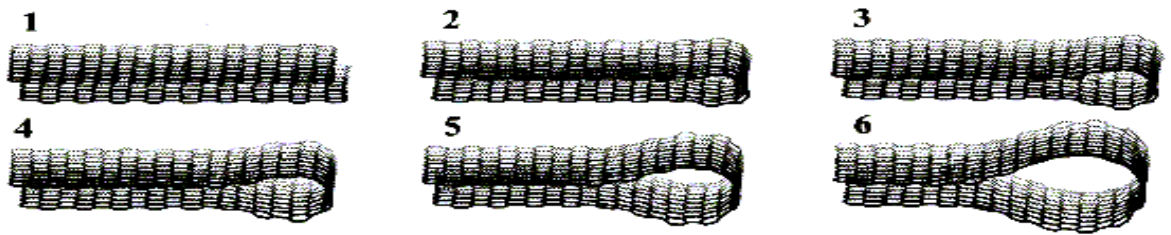


Рис. 33. Формирование оптимальной конфигурации зародышей ОНТ [134].

Энергия структуры определяется по формуле

$$E_{tot} = E_{elast} - E_{vdW}. \quad (30)$$

Энергия эластичности пропорциональна числу атомов и квадрату кривизны

$$E_{elast} \propto N/R^2 \sim L/R. \quad (31)$$

Нумерационный коэффициент, предложенный [135] для идеального цилиндра,

$$E_{elast} \cong 9,8 \text{ эВ} \times L/R. \quad (32)$$

Рассчитанный ван-дер-ваальсовский член имеет вид:

$$R_m^2 = 9E_c/8W, \quad (33)$$

где $W \cong 0,035$ эВ/атом, и дает характеризующий радиус R_m . На рис. 34 показано зиппирование (сшивание) двух графеновых слоев. Роль возникающих дефектов является ключевой для сшивания. Энергия конечного состояния намного ниже, чем исходной структуры.

Самые первые модели роста ОНТ связывали этот процесс [136] с достройкой полусферы фуллерена, закрепленной на подложке таким образом, что срез кластера повернут вверх. Авторы считают, что растут преимущественно замкнутые НТ. Димеры C_2 размещаются в процессе адсорбции в активных зонах тубулена (непосредственно вблизи пятичленных колец НТ), увеличивая количество шестичленников в стенках цилиндра. В работе [137] проиллюстрирована возможность роста открытой НТ. В этом случае для образования следующего слоя шестиугольников на «кресловидном» срезе достаточно добавлять димеры C_2 ; при «зигзагообразном» срезе на первом этапе процесса необходимы тримеры C_3 для обеспечения гексагонального строения следующего слоя; в дальнейшем процесс протекает только при участии кластеров C_2 .

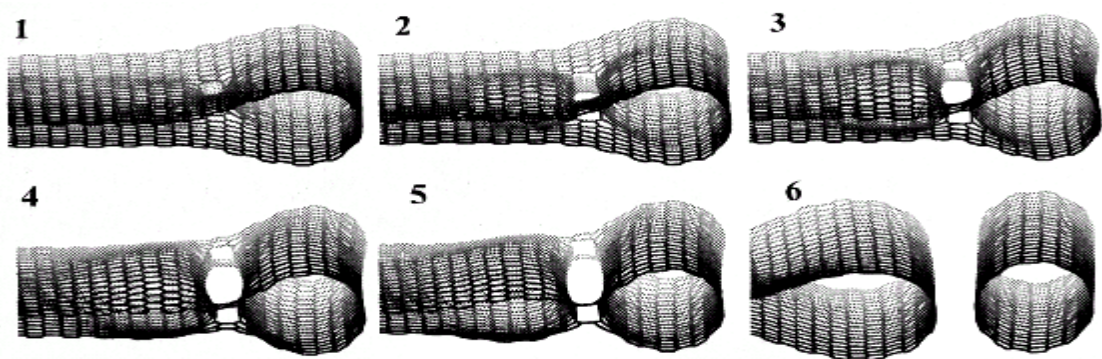


Рис. 34. Зиппирование с образованием ОНТ (МД-симуляция) [141,142].

Как отмечено в работе [122], стартовые предпосылки процессов [137] имеют свои недостатки, поскольку в качестве прекурсора необходимо иметь полусферы фуллеренов. В связи с большим количеством оборванных связей возникновение такой структуры в свободном состоянии маловероятно. Кроме того, полусфера фуллерена должна адсорбироваться на поверхности инертной частью [138], а не срезом, что характеризуется большей активностью, при наличии все тех же оборванных связей,

что также маловероятно. Вариантом прекурсора роста открытых НТ по механизму [138, 139], может служить [139] графеновая сетка, согнутая в кольцо. Ее край выполняет те же функции, которые приписываются срезу фуллерена; рост НТ объясняется присоединением димерного кластера C_2 .

Другой механизм роста ОНТ предложен в [140], где роль прекурсора приписывается полиеновым кольцам, найденным при лазерной абляции графита, для частиц C_n ($10 \leq n \leq 40$), при $n > 40$ – сферические. Согласно утверждению авторов [140], «свертывание» моноциклических колец в полициклические может привести в конечной стадии к образованию фуллерена или НТ. Эта модель роста НТ подтверждается тем, что в данном процессе принимает участие катализатор, активизирующий его.

Схематически модель роста НТ из зародышей – полиенового кольца, изображена на рис. 35, *a-e*. На первой стадии плоское кольцо (*a*) в присутствии катализатора (например карбида кобальта Co_mC_n) в плазме поддается искривлению (*цис*- или *транс*- типа (*б*)) аналогично кольцам в кристаллическом карбине. *Цис*-форма может выступать прекурсором для получения ахиральных НТ в процессе присоединения димеров C_2 (стадия *в*). *Транс*-форма полиенового кольца способна генерировать больший спектр цилиндрических структур (схемы *г-е*). Частицы катализатора согласно [140] не принимают непосредственного участия в формировании геометрии НТ.

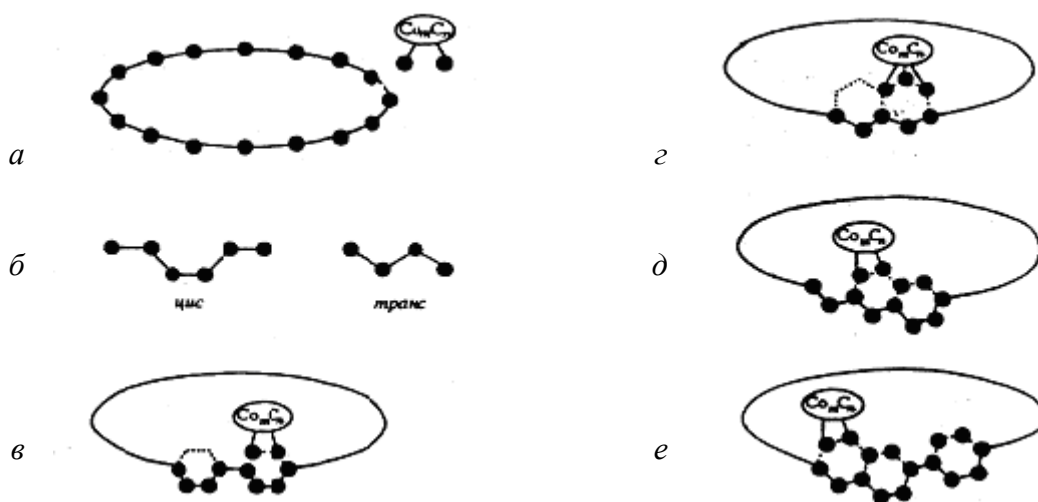


Рис. 35. Модель роста НТ на основе полиенового кольца: кресловидной (*в*), зигзагообразной (*г*), хиральных (*д, е*) НТ [140]. Показан катализатор Co_mC_n .

В ряде других моделей основное внимание в росте ОНТ уделяется роли подложки и катализаторов. Механизм роста ОНТ на алмазовидных кристаллах предложен авторами [141, 142] в рамках феноменологической модели. Рассмотрена поверхность типа (111); принципиальным условием начала процесса является наличие наноразмерного дефекта поверхности. Им может быть инородный (одновалентный) атом, «закрывающий» один из атомов углерода верхнего монослоя. Полученный таким способом «наноостров» окружен по периметру атомами углерода, которые содержат свободные связи, ориентированные по нормали к поверхности, и вступают во взаимодействие с ионами парогазовой фазы. Осаждение ионов приводит к образованию кольца – «корня» НТ, способного к следующему самостоятельному росту. Стартовые условия образования первого слоя (6,0) – цилиндра приведены на

рис. 36. Выделены атомы субстрата (○), атомы «корня» НТ (●) вокруг атомов на поверхности, закрытого одновалентным ионом (⊙), и атомы стенки трубки (●).

Идеология модели [141] достаточно универсальна и позволяет качественно объяснить формирование ОНТ при любых процессах синтеза, в том числе и наиболее популярных – каталитически стимулируемых. Нужно учесть, что каждый предыдущий атом углерода, взаимодействуя с «поверхностными» состояниями наноструктуры, формирует свою «свободную» связь и становится активным центром адсорбции следующего атома (рис. 37).

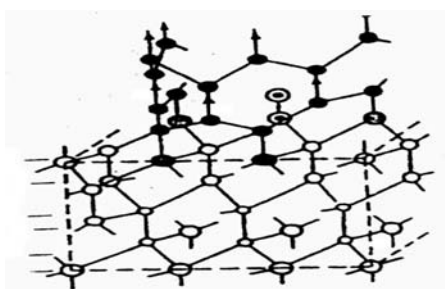


Рис. 36. Схема роста (6,0) НТ [141, 142].

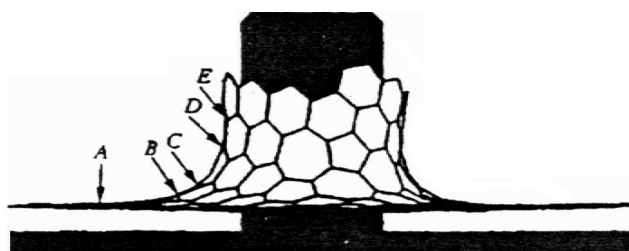


Рис. 37. Схема формирования ОНТ [141, 142].

В рассмотренных моделях предлагается рост НТ за счет атомов углерода, которые адсорбируются из газовой фазы на активные позиции прекурсоров, или за счет вставки атомов (их микрокластеров) в растущие активные зоны НТ.

Другие механизмы роста предусматривают возможность формирования НТ за счет образования графеновых оболочек вблизи частиц катализаторов в результате определенных миграционных процессов, «стягивающих» поверхностные слои в трубчатые структуры. Не исключена вероятность одновременного участия обоих механизмов [142], когда, например, для металлических частей большого размера на первом этапе осаждения на поверхности образуется слой карбида, и только потом возникают «корни» ОНТ.

Микроскопическая модель роста НТ на поверхности металла-катализатора развита в работе [143, 144]. В качестве стартовой модели рассмотрена плоская поверхность металла, покрытая шестиугольной сеткой атомов углерода, образующейся при первичном осаждении. При молекулярно-динамическом моделировании атомных процессов особое внимание уделяют энергетическим эффектам при перестройке геометрии исходного слоя в участке сгибания элементарных многоугольников в основе ОНТ. Показано, что единственно возможным мотивом является перестройка многоугольников по типу 7—5—7. Следующие углеродные атомы осаждаются на карбидно-металлической поверхности и далее мигрируют к основе ОНТ, образуя при этом шестиугольный ствол ОНТ.

Модели роста БНТ изучены очень слабо, их описание дано в работах [142, 145, 146]. Единственной резонной моделью является модель роста спиральных МНТ. Последовательность этапов формирования НТ представлена на рис. 38. В качестве зародышей НТ выступают связанные с субстратом полусферы фуллера. В зависимости от способа его сечения рост ствола «первичной» трубки может развиваться по идеальному цилиндровому варианту. Если же в основе НТ есть пятиугольные кольца, то возможен наклон стенки НТ относительно нормали к поверхности. Будучи хиральной или ахиральной, она четко задает шаблон наложения (ахирального или хирального соответственно) графенового слоя следующей трубки, что определяется энергией взаимодействия пары графеновых сеток. Третий слой уже

не имеет однозначного определения энергетического состояния. Это приводит к возможности взаимной переориентации системы коаксиальных трубок (например, повороты вокруг общей оси).

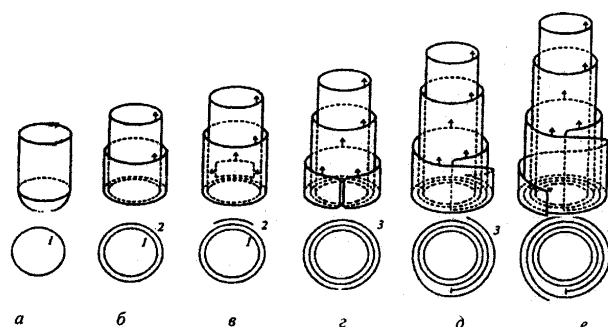


Рис. 38. Основные стадии роста МНТ (а–е) по спиральному типу. Внизу – поперечный срез соответствующих структур. 1–3 – графеновые слои, отмечен край дислокаций [142, 145, 146].

Выход из этой ситуации авторы [145] видят в образовании боковых дислокаций, которые являются энергетическим стабилизатором системы. В результате структура МНТ осуществляется не наложением следующей сетки, а достройкой спирали. Важно, что спиралевидные пары НТ (несколько пар) боковых дислокаций имеют противоположный знак. Наличие дислокаций приводит к некоторому увеличению объема НТ (рис. 39). Условием окончания роста МНТ является ориентация дислокаций строго параллельно оси трубки.

Авторы [147] предполагают, что ароматическая поверхность (АУП), например такая, которая составляет элемент графита, имеет зигзагообразный край и ограничивает ряд линейно аннелированных бензольных колец (так называемый *аценовый ряд*).

Кресловидный край ограничивает ряд ангулярно аннелированных бензольных колец (*феновый ряд*). Однако форма края графенового слоя этими двумя очевидными случаями не исчерпывается. Авторы полагают, что нельзя исключать появления пяти- и семичленных колец, в том числе содержащих карбеновые атомы. Для описания структуры и реакционной способности краевых участков АУП применялись квантовохимические методы расчета. Свойства ключевых фрагментов изучали на примере модельных соединений с использованием методов HF и MP2 (программа GAMESS), а влияние включения фрагмента в жесткую систему АУП оценивали с помощью полуэмпирических расчетов. Использовали как результаты расчета полной энергии модельных структур со свободными электронами, так и величины энергий гидрирования, характеризующие их реакционную способность в процессах связывания.

Удобной моделью для изучения степени возбужденности и реакционной способности краевых фрагментов АУП оказался нафталин. Его 1,8-бирадикальное состояние моделирует элемент структуры зигзагообразной кромки АУП, а 1,2-бирадикальное состояние отвечает кресловидной кромке АУП. Энергия гидрирования (ΔH) в данном случае дает возможность оценить и реакционную способность бирадикалов, и их относительную устойчивость. Согласно расчету, ΔH 1,2-нафтилидена (*s*) более, чем на 146,3 кДж/моль ниже, чем ΔH 1,8-нафтилидена (*s*). Триплет последнего еще менее устойчив.

Рассмотрение молекулярных орбиталей бирадикалов показывает, что если у вицинального бирадикала имеет место существенное π -взаимодействие, приводящее к

частичной троевязанности (бензиновая структура), то у 1,8-бирадикала такая возможность стабилизации отсутствует. С целью поиска равноценного варианта строения зигзагообразного края АУП нами проанализированы варианты изомерных структур и промоделирован механизм роста поверхности. Так, основываясь на существенном вкладе *бензиновой* стабилизации, рассмотрен вариант изомеризации зигзагообразного края аценового ряда в цепочку аннелированных азуленов (рис. 39).

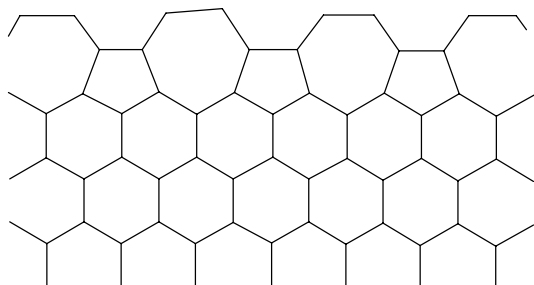


Рис. 39. Элемент графита с краем из аннелированных азуленов [147].

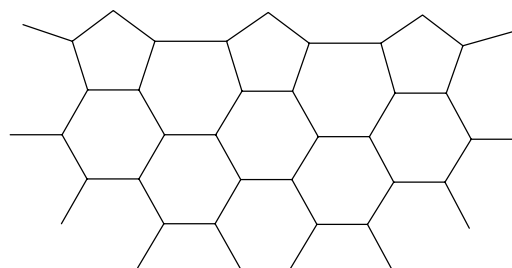


Рис. 40. Элемент графита с краем из цепи карбеновых фрагментов [147].

Расчеты показали, что ΔH 4,5-азулинидена (*s*) до нафталина на 65,9 кДж/моль меньше, чем для ΔH 1,8-нафтилидена (*s*), что указывает на очевидную предпочтительность полирадикальных структур азулиниденевой кромки, по сравнению со стандартным 1,8-полирадикалом зигзагообразного края. В процессе роста кресловидного края АУП можно выделить две очевидные стадии. Первая заключается в присоединении атома углерода с образованием пятичленного цикла с радикальным центром (рис. 40). Вновь образовавшийся центр является формально карбеном, ближайшим аналогом которого можно считать нафтацелиден. В синглетном состоянии такой карбен стабилизируется, отдавая свои электроны в роматическую полициклическую систему. Вторая стадия – присоединение атома углерода с расширением пятичленного цикла и превращением его в еще один бензиновый фрагмент. Хотя при расчетах на фенантреновом фрагменте и показано, что нафтацелиден образуется быстрее, чем далее превращается в пирин, однако в жесткой структуре АУП вследствие сильных пространственных напряжений, вносимых пятичленным циклом первого, соотношение скоростей должно претерпевать инверсию. Поэтому для кресловидного края АУП не следует ожидать существенного вклада нафтацелиденовых фрагментов.

Моделирование процесса роста азулинового края последовательным присоединением восьми углеродных атомов наиболее выгодным образом показало, что на всем маршруте этого процесса имеется две ключевые (особо устойчивые) структуры – с выступающими инденилиденовым и азулиноинденилиденовым фрагментами. Очевидно, такая структура боковых фрагментов кромки является характерной для всего азулинового края. В случае роста зигзагообразного края по маршруту последовательного присоединения углеродных атомов наблюдается лишь плавное увеличение устойчивости промежуточных состояний от наименее выгодного первичного внедрения до последнего акта, завершающего образование углеродного скелета нафталина на внешней кромке. Особенностью такого процесса – невыгодность на первой стадии прямого внедрения углерода в шестичленный цикл ацена. Предпочтительнее будет внедрение со скелетной перегруппировкой до структуры, где просматривается пенталиновый фрагмент. Уже на следующем этапе зигзагообразная

структура восстанавливается, а выступающий фрагмент приобретает структуру аценафтина.

Таким образом, при рассмотрении процессов с участием фрагментов АУП следует учитывать и другие, кроме зигзагообразного и кресловидного, варианты строения края. На примере углеродных нанотрубок исследовано влияние напряжений, связанных с искажением АУП, на структуру свободного конца трубок как в зигзагообразном, так и в кресловидном варианте.

В литературе описаны также другие механизмы синтеза НТ, например в газовой фазе [148], коллоидных растворах [149] и некоторые другие [82, 150, 151].

Физико-химические свойства замкнутых ароматических поверхностей, нанотрубок и наноклец

Замкнутые ароматические поверхности. Первая работа по квантовохимическим расчетам молекулы C_{60} [10] появилась в 1973 г., т.е. за 12 лет до открытия фуллеренов. В последующих работах учитывались собственные коэффициенты молекулярных орбиталей, вычисленные из диаграмм энергетических уровней C_{60} [152, 153].

Многие ранние теоретические работы оказали большое практическое влияние на развитие химии фуллеренов. Так, к тому времени, когда В. Кречмер, Д. Хаффман и К. Фостиропулос [154] начали исследовать структуру полученного ими в препаративных количествах углеродного кластера с помощью ИК-спектроскопии, уже существовали ИК-спектры, рассчитанные четырьмя разными рабочими группами для молекулы со структурой C_{60} [155, 156].

Значительное внимание в теоретических исследованиях фуллеренов уделяется стабильности углеродных кластеров. Расчеты резонансной энергии C_{60} разными квантово-химическими методами, пренебрегавшими или учитывавшими приблизительно его сферическую геометрию и использовавшими разные стандартные вещества, давали совершенно разные результаты. В то же время в некоторых работах [153] был сделан вывод, что молекула C_{60} должна быть термодинамически стабильнее бензола, в других работах [157] прогнозировалась очень малая, возможно даже недостаточная для выделения вещества стабильность. Хотя были достигнуты значительные успехи в расчетах термодинамической и кинетической стабильности сферических углеродных кластеров, однако проблема полностью не была решена.

Существует множество публикаций, посвященных квантовохимическому исследованию электронного строения бакминстерфуллерена C_{60-I_h} , его изомеров, других углеродных кластеров. Расчеты выполнялись простым и расширенным методами Хюккеля [158–165], MNDO [166–171] и AM1 [172–175], неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП в различных базисах [175–178], методами CNDO [161, 179, 180], INDO [181], Паризера-Парра-Попла с учетом взаимодействия конфигураций [182–185], X_α -методом [186, 187], другими методами [188–192]. Для расчетов углеродных структур использовались также методы молекулярной динамики [193–195].

Все 60 атомов C_{60-I_h} эквивалентны по симметрии и, следовательно, согласно теории Хюккеля характеризуются единственной величиной кулоновского интеграла α , тогда как связи образуют два множества (30 ребер 6-6 и 30 ребер 5-6 с длинами r_h и r_p , соответственно) и должны описываться двумя параметрами резонансного интеграла. Шестьдесят МО Хюккеля охватывают сокращаемое представление

$$\Gamma(O_{60}, I_h) = A_g + T_{1g} + T_{2g} + 2G_g + 3H_g + 2T_{1u} + 2T_{2u} + 2G_u + 2H_u. \quad (34)$$

Решение матрицы смежности 60×60 дает следующие результаты для орбитальных энергий: $\varepsilon_k = \alpha + \lambda_i \beta$, где $\lambda_i = +3 (a_g), +2,7566 (t_{1u}), +2,3028 (h_g), +1,8202 (t_{2u}),$

+1,5616 (g_u), +1 ($g_g + h_g$), +0,6180 (h_u), -0,1386 (t_{1u}), -0,3820 (t_{1g}), -1,3028 (h_g), -1,4383 (t_{2u}), -1,6180 (h_u), -2 (g_g), -2,5616 (g_u), -2,6180 (t_{2g}). Диаграмма энергетических уровней π -МО приведена на рис. 41.

Таким образом, в молекуле C_{60} имеется 30 связывающих и 30 разрыхляющих π -МО. Она характеризуется закрытой электронной оболочкой с зазором ВЗМО–НСМО $0,7566|\beta|$ (у C_2H_4 и C_6H_6 $2|\beta|$) и общей энергией резонанса $(0,5527|\beta|$ на атом), приближающейся к таковой графита $(0,5761|\beta|$ на атом в той же модели).

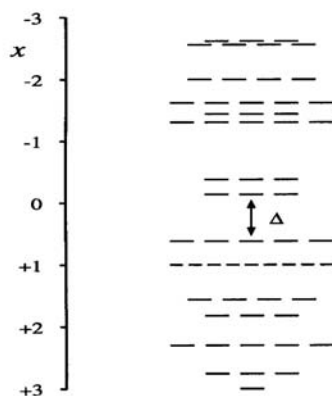


Рис. 41. π -энергетические уровни C_{60} в простом приближении Хюккеля. Каждая орбиталь имеет энергию $\alpha + \lambda_i \beta$ (величины λ_i перечислены в тексте); β предполагается одинаковым для всех связей; $\Delta = 0,7566 |\beta|$ – энергетический зазор ВЗМО–НСМО [196].

Нейтральный фуллерен C_n , рассматриваемый как π -система, содержит n электронов, расположенных на $n\pi$ -орбиталях. Значения собственных величин Хюккеля λ_i находятся в пределах $+3 \geq \lambda_i > -3$. Если собственные величины расположены в порядке убывания от $\lambda_1 = +3$, а орбитали заполняются в соответствии с правилами Хунда, то возможны следующие типы электронной конфигурации [197]: 1) в случае открытой оболочки $-\lambda_{n/2} = \lambda_{n/2+1}$; 2) $\lambda_{n/2} \neq \lambda_{n/2+1}$ – конфигурация со всеми спаренными электронами, может быть трех типов: а) закрытая ($\lambda_{n/2} > 0 \geq \lambda_{n/2+1}$); б) псевдозакрытая ($\lambda_{n/2} > \lambda_{n/2+1} > 0$); в) мета-закрытая ($0 \geq \lambda_{n/2} > \lambda_{n/2+1}$). Оптимальным для π -связывания является случай а, однако среди фуллеренов он встречается сравнительно редко – в рядах липфрогов и углеродных цилиндров. Наиболее распространен случай б. Он менее выгоден с точки зрения π -связывания в нейтральной молекуле. Такая структура может быть подвержена искажению Яна–Теллера второго порядка и характеризуется дефицитом отрицательного заряда, при котором захват дополнительных электронов должен привести к повышенной π -стабилизации в простой одноэлектронной теории. Псевдозакрытая конфигурация преобладает среди фуллеренов. На данный момент фуллереновых структур с мета-закрытой электронной конфигурацией – случай в – не обнаружено.

Для большинства фуллеренов можно сделать следующие предположения [198]: 1) большинство фуллеренов выше C_{20} имеют связывающую ВЗМО, т.е. $\lambda_{n/2} > 0$ для большинства фуллеренов с $n \geq 24$; 2) для большинства фуллеренов выполняется условие: $n_+ \geq n_-$, где n_+ , n_0 , n_- – числа положительных, нулевых и отрицательных собственных величин фуллеренового графа, соответственно. В случае липфрогов и фуллеренов со спорадическими закрытыми оболочками $n_+ = n_- = n/2$. В случае

углеродных цилиндров при $n \neq 84$, $n_+ = n/2$, $n_0 = 1$, $n_- = n/2 - 1$. У псевдозакрытых фуллеренов $n_+ > 1/2 > n_-$.

Контрпримеры к этим предположениям, найденные П. Фаулером [198] в ряду тетраэдрических и икосаэдральных фуллеренов, содержат как минимум 628 углеродных атомов и, по мнению автора, не могут служить опровержением правила, предсказывающего электронную дефицитность для подавляющего большинства фуллеренов [199]. В связи с этим возрастает интерес к высшим фуллеренам. Их изучают теоретическими методами, позволяющими прогнозировать, для какого количества атомов углерода следует ожидать формирование относительно стабильных фуллеренов.

Известно, что в гомологическом ряду фуллеренов C_N , где $N \rightarrow \infty$, происходит закономерное изменение их энергетической стабильности [200, 201]. Согласно расчетам [201] эта стабильность однозначно связана со степенью гибридизации валентных электронов атомов углерода sp^2 . Иллюстрация такого положения приведена авторами [202]. Они утверждают, что фуллерен C_{60} заметно отличается от остальных фуллеренов: энергия атомизации и степень гибридизации конфигурации sp^2 у него максимальны. Это является показателем наибольшей стабильности этого фуллерена среди других в гомологическом ряду аллотропического вида углерода. Приведенные энергии атомизации авторы использовали для расчета целого ряда термодинамических функций фуллеренов.

Рассчитаны следующие термодинамические функции [202]: энтальпия (ΔH°_{293K}), теплоемкость (C_p°), энтропия (S°) и свободная энергия (потенциал Гиббса) $-\Phi^{\circ}_{293K}$. Методика их расчета заключалась в следующем: исходя из расчета методом ГО ЛКАО энергии атомизации (E_a) исследуемых объектов проводился количественный анализ их упруго-динамического состояния в рамках приближений однопараметрической модели энергии межатомного взаимодействия; вычислялись упругий модуль всестороннего сжатия (β , кг/м²), температура аморфизации (T_m , К), температура Дебая (θ_D , К), коэффициент линейнотермического расширения (α_T , К⁻¹), коэффициент теплопроводности (λ , Дж/см·с); коэффициент теплоемкости (C_p , Дж/г·К):

$$\beta = (z \cdot E_a \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}) / 2d^3; \quad (35)$$

$$T_m = (E_a \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}) / 21k; \quad (36)$$

$$\theta_D = (11/4 \cdot 10^{-6}) \cdot (E_a/A)^{0,5} \cdot h / (dk); \quad (37)$$

$$\alpha_T = k / (z \cdot E_a \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}); \quad (38)$$

$$\lambda_{\phi} = (z^{0,5} \cdot E_a \cdot k \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}) / (dh); \quad (39)$$

$$C_p = (6kT^2/\theta_D^2) \cdot (1,5 \cdot T/\theta_D) / M; \quad T < \theta_D. \quad (40)$$

Здесь z – координационное число ближайшего окружения, d – среднее расстояние между атомами в таком окружении, см; $k=1,38 \cdot 10^{-16}$, эрг·К⁻¹, $h=1,05 \cdot 10^{-27}$ эрг·с (постоянные Больцмана и Планка соответственно). Рассчитанные таким способом характеристики приведены в табл. 3.

Таблица 3. Упруго-динамические характеристики фуллеренов в нормальных условиях

C_N	$B \cdot 10^6$	T_m	Θ_D	$\alpha_T \cdot 10^6$	Λ_{ϕ}	C_p
C_{20}	3,69	3015	907	3,8	0,124	0,75
C_{60}	4,63	3780	1016	3,0	0,155	0,63
C_{76}	4,43	3620	994	3,1	0,148	0,65
C_{84}	4,09	3340	955	3,4	0,137	0,69
C_{90}	3,89	3180	932	3,6	0,130	0,72
Графит	4,97	4060	1053	2,8	0,166	0,59
Алмаз	7,74	4740	1140	1,8	0,224	0,52

Исходя из этих характеристик, определяли термодинамические функции фуллеренов по формулам:

$$\Delta H_T = -E_a + \int C_p dT; \quad (41)$$

$$\Delta S_T = \int (C_p/T) dT; \quad (42)$$

$$\Delta \Phi_T = \Delta H_T - T\Delta S_T. \quad (43)$$

Видно, что экстремальное состояние C_{60} среди прочих фуллеренов, отмеченное в упомянутой в статье [201], подтверждается приведенными результатами. Как упруго-динамические характеристики рассмотренных фуллеренов, так и их термодинамические функции свидетельствуют о максимальной энергетической устойчивости и прочности C_{60} .

Несмотря на то, что в термодинамическом отношении в нормальных условиях все фуллерены, включая C_{60} , уступают другим модификациям углерода – алмазу, графиту, саже, характеристики которых также приведены в табл. 3, они вполне устойчивы и в нормальных условиях не переходят в другие модификации углерода. Все вышеприведенные характеристики вычислены для консолидированного состояния фуллеренов, не учитывающего влияния свободной их поверхности. При геометрическом анализе фуллеренов установлено, что связь диаметра атома углерода $d(C)$ и диаметра фуллерена $D(F)$ может быть определена из эмпирического соотношения

$$D(F) = d(C) \ln N(2,6 - 0,22 \ln N), \quad (44)$$

где N – индекс в выражении формулы фуллерена C_N .

Распространяя эти геометрические соотношения на общие вопросы связи поверхностной $E(s)$ и объемной $E(v)$ энергий в наномасштабных объектах, можно вывести подобную зависимость в отношении этих энергий для общего случая:

$$E(v) = 4,8E(s) \ln N(1 - 0,11 \ln N). \quad (45)$$

В этом соотношении под параметром N подразумевается число атомов (или молекул), выходящих на поверхность наночастицы, а отношение числа атомов объема и поверхностного слоя определяется первым соотношением. Таким образом, энергетическая стабильность углеродных фуллеренов, включая наиболее устойчивый C_{60} , в полтора-два раза меньше, чем в компактных модификациях углерода (графита и алмаза). Причина этого заключается в более низкой степени гибридизации sp^2 -конфигураций валентных электронов и в разрыхляющем влиянии поверхностных состояний атомов.

Химические превращения фуллерена связаны как с превращениями с сохранением углеродного скелета, так и с частичным сохранением каркаса C_{60} .

Простейшими реакциями для фуллеренов служит реакция электрофильного присоединения, например электрона [203] (рис. 42). Реакция идет по 6-грани.

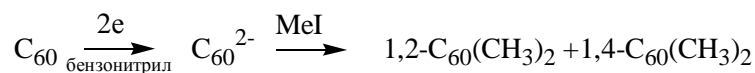


Рис. 42. Смесь изомеров диметилдигидрофуллерена в соотношениях 1,4:1 соответственно [203].

Для фуллеренов также характерны реакции образования комплексов с электронодонорными молекулами (тетрафенилпорфинат хрома (II), феро- и кобальтоценами) а также с другими соединениями, имеющими ароматические и двойные связи, по схеме: $C_{60} + nD \rightarrow [D]^+ C_{60}^{n-}$ [204]. Кроме того, для фуллеренов характерны реакции нуклеофильного присоединения, которые по сравнению с электрофильным присоединением, является более характерным, но и более трудным, так как фуллерены, по своей природе – это акцепторы. Однако, этот тип реакций может быть многообещающим для получения производных фуллеренов.

Реакции алкилирования и арилирования протекают примерно одинаково [205, 206], то же самое наблюдается в случае взаимодействия с магниорганическими

соединениями ($RMgBr$), где $R=Me, t-Bu, Et, i-Pr, Ph$ и др. [207]. В этих работах также описываются изомерные продукты присоединения.

Рассмотрено получение циклопропановых производных фуллеренов по связи 6-6 при взаимодействии диэтилового эфира 2-бромалоновой кислоты в толуоле по внутримоллекулярному механизму нуклеофильного замещения S_Ni [208]. Автор также изучил циклопропанирование C_{60} метил 2-хлорацетилацетата, ω -бромацетофенона и др. Взаимодействие с аминами происходит примерно так же, поскольку нуклеофильность первичных и вторичных аминов достаточна для этого [207].

Изучены также [4+2] циклоприсоединение (реакция Дильса-Альдера) [209] [3+2] циклоприсоединение [210], [2+2] циклоприсоединение [211].

Нанотрубки и нанокольца. Как уже известно [64], НТ и НК принципиально мало чем отличаются друг от друга. Эти структуры построены из шестиугольной сетки, только с той разницей, что НК являются замкнутой трубкой в тороидальное образование. Поэтому и свойства НТ и НК будут схожими или отличаться, но с небольшими поправками.

Авторы [212–215] для описания магнитных свойств НТ применили упрощенную $k-p$ - модель. Установлено, что в магнитном поле, перпендикулярном к оси нанотрубки, все НТ являются диамагнетиками подобно графеновым сеткам. При приложении поля вдоль оси НТ возникает эффект Ааронова-Бома. В результате углеродные НТ могут коренным образом менять тип проводимости (металл \leftrightarrow полупроводник) в зависимости от величины магнитного потока Φ . При этом дисперсия зон и величина ЗЩ будут осциллировать в зависимости от Φ с периодом $\Phi=hc/e$. Были проведены оценки намагниченности (M) и магнитной восприимчивости (χ), которые сопоставлялись с результатами измерений, сделанными в работах [216, 217].

Тепловые свойства НТ и НК изучены слабо вследствие очевидных затруднений, связанных с характеристическими размерами объектов. В работе [218] рассматривался вопрос о размерности (радиусе) наноструктур, которые позволили бы обозначить «границу» между тепловыми свойствами НТ и графита. Представив C_v как сумму фоновой (C_ϕ) и электронной ($C_{эл}$) теплоемкостей, авторы [218] предложили выражение, определяющее их вклады в C_v для хиральных (металлических) и ахиральных (полупроводниковых) НТ, а также для изолированной графеновой сетки и графита. Для однослойных НТ получено [218], что в области низких температур (T), C_v определяется возбуждением акустических фонов ($C_\phi/C_{эл}\sim 10^2$), причем для малых радиусов НТ (<10 нм) справедлива аппроксимация $C_v\sim T$, тогда как для изолированного графена и графита зависимость приобретает вид $C_v\sim T^{2-3}$. Для больших радиусов (>10 нм) температурные зависимости для НТ и графита будут совпадать, и в таких условиях эксперимента они неразличимы. Для многослойных НТ соответствующие параметры будут принимать усредненные значения между таковыми для однослойных НТ.

В работе [219] методом спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭЭП) получены спектры остовых электронов (K -серия, переходы с $C1_s$ -уровней). Наиболее интенсивный максимум СЭЭП для графита имеет ~ 27 эВ и соответствует состоянию смешанных $\sigma + \pi$ -зон. Это значение уменьшается для НТ в зависимости от их радиуса до значения ~ 16 эВ, природу которого объясняют наличием поверхностных плазмонов. Метод СЭЭП позволил также определить стехиометрию и структуру зон проводимости нанотрубок [219].

Удельную поверхность НТ, составляющую ~ 600 м²·г⁻¹, можно эффективно использовать в качестве катализаторов или подложек для катализаторов, а также она может служить материалом электродов электрохимических конденсаторов. Кроме того, нанотрубки могут быть использованы в качестве аккумуляторов газов и даже фуллеренов.

Механические свойства НТ и НК представляют исключительный интерес. Оценки показали, что среди известных материалов, нет аналогов НТ и НК, способных проявлять сравнимые с ними характеристики по соотношениям прочность/размер. Более подробно эти исследования описаны в работах [220, 221].

Литература

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C₆₀ Buckminster-Fullerene. // *Nature*. – 1985. – V. 318. – P. 162–163.
2. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C₆₀: A new form of carbon. // *Nature*. – 1990. – V. 347. – P. 354–358.
3. Taylor R., Hare J.P., Abdul-Sada A.K., Kroto H.W. Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C₆₀ and C₇₀: The third form of carbon // *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* – 1990. – V. 20. – P. 1423–1425.
4. Ettl R., Chao I., Diederich F., Whetten R.L. Isolation of C₇₆, a chiral (D₂) allotrope of carbon // *Nature*. – 1991. – V. 353. – P. 149–153.
5. Diederich F., Whetten R.L., Thilgen C., Ettl R., Chao I., Alvarez M. Fullerene isomerism: isolation of C_{2v}-C₇₈ and D_{3h}-C₇₈ // *Science*. – 1991. – V. 254. – P. 1768–1770.
6. Diederich F., Ettl R., Rubin Y., Whetten R.L., Beck R., Alvarez M., Anz S., Sensharma D., Wudl F., Khemani K.C., Koch A. The Higher Fullerenes: Isolation and Characterization of C₇₆, C₈₄, C₉₀, C₉₄, and C₇₀, an Oxide of D_{5h}-C₇₀ // *Science* – 1991. – V. 252. – P. 548–551.
7. Kikuchi K., Nakahara N., Wakabayashi T., Honda M., Matsumiya H., Moriwaki T., Suzuki S., Shiromaru H., Saito K., Yamauchi K., Ikemoto I., Achiba Y. Isolation and identification of fullerene family: C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₉₀ and C₉₆ // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 188, N 3–4. – P. 177–180.
8. Jones E.H. Ariadne // *New Scientist*. – 1966. – V. 35. – P. 245.
9. Osawa E. Superaromaticity // *Kagaku (Kyoto)*. – 1970. – V. 25. – P. 854–863.
10. Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдре и карбо-s-икосаэдре // *Докл. АН СССР*. – 1973. – Т. 209, №3. – С. 610–612.
11. Davidson R.A. Spectral analysis of graphs by cyclic automorphism subgroups // *Theor. Chim. Acta*. – 1981. – V. 58. – P. 193–231.
12. Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. Fullerenes from the Geological Environment // *Science*. – 1992. – V. 257. – P. 215–217.
13. Daly T.K., Buseck P.R., Williams P., Lewis C.F. Fullerenes from a fulgurite // *Science*. – 1993. – V. 259. – P. 1599–1601.
14. Jehlička J., Ozawa M., Slanina Z., [Obar]sawa E. fullerenes in solid bitumens from pillow lavas of precambrian age (MĪTOV, Bohemian Massif) // *Full. Sci. Technol.* – 2000. – V. 8. – P. 449–452.
15. Heymann D., Chibante L.P.F., Brooks R.R., Wolbach W.S., Smalley R.E. Fullerenes in the cretaceous–tertiary boundary layer // *Science*. – 1994. – V. 265. – P. 645–647.
16. Becker L., Bada J.L., Winans R.E., Bunch T.E. Fullerenes in Allende meteorite // *Nature*. – 1994. – V. 372. – P. 507.
17. Becker L., Bunch T.E., Allamandola L.J. Higher fullerenes in the Allende meteorite // *Nature* – 1999. – V. 400 – P. 227–228.
18. Becker L., Bunch T.E. Fullerenes, fullerenes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Allende meteorite // *Meteoritic and Planetary Sciences*. – 1997. – V. 32. – P. 479–487.
19. Becker L., Poreda R.J., Bada J.L. Extraterrestrial helium trapped in fullerenes in the sudbury impact structure // *Science*. – 1996. – V. 272. – P. 249–252.

20. Penrose R. *Shadows of the mind: A search for the missing science of consciousness.* – Oxford University Press, 1994. – 480 p.
21. Корнилов М.Ю. Нужен трубчатый углерод // *Химия и жизнь.* – 1985. – №8. – С. 22–23.
22. Martel R., Shea H.R., Avouris Ph. Rings of single-walled carbon nanotubes // *Nature.* – 1999. – V. 398. – P. 299.
23. Соколов В.И., Станкевич И.В. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // *Успехи химии.* – 1993. – Т. 62, № 5. – С. 455–470.
24. Klein D.J., Seitz W.A., Schmalz T.G. Icosahedral symmetry carbon cage molecules // *Nature.* – 1986. – V. 323. – P. 703–706.
25. Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., Hite G.E. Elemental carbon cages // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – P. 1113–1127.
26. Fowler P.W. How unusual is C₆₀? Magic numbers for carbon clusters // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 131, N. 6. – P. 444–450.
27. Fowler P.W., Cremona J.E., Steer J.I. Systematics of bonding in non-icosahedral carbon clusters // *Theor. Chim. Acta.* – 1988. – V. 73. – P. 1–26.
28. Coxeter H.S.M. Virus macromolecules and geodesic domes / In: *A spectrum of mathematics.* Ed. by J.C. Butcher. – Oxford / Auckland: Oxford University Press/Auckland University Press, 1971. – P. 98.
29. Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., Hite G.E. C₆₀ carbon cages // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 130. – P. 203–207.
30. Соколов В.И. «Лепестковая» модель для гомоатомных полиэдров с аксиальной симметрией: поиск хиральных и полярных структур в семействе C_n // *Докл. РАН.* – 1993. – Т. 325, № 3. – С. 540–543.
31. Manolopoulos D.E., May J.C., Down S.E. Theoretical studies of the fullerenes: C₃₄ to C₇₀ // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 181. – P. 105–111.
32. Fowler P.W., Manolopoulos D.E. *An atlas of fullerenes.* – Oxford, Clarendon Press, 1995. – 400 p.
33. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 128, N 5–6. – P. 501–503.
34. Coulombeau C., Rassat A. Isomères du footballène : une première famille de 71 isomères ayant 12 cycles pentagonaux et 20 cycles hexagonaux // *J. Chim. Phys.* – 1991. – V. 88, N 2. – P. 173–189.
35. Fowler P.W., Manolopoulos D.E., Ryan R.P. Isomerisations of the fullerenes // *Carbon.* – 1992. – V. 30, N 8. – P. 1235–1250.
36. Manolopoulos D.E., Fowler P.W., Ryan R.P. Hypothetical isomerisations of LaC₈₂ // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – P. 1225–1226.
37. Fowler P.W., Manolopoulos D.E., Ryan R.P. Stone–Wales pyracylene transformations of the isomers of C₈₄ // *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* – 1992. – P. 408–410.
38. Plestenjak B., Pisanski T., Graovac A. Generating fullerenes at random // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 1996. – V. 36. – P. 825–828.
39. Mitchell D., Fowler P.W., Zerbetto F. A generalized Stone – Wales map: energetics and isomerizations of C₄₀ carbon cages // *J. Phys. B* – 1996. – V. 29, N 21. – P. 4895–4906.
40. Balaban A.T., Schmalz T.G., Zhu H., Klein D.J. Generalizations of the Stone–Wales rearrangement for cage compounds, including fullerenes // *J. Mol. Struct. (Theochem)* – 1996. – V. 363, N 3. – P. 291–301.
41. Babić D., Trinajstić N. Pyracylene rearrangement classes of fullerene isomers // *Comput. Chem.* – 1993. – V. 17, N 3. – P. 271–275.
42. Babić D., Bassoli S., Casartelli M., Cataldo F., Graovac A., Ori O., York B. Generalized stone–wales transformations // *Mol. Sim.* – 1995. – V. 14. – P. 395–401.

43. Astakhova T.Yu., Vinogradov G.A. New isomerization operations for fullerene graphs // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 1998. – V. 430. – P. 259–268.
44. Astakhova T.Yu., Vinogradov G.A. Fullerene notation and isomerization operations // *Ful. Sci. Technol.* – 1997. – V. 5, N 7. – P. 1545–1562.
45. Astakhova T.Yu., Vinogradov G.A. New isomerization mechanisms for fullerenes // *Ful. Sci. Technol.* – 1998. – V. 6, N 6. – P. 1037–1055.
46. Endo M., Kroto H.W. Formation of carbon nanofibers // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 6941–6944.
47. Datta K., Banerjee M., Mukherjee A.K. Strongly subspectral pairs in C_{50+10n} and C_{60+12n} fullerenes via a common generic graph // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1, N 12. – P. 2919–2922.
48. Brocas J. Double cosets and enumeration of permutational isomers of fixed symmetry // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108, N 6. – P. 1135–1145.
49. Hässelbarth W. On the interrelation between orbits and double cosets // *Theor. Chim. Acta.* – 1985. – V. 67. – P. 339–367.
50. Mead C.A. Table of marks and double cosets in isomer counting // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109, N 7. – P. 2130–2137.
51. Fujita S. Unit subduced cycle indices with and without chirality fittingness for I_h group. An application to systematic enumeration of dodecahedrane derivatives // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1990. – V. 63. – P. 2759–2769.
52. Fujita S. Soccerane derivatives of given symmetries. Systematic enumeration by means of unit subduced cycle indices. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1991. – V. 64. – P. 3215–3223.
53. Fujita S. Systematic classification of molecular symmetry by subductions of coset representations // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1990. – V. 63. – P. 315–327.
54. Fujita S. Chirality fittingness of an orbit governed by a coset representation. Integration of point-group and permutation-group theories to treat local chirality and prochirality // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112, N 9. – P. 3390–3397.
55. Shao Y.H., Wu J., Jiang Y. Enumeration and symmetry of substitution isomers // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, N 37. – P. 15064–15067.
56. Shao Y.H., Jiang Y. Symmetry of hydrogenated C_{60} // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 242, N 1. – P. 191–195.
57. Shao Y.H., Jiang Y. Enumeration of $B_{24-m}N_m$ Cages // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, N 5. – P. 1554–1558.
58. Shao Y.H., Wu J., Jiang Y. Isomer counting and isomer permutation representation // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 248, N 5–6. – P. 366–372.
59. Fowler P.W. Isomer counting using point group symmetry // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1995. – V. 91, N 15. – P. 2241–2247.
60. Balasubramanian K. Enumeration of chiral and positional isomers of substituted fullerene cages (C_{20} – C_{70}) // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97, N 27. – P. 6990–6998.
61. Balasubramanian K. Enumeration of isomers of substituted fullerene cages C_{20} – C_{50} // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 202, N 5. – P. 399–405.
62. Balasubramanian K. Enumeration of chiral and achiral edge and face substitutions of buckminsterfullerene // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 237, N 3–4. – P. 229–238.
63. Friepertinger H. The cycle index of the symmetry group of the fullerene C_{60} // *MATCH* – 1996. – V. 33. – P. 121–138.
64. Корнилов М.Ю., Михайленко А.В., Любчук Т.В., Плахотник В.В., Замковой В.И., Шигорин М.А. Фуллерены и нанотрубки – новые ароматические поверхности В: Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы. – Минск, 2001, С. 91–98.
65. Lenosky Th., Gonze X., Teter M., Elser V. Energetics of negatively curved graphitic carbon // *Nature*. – 1992. – V. 355. – P. 333–335.
66. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46, N 3. – P. 1804–1811.

67. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Electronic structure of chiral graphene tubules // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 60, N 18. – P. 2204–2207.
68. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю. Фуллерены – основа материалов будущего – Киев: ИПМ НАНУ, 2001. – 148 с.
69. Terrones H., Mackay A.L. Triply periodic minimal surfaces decorated with curved graphite // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 207, N 1. – P. 45–50.
70. Bernaerts D. et al. Structural aspects of carbon nanotubes // *in* *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives* (Ed. H. Kuzmany) – Singapore: World Scientific, 1995. – 551 p.
71. Корнілов М.Ю., Плахотник В.В., Ісаєв С.Д., Михайленко О.В., Любчук Т.В., Реутов Д.В. Новий підхід до кодування нанотрубок та б–нанокілець // *Наукові записки НаУКМА.* – 2002. – № 20. – С. 509–515.
72. Руденко І.В., Михайленко А.В., Корнілов М.Ю. Моделирование нанотрубок и наноторов // П'ята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". – Київ – 2004. – С. 81.
73. Zhou O., Fleming R. M., Murphy D. W., Chen C. H., Haddon R. C., Ramirez A. P., Fleming M. S. R. Defects in Carbon Nanostructures // *Science.* – 1994. – V. 263. – P. 1744–1747.
74. Ebbesen Th.W. Carbon nanotubes: preparation and properties. – USA: CRC, Boca Raton, Fla. – 1997. – P. 296.
75. Tsang S.C., Oliveira P., Davis J.J., Green M.L.H. The structure of the carbon nanotube and its surface topography probed by transmission electron microscopy and atomic force microscopy // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 249, N 5–6. – P. 413–422.
76. Tersoff J., Ruoff R.S. Structural properties of a carbon–nanotube crystal // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 73, N 5. – P. 676–679.
77. Charlier J.C, Michenaud J.P. Energetics of multilayered carbon tubules // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 70, N 12. – P. 1858–1861.
78. Iijima S., Ichihashi T., Ando Y. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth // *Nature.* – 1992. – V. 356. – P. 776–778.
79. Han J., Jaffe R.L., Kong J., Dai H. Observation and modeling of single–wall carbon nanotube bend junctions // *Phys. Rev. B* – 1998. – V. 57, N 23. – P. 14983–14989.
80. Rotkin S.V., Zharov I., Hess K. Zipping of graphene edge results in [10,10] tube formation // *Electronic Properties of Molecular Nanostructures; (XVth International Winterschool/Euroconference, Kirchberg, Tirol, Austria, 3–10 March 2001)*, edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth. AIP Conference Proceedings – 2001. – V. 591. – P. 454–457.
81. Martel R., Shea H.R., Avouris Ph. Rings of single–walled carbon nanotubes // *Nature.* – 1999. – V. 398. – P. 299.
82. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур — фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // *Успехи физ. наук.* – 1997. – Т. 167, № 7. – С. 751–774.
83. Itoh S., Ihara S., Kitakami J. Toroidal form of carbon C360 // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47, N 3. – P. 1703–1704.
84. Itoh S., Ihara S., Kitakami J. Toroidal forms of graphitic carbon // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47, N 19. – P. 12908–12911.
85. Itoh S., Ihara S. Toroidal forms of graphitic carbon. II. Elongated tori // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48, N 11. – P. 8323–8328.
86. Johnson J.K., Davidson B.N., Pederson M.R., Broughton J.K. Energetics and structure of toroidal forms of carbon // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50, N 23. – P. 17575–17582.
87. Dunlap B.I. Connecting carbon tubules // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46, N 3. – P. 1933–1936.

88. Berger J., Avron J.E. Classification scheme for toroidal molecules // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1995. – V. 91, N 22. – P. 4037–4045.
89. Avron J.E., Berger J. Toroidal graphitic molecules // *Full. Sci. Technol.* – 1998. – V. 6, N 1. – P. 31–37.
90. Avron J.E., Berger J. Tiling rules for toroidal molecules // *Phys. Rev. A.* – 1995. – V. 51, N 2. – P. 1146–1149.
91. Melker A.I., Romanov S.N., Kornilov D.A. Computer simulation of formation of carbon fullerenes // *Mater. Phys. Mech.* – 2000. – V. 2. – P. 42–50.
92. Heath J.R. Fullerenes: synthesis, properties and chemistry of large carbon clusters (Eds. G.S.I.Hammond, V.J.Kuck), 1–23 Washington, DC: American Chemical Society, 1991. – P. 1–27.
93. Endo M., Kroto H.W. Formation of carbon nanofibers // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96, N 17. – P. 6941–6944.
94. O'Brien S.C., Heath J.R., Curl R.F., Smalley R.E. Photophysics of buckminsterfullerene and other carbon cluster ions // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 88, N 1. – P. 220–230.
95. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Topological defects in large fullerenes // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 195, N 5/6. – P. 537–542.
96. Yoshida M., Ōsawa E. Formalized drawing of fullerene nets. 2. Application to mapping of pyracylene rearrangements, C₂-insertion/elimination pathways, and leapfrog/carbon cylinder operations // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1995. – V. 68, N 7. – P. 2083–2092.
97. Ōsawa E., Yoshida M., Ueno H., Sage S., Yoshida E. Analysis of the growth mechanism of carbon nanotubes by C₂ ingestion // *Full. Sci. Technol.* – 1999. – V. 7, N 2. – P. 239–262.
98. Haufler R.E., Chai Y., Chibante L.P.F., Fraelich M.R., Weisman R.B., Curl R.F., Smalley R.E. Cold molecular-beam electronic-spectrum of C-60 and C-70 // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95. – P. 2197–2199.
99. Curl R.F., Smalley R.E. Fullerenes // *Sci. Amer.* – 1991. – V. 265, N 4. – P. 54.
100. Smalley R.E., Colbert D.T. Self-assembly of fullerene tubes and balls // *Welch Foundation 39th Conference on Chemical Research: Nanophase Chemistry, Houston, Texas (Robert A. Welch Foundation, 1995.)* – P. 1–10.
101. Smalley R.E. Self-assembly of the fullerenes // *Acc. Chem. Res.* – 1992. – V. 25, N 3. – P. 98–105.
102. Wakabayashi T., Achiba Y. A model for the C₆₀ and C₇₀ growth mechanism // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 190, N 5. – P. 465–468.
103. Wakabayashi T., Shiromaru H., Kikuchi K., Achiba Y. A selective isomer growth of fullerenes // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 201, N 5/6. – P. 470–474.
104. Helden G. von, Hsu M.T., Kemper P.R., Bowers M.T. Structures of carbon cluster ions from 3 to 60 atoms: linear to rings to fullerenes // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95, N 5. – P. 3835–3838.
105. McElvany S.W., Ross M.M., Goroff N.S., Diederich F. Cyclocarbon coalescence: mechanisms for tailor-made fullerene formation // *Science.* – 1993. – V. 259. – P. 1594–1596.
106. Lozovik Yu.E., Popov A.M. The molecular desing: a formation of fullerenes, spheric nanoparticles and nanotubes // *Phys. Low-Dim. Str.* – 1994. – V. 6. – P. 33–54.
107. Helden G. von, Gotts N.G., Bowers M.T. Experimental evidence for the formation of fullerenes by collisional heating of carbon rings in the gas phase // *Nature.* – 1993. – V. 363. – P. 60–63.
108. Hunter J., Fye J., Jarrold M.F. Carbon rings // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97, N 14. – P. 3460–3462.
109. Астахова Т.Ю., Виноградов Г.А., Ельяшевич М.М., Шагинян С.А. О механизме образования фуллеренов из пересыщенного углеродного пара // *Хим.физика* – 1996. – Т. 15, № 10. – С. 39–47.

110. Helden G. von, Hsu M.T., Gotts N.G., Bowers M.T. Carbon cluster cations with up to 84 atoms: structures, formation mechanism, and reactivity // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97, N 31. – P. 8182–8192.
111. Sawtarie M., Menon M., Subbaswamy K.R. Structure of C₂₀: bicyclic ring versus cage // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49, N 11. – P. 7739–7743.
112. Strout D.L., Scuseria G.E. A Cycloaddition model for fullerene formation // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, N 16. – P. 6492–6498.
113. Schweigert V.A., Alexandrov A.L., Morokov Y.N., Bedanov V.M. Kinetics of carbon cluster isomerization: from tricyclic rings to fullerenes // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 235, N 3–4. – P. 221–229.
114. Brabec C.J., Anderson E.B., Davidson B.N., Kajihara S.A., Zhang Q.M., Bernholc J., Tomanek D. Precursors to C₆₀ fullerene formation // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46, N 11. – P. 7326–7328.
115. Hunter J.M., Fye J.L., Jarrold M.F. Annealing and dissociation of carbon rings // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 99, N 3. – P. 1785–1796.
116. Hunter J.M., Fye J.L., Jarrold M.F. Annealing C₆₀₊: synthesis of fullerenes and large carbon rings // *Science.* – 1993. – V. 260. – P. 784–786.
117. Hunter J.M., Fye J.L., Roskamp E.J., Jarrold M.F. Annealing carbon cluster ions: a mechanism for fullerene synthesis // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98, N 7. – P. 1810–1818.
118. Hua X., Çağın T., Che J., Goddard W.A. QM(DFT) and MD studies on formation mechanisms of C₆₀ fullerenes // *Nanotechnology.* – 2000. – V. 11, N 2. – P. 85–88.
119. Lagow R.J., Kampa J.J., Wei H.C., Battle S.L., Genge J.W., Laude D.A., Harper C.J., Bau R., Stevens R.C., Haw J.F., Munson E. Synthesis of linear acetylenic carbon: the "sp" carbon allotrope // *Science.* – 1995. – V. 267. – P. 362–367.
120. Heath J.R., O'Brien S.C., Zhang Q., Liu Y., Curl R.F., Kroto H.W., Tittel F.K., Smalley R.E. Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107, N 25. – P. 7779–7780.
121. Томилин Ф.Н., Аврамов П.В., Варганов С.А., Кузубов А.А., Овчинников С.Г. Возможная схема синтеза–сборки фуллеренов // *Физика твердого тела.* – 2001. – Т. 43, № 5. – С. 936–943.
122. Koshio A., Yudasaka M., Ozawa M., Iijima S. Fullerene formation via pyrolysis of ragged single-wall carbon nanotubes // *NanoLett.* – 2002. – V. 2, N 9ю – P. 995–997.
123. Zhang Q.L., O'Brien S.C., Heath J.R., Liu Y., Curl R.F., Kroto H.W., Smalley R.E. Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot // *J. Phys.Chem.* – 1986. – V. 90, N 4ю – P. 525–528
124. Kroto H.W., McKay K.G. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles // *Nature.* – 1988. – V. 331. – P. 328–331.
125. Kroto H.W. Space, Stars, C60, and Soot // *Science.* – 1988. – V. 242. – P. 1139–1145.
126. Kroto H.W., Allaf A.W., Balm S.P. C60: Buckminsterfullerene // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91, N 6. – P. 1213–1225.
127. Curl R.F., Smalley R.E. Probing C₆₀ // *Science.* – 1988. – V. 242. – P. 1017–1022.
128. Parker D.H., Wurz P., Chatterjee K., Lykke K.R., Hunt J.E., Pellin M.J., Hemminger J.C., Grün D.M., Stock L.M. High-yield synthesis, separation, and mass-spectrometric characterization of fullerenes C₆₀ to C₂₆₆ // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113, N 20. – P. 7499–7503.
129. Zhu Z.-P., Gu Y.D. Structure of carbon caps and formation of fullerenes // *Carbon.* – 1996. – V. 34, N 2. – P. 173–178.
130. Zhu W.L., Puah C.M., Ng K.C., Jiang H.L., Tan X.J., Chen K.X. Quantum chemical HF/4–31G calculations on buckminsterfullerene intermediates // *J.Chem.Soc., Perkin Trans.* – 2001. – V. 2, N 2. – P. 233–237.

131. Рябенко А.Г., Мурадян В.Е., Моравский А.П., Храмов А., Есипов С.Е., Черепанова Н.И., Титов М.И. Роль колебательного возбуждения промежуточных кластеров в синтезе углеродных наночастиц в электродуговом реакторе // Программа Всероссийского семинара “Наночастицы и нанохимия” (2000).
132. Асхабов А. М, Рязанов М. А. Кластеры «скрытой» фазы — кватароны и зародышеобразование // Докл. АН. – 1998. – Т. 362, № 5. – С. 630–633.
133. Асхабов А.М. Кватаронный механизм образования фуллеренов // Докл. РАН. – 2000. – Т. 374, № 3. – С. 359–361.
134. Rotkin S.V., Suris R.A. Bond passivation model: Diagram of carbon nanoparticle stability // Phys. Lett. A. – 1999. – V. 261, N 1–2. – P. 98–101.
135. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀ // Materials Research Society Symposium Proceedings: Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials. CAPLUS. – 1992. – P. 247.
136. Smally R. From dopyballs to nanowires // Mater. Sci. Engen. B. – 1993. – V. 19, N 1-2. – P. 1–7.
137. Saito Y., Yoshicawa T., Bandow S., Tomita M. Interlayer spacings in carbon nanotubes // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48, N 3. – P. 1907–1909.
138. Mikhailenko O.V., Kornilov M.Yu., Ljubchuk T.V., Isaev S.D. Mechanism of carbon nanotubes formation from graphite revisited // VIII International conference “Hydrogen materials science & Chemistry of metal Hydrides”. Sudak – 2003. – P. 490.
139. Vander Wall R.L., Randall L., Ticich Th.M., Curtis V.E. Directed synthesis of metal-catalyzed carbon nanofibers and graphite encapsulated metal nanoparticles // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104, N 49. – P. 11606–11611.
140. Yasuda A., Kawase N., Banhart F., Mizutani W., Shimizu T., Tokumoto H. Graphitization mechanism during the carbon–nanotube formation based on the in–situ HRTEM observation // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106, N 8. – P. 1849–1852.
141. Yasuda A., Kawase N., Banhart F., Mizutani W., Shimizu T., Tokumoto H. Formation mechanism of carbon–nanocapsules and nanoparticles based on the in–situ observation // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106, N 6. – P. 1247–1251.
142. Jost O., Gorbunov A.A., Moeller J., Pompe W., Liu X., Georgi P. Rate–limiting processes in the formation of single–wall carbon nanotubes: pointing the way to the nanotube formation mechanism // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106, N 11. – P. 2875–2883.
143. Li Y., Kim W., Zhang Y., Rolandi M., Wang D., Dai H. Growth of single–walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105, N 46. – P. 11424–11431.
144. Fonseca A., Perpète E.A., Galet P., Champagne B., Nagy J.B., André J.M., Lambin P., Lucas A.A. Quantum chemical evaluation of the knee angle in the (5,5) – (9,0) coiled carbon tubule // J. Phys. B: At.Mol.Opt.Phys. – 1996. – V. 29, N 21. – P. 4915–4924.
145. Amelinckx S., Bernaerts D., Zhang X.B., Tendello G. A Structure model and growth mechanism for multishell carbon nanotubes // Science. – 1995. – V. 267. – P. 1334–1338.
146. Amelinckx X., Zhang B., Bernaerts D., Zhang X. F., Ivanov V., Nagy J. B. A formation mechanism for catalytically grown helix–shaped graphite nanotubes // Science. – 1994. – V. 265. – P. 635–639.
147. Исаев С.Д., Гребенюк А.Г., Корнилов М.Ю. Краевые эффекты ароматических углеродных поверхностей // VIII Международная Конференция “Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов”, ICHMS '2003 – 2003. – С. 734.
148. Kim C., Choi Y.S., Lee S.M., Park J.T., Kim B., Lee Y.H. The effect of gas adsorption on the field emission mechanism of carbon nanotubes// J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – V. 124, N 33. – P. 9906–9607.

149. Ago H., Ohshima S., Uchida K., Yumura M. Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes from colloidal solution of metal nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105, N 43. – P. 10453–10456.
150. Yudasaka M., Komatsu T., Ichihashi T., Achiba Y., Iijima S. Pressure dependence of the structures of carbonaceous deposits formed by laser ablation on targets composed of carbon, nickel, and cobalt // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, N 25. – P. 4892–4896.
151. Nolan P.E., Lynch D.C., Cutler A.H. Carbon deposition and hydrocarbon formation on group viii metal catalysts // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, N 21. – P. 4165–4175.
152. Davidson R.A. Spectral analysis of graphs by cyclic automorphism subgroups // *Theor. Chim. Acta.* – 1981. – V. 58, N 3. – P. 193–231.
153. Haymet A.D.J. C_{120} and C_{60} : Archimedean solids constructed from sp^2 hybridized carbon atoms // *Chem. Phys. Lett.* – 1985. – V. 122, N 5. – P. 421–424.
154. Krätschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C_{60} molecule // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – V. 170, N 2–3. – P. 167–170.
155. Wu Z.C., Jelski D.A., George T.F. Vibrational motions of buckminsterfullerene // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 137, N 3. – P. 291–294.
156. Weeks D.E., Harter W.G. Rotation-vibration spectra of icosahedral molecules. II. Icosahedral symmetry, vibrational eigenfrequencies, and normal modes of buckminsterfullerene // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 90, N 9 – P. 4744–4771.
157. Hess B.A., Schaad L.J. The stability of footballene // *J. Org. Chem.* – 1986. – V. 51, N 20. – P. 3902–3903.
158. Haddon R.C., Brus L.E., Raghavachari K. Rehybridization and π -orbital alignment: the key to the existence of spheroidal carbon clusters // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 131, N 3. – P. 165–169.
159. Klein D.J., Seitz W.A., Schmalz T.G. Icosahedral symmetry carbon cage molecules // *Nature.* – 1986. – V. 323 – P. 703
160. Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., Hite G.E. Elemental carbon cages // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110, N 4. – P. 1113–1127.
161. Fowler P.W. How unusual is C_{60} ? Magic numbers for carbon clusters // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 131, N 6. – P. 444–450.
162. Aihara J., Hosoya H. Spherical aromaticity of buckminsterfullerene // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1988. – V. 61, N 7. – P. 2657–2659.
163. Дьячков П.Н., Бабенко Т.Б., Харчевникова Н.В. От графита к фуллерену: связь между электронным строением двух модификаций углерода // *Докл. РАН.* – 1993. – Т. 328, № 4. – С. 477–480.
164. Ozaki M., Taahashi A. On electronic states and bond lengths of the truncated icosahedral C_{60} molecule // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 127, N 3. – P. 242–244.
165. Fowler P.W. Carbon cylinders: a class of closed-shell clusters // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1990. – V. 86, N 12. – P. 2073–2077.
166. Гальперин Е.Г., Станкевич И.В., Чернозатонский Л.А., Чистяков А.Л., Структура и электронное строение барреленов $b-C_m$, $m = 36+12n$ // *Письма в ЖЭТФ.* – 1992. – Т. 55, № 8. – С. 469–472.
167. McKee M.L., Herndon W.C. Calculated properties of C_{60} isomers and fragments // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 1987. – V. 153, N 1–2. – P. 75–84.
168. Newton M.D., Stanton R.E. Stability of buckminsterfullerene and related carbon clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108, N 9. – P. 2469–2470.
169. Bakowies D., Thiel W. Theoretical infrared spectra of large carbon clusters. // *Chem. Phys.* – 1991. – V. 151, N 3. – P. 309–321.
170. Bakowies D., Thiel W. MNDO study of large carbon clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113, N 10. – P. 3704–3714.

171. Stanton R.E. Fullerene structures and reactions: MNDO calculations // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96, N 1. – P. 111–118.
172. Dinadayalane T.C., Sastry G.N. An assessment of semiempirical (MNDO, AM1 and PM3) methods to model buckybowls // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 2002. – V. 579, N 1–3. – P. 63–72.
173. Schulman J.M., Disch R.L., Miller M.A., Peck R.C. Symmetrical clusters of carbon atoms: the C₂₄ and C₆₀ molecules // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 141, N 1–2. – P. 45–48.
174. Slanina Z., Rudzinski J.M., Ōsawa E. C₆₀(g), C₇₀(g), saturated carbon vapour and increase of cluster populations with temperature: a combined AM1 quantum–chemical and statistical–mechanical study // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* – 1987. – V. 52, N 12. – P. 2831–2838.
175. Lee S.–L., Sun M.–L., Slanina Z. Computational studies of less common fullerene–related species // *Int. J. Quant. Chem.* – 1996. – V. 60, N 7. – P. 1567–1576.
176. Disch R.L., Schulman J.M. On symmetrical clusters of carbon atoms: C₆₀ // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 125, N 5–6. – P. 465–466.
177. Lüthi H.P., Almlöf J. AB initio studies on the thermodynamic stability of the icosahedral C₆₀ molecule “buckminsterfullerene” // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 135, N 4–5. – P. 357–360.
178. Baker J., Fowler P.W., Lazzeretti P., Malagoli M., Zanasi R. Structure and properties of C₇₀ // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 184, N 1–3. – P. 182–186.
179. Randic M., Nikolic S., Trinajstic N. On the aromatic stability of a conjugated C₆₀ cluster // *Croat. Chem. Acta.* – 1987. – V. 60, N 4. – P. 595–604.
180. Larsson S., Volossov A., Rosen A. Optical spectrum of the icosahedral C₆₀– “follene–60” // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 137, N 6. – P. 501–504.
181. Shibuya T.I., Yoshitani M. Two icosahedral structures for the C₆₀ cluster // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 137, N 1. – P. 13–16.
182. Kataoka M., Nakajima T. Geometrical structures and spectra of corannulene and icosahedral C₆₀ // *Tetrahedron.* – 1986. – V. 42, N 23. – P. 6437–6442.
183. László I., Udvardi L. On the geometrical structure and UV spectrum of the truncated icosahedral C₆₀ molecule // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 136, N 5. – P. 418–422.
184. Negri F., Orlandi G., Zerbetto F. Low–lying electronic excited states of Buckminsterfullerene anions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114, N 8. – P. 2909–2913.
185. Ruiz A., Bretón J., Gomez J.M. Electronic structure and polarizabilities of icosahedral fullerenes: A Pariser–Parr–Pople approach // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 114, N 3. – P. 1272–1278.
186. Hale P.D. Discrete–variational–X.alpha. electronic structure studies of the spherical C₆₀ cluster: prediction of ionization potential and electronic transition energy // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108, N 19. – P. 6087–6088.
187. Scuseria G.E. Ab Initio calculations of fullerenes // *Science.* – 1996. – V. 271 – P. 942–945.
188. Needs R.J., Kent P.R.C., Porter A.R., Towler M.D., Rajagopal G. Quantum Monte Carlo calculations for ground and excited states // *Int. J. Quant. Chem.* – 2002. – V. 86, N 2. – P. 218–225.
189. Tang A.C., Huang F.Q. Electronic structure of icosahedral fullerenes // *Int. J. Quant. Chem.* – 1997. – V. 63, N 2. – P. 367–371.
190. Tang A.C., Huang F.Q. Stability rules of icosahedral (Ih or I) fullerenes // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 247, N 4–6. – P. 494–501.
191. Cyvin S.J., Brensdal E., Cyvin B.N., Brunvoll J. Molecular vibrations of footballene // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – V. 143, N 4. – P. 377–380.
192. Weeks D.E., Harter W.G. Vibrational frequencies and normal modes of buckminsterfullerene // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – V. 144, N 4. – P. 366–372.

193. Mowrey R.C., Ross M.M., Callahan J.H. Molecular dynamics simulations and experimental studies of the formation of endohedral complexes of buckminsterfullerene // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96, N 12. – P. 4755–4761.
194. Ballone P., Milani P. Simulated annealing of carbon clusters // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42, N 5. – P. 3201–3204.
195. László I. Molecular dynamics study of the C₆₀ molecule // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 1999. – V. 463. – P. 181–184.
196. Неретин И.С., Словохотов Ю.Л. Кристаллохимия фуллеренов // *Успехи химии.* – 2004. – Т. 73, № 5. – С. 492–525.
197. Fowler P.W., Pisanski T. Leapfrog transformations and polyhedra of Clar type // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1994. – V. 90, N 19. – P. 2865–2871.
198. Fowler P.W. Fullerene graphs with more negative than positive eigenvalues: the exceptions that prove the rule of electron deficiency? // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1997. – V. 93, N 1. – P. 1–3.
199. Fowler P.W., Ceulemans A. Electron deficiency of the fullerenes // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, N 2. – P. 508–510.
200. Корнілов М.Ю., Ісаєв С.Д. Розіп'яті фулерени та воскреслі нанотрубки // *Пульсар.* – 1998. – Т. 1. – С. 14–21.
201. Горячев Ю.М., Симан Н.И. К вопросу о связи электронного строения и термодинамических свойств фуллеренов // *Электронное строение и св-ва тугоплавких сплавов.* – Киев, 2000. – С. 34–38.
202. Goryachev Yu.M., Dehtyaruk V.I., Siman M.I., Fiyalka L.I., Shvartsman Ye.Y. Electronic structure and thermodynamics of fullerenes and nanostructures // VIII Международная Конференция “Водородное материаловедение и химия водородных наноматериалов” ICHMS 2003. – С. 690–691.
203. Caron C., Subramanian R., Kim J., Kutner W. Selective electrosynthesis of dimethylfullerene [(CH₃)₂C₆₀]: a novel method for the controlled functionalization of fullerenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, N 18. – P. 8505–8506.
204. Stinchcombe J., Penikaud A., Bhyrappa P., Boyd P. Buckminsterfulleride(1–) salts: synthesis, EPR, and the Jahn–Teller distortion of C₆₀[–] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, N 12. – P. 5212–5217.
205. Hirsch A., Soi A., Kanfurkel H. Titration of C₆₀ a method for the synthesis of organofullerenes. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1992. – V. 31. – P. 766–768.
206. Hirsch A., Grosser T., Skiebe A., Soi A. Synthesis of isomerically pure organodihydrofullerenes // *Chem. Ber.* – 1993. – V. 126. – P. 1061–1067.
207. Fagan P.J., Krusic P.J., Evans D.H., Lerke S.A., Johnston E. Synthesis, chemistry, and properties of a monoalkylated buckminsterfullerene (C₆₀) derivative, t-BnC₆₀ anion // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – P. 9697–9699.
208. Bingel C. Cyclopropylation of fullerenes // *Chem. Ber.* – 1993. – V. 126. – P. 1957–1959.
209. Wudl F., Hirsch A. Fullerenes: synthesis, properties and chemistry of large carbon clusters // *Am. Chem. Soc. Symposium Series.* – 1992. – P. 481.
210. Prato, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, F. Wudl. Synthesis and characterization of the first fullerene–peptide // *J. Org. Chem.* – 1993. – V. 58. – P. 5578–5580.
211. Tsuda T., Ishida T., Nogami T., Kurono S. Addition reaction of benzyne to C₆₀ // *Chem. Lett.* – 1992. – P. 2333–2334.
212. Ajiki H., Ando T. Electronic states of carbon nanotubes // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1993. – V. 62. – P. 1255–1266.
213. Ajiki H., Ando T. Magnetic properties of carbon nanotubes // *J. Phys. Soc. Japan* – 1993. – V. 62. – P. 2470–2480.
214. Ajiki H., Ando T. Magnetic properties of carbon nanotubes // *J. Phys. Soc. Japan* – 1994. – V. 63. – P. 4267.

215. Ajiki H., Ando T. Magnetic properties of ensembles of carbon nanotubes // J. Phys. Soc. Japan. – 1995. – V. 64. – P. 4382–4391.
216. Heremans J., Olk C.H., Morelli D.T. Magnetic susceptibility of carbon structures // Phys. Rev. – 1994. – V. B49, N 21. – P. 15122–15125.
217. Wang X.K., Chang R.P., Patashinski A., Ketterson J. magnetic susceptibility of buckytubes // J. Mater. Res. – 1994. – V. 9. – P. 1578–1582.
218. Benedict L.X., Louie S.G., Cohen M.L. Heat capacity of carbon nanotubes // Solid State Comm. – 1996. – V. 100, N 3. – P. 177–180.
219. Rosenberg R.A., Love P.J., Rehn V. Polarization-dependent C(K) near-edge x-ray-absorption fine structure of graphite // Phys. Rev. – 1986. – V. B33. – P. 4034–4037.
220. Ebbesen T.W. Carbon nanotubes // Phys.Today. – 1996. – V. 276. – P. 26–32.
221. Ebbesen T.W. Carbon nanostructures: hpreparation and hproperties. – CRC Press, 1997. – 296 p.

**ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ:
ТОПОЛОГІЯ, ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ**

А.В. Михайленко¹, С.Ю. Смик², Ю.А. Куницький¹

¹*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ, 01033, Україна*

²*Національний університет біоресурсів і природокористування України
вул. Героїв Оборони, 15, Київ, 03041, Україна*

Розглянуто особливості будови, методів побудови, кодування вуглецевих наносполук, механізмів утворення та фізико-хімічних властивостей фулеренів, нанотрубок і нанокілець. Подано правила конструювання вуглецевих наносполук, методи їх кодування як складних макромолекулярних систем. Описано механізми синтезу вуглецевих наносполук та експериментальні факти, що їх підтверджують, розглянуто їхні основні фізико-хімічні властивості.

**CARBON NANOSTRUCTURES:
TOPOLOGY, PREPARATION, PROPERTIES**

A.V. Michaylenko¹, S.Yu. Smyk², Yu.A. Kunitskiy¹

¹*Taras Shevchenko National University of Kyiv
64 Volodymyrs'ka Str., Kyiv, 01601, Ukraine*

²*National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine
15 Heroyiv Oborony Str., Kyiv, 03041, Ukraine*

The features of the carbon nanocompounds structure, methods of construction, coding, formation mechanisms and physical-chemical properties of fullerenes, nanotubes and nanorings are considered. The rules of carbon nanocompounds constructing, methods of coding as complex macromolecular systems are presented. Mechanisms of synthesis of carbon nanocompounds and confirming their experimental results, the basic physical-chemical properties are described.