

УДК 544 + 549

Ю.Л. Войтеховский, Д.Г. Степенщиков

Фуллерены как потенциальные коллекторы благородных металлов в углеродистых геологических формациях

Yu.L. Voytekhovsky, D.G. Stepenshchikov

Fullerenes as potential collectors of noble metals in carbon-bearing geological formations

Аннотация. Приведены результаты компьютерного моделирования фуллеренов в ограничениях Бартелла. Для всех возможных фуллеренов диапазона C_{60} – C_{100} рассчитаны объемы внутренних полостей. Для наиболее стабильных (симметричных без контактирующих пентагонов) структур найдены числа допирующих атомов Au, Ag, Pt и Pd. Установлено, что емкость фуллерена более зависит от числа образующих атомов, чем от точечной группы симметрии. Для данного числа атомов углерода наибольшей емкостью обладают удлиненные, а не сферические фуллерены.

Abstract. The results of computer modelling of fullerenes in the Bartell's restrictions have been suggested in the paper. The inner volumes of all the possible C_{60} to C_{100} fullerenes have been calculated. The numbers of doping Au, Ag, Pt, and Pd atoms have been found for the most stable (symmetrical with no adjacent pentagons) structures. The inner volume has been stated to be mostly dependent from the number of fullerene-forming atoms than from the symmetry point group. The elongated but not spherical fullerenes possess the biggest inner volumes for the given number of carbon atoms.

Ключевые слова: стабильные фуллерены, благородные металлы, углеродистые геологические формации
Key words: stable fullerenes, noble metals, carbon-bearing geological formations

1. Введение

Фуллерены и подобные им структуры существуют в природе, хотя и в небольшом количестве. Их незаметное участие в геохимических процессах определило то, что впервые они были открыты в эксперименте. И все же не стоит преуменьшать их значение. Возможно, накопление благородных, редких и рассеянных элементов в углеродистых формациях обусловлено не только сорбцией на графите, но и локализацией внутри фуллеренов. Может быть, в будущем эта форма концентрации составит главу геохимии указанных элементов.

В статье выполнено компьютерное моделирование емкости фуллеренов относительно атомов благородных металлов Au, Ag, Pt, Pd. В большинстве случаев атомы допирующих металлов вступают в ионную связь с углеродной оболочкой, отдавая ей электроны (*Шнак и др.*, 2001). Авторами рассмотрена простейшая ситуация, когда атомы благородных металлов не взаимодействуют с оболочкой. Задача сводится к нахождению объема внутренней полости фуллерена и подсчета, с учетом ее конфигурации, максимального числа помещенных в нее атомов. Последние рассматриваются как сферы с радиусом, равным атомному радиусу соответствующего химического элемента. Полость рассчитывается как область действия молекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил. Подобный подход реализован в работе (*Adams et al.*, 1994), но без участия инкапсулированных атомов. Внедренные в углеродную оболочку атомы не образуют с ней химических связей и могут рассматриваться как плотнейшая шаровая укладка некоторого замкнутого объема. Задача разбивается на несколько частей:

1. Построение 3D каркасов для потенциально стабильных фуллеренов из ранее генерированных многообразий (*Войтеховский, Степенщиков*, 2002; 2003).
2. Расчет объемов полостей фуллеренов.
3. Заполнение полостей фуллеренов сферами, моделирующими атомы благородных металлов, и подсчет их максимального числа.

2. Построение фуллеренов

Для получения пространственных координат фуллеренов использовалась упрощенная модель Бартелла (*Дашевский*, 1974) взаимодействия атомов углерода. В рамках этой модели совокупность атомов рассматривается как механическая система точек и упругих связей между ними, соединенных определенным комбинаторным образом. Ее основные положения:

1. Несмежные атомы в молекуле не взаимодействуют.
2. Все связи между атомами одинаковы, т.е. одинарные и двойные связи неразличимы.

3. Между парой смежных атомов действует сила $F_L = K_L(L - L_0)$, стремящаяся расположить их на расстоянии L_0 друг от друга и пропорциональная смещению $(L - L_0)$. Принято $L_0 = 1.42 \text{ \AA}$ – длина связи между смежными атомами в графитовом слое. Сила F_L приложена к каждому атому вдоль связи (рис. 1a).

4. Между парой смежных связей действует сила $F_A = K_A(A - A_0)$, стремящаяся развернуть их на угол A_0 и пропорциональная угловому смещению $(A - A_0)$. Принято $A_0 = 120^\circ$ – угол между смежными связями в графитовом слое. Сила F_A приложена к атому в общей вершине вдоль биссектрисы угла A (рис. 1b).

5. Предполагается, что в бесконечном графитовом слое указанные силы отсутствуют и его структура устойчива.

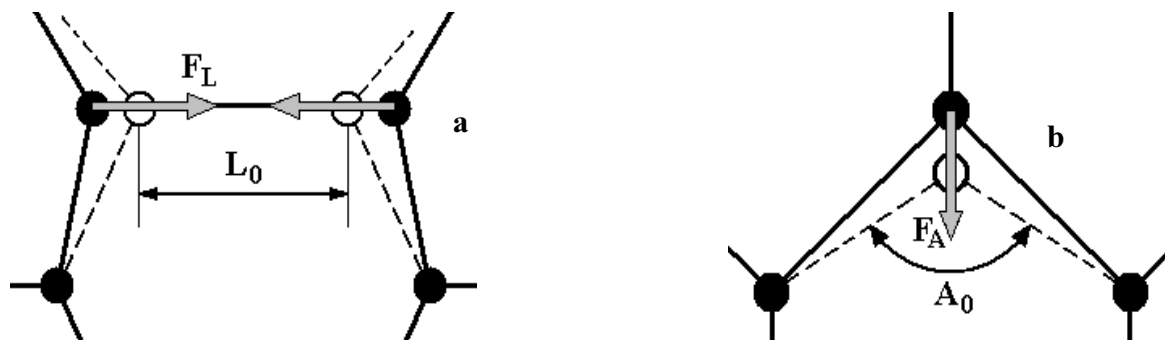


Рис. 1. Силы между атомами (a) и связями (b) в модели фуллерена

На начальной стадии построения фуллерена все атомы располагаются на поверхности сферы, радиус которой примерно равен радиусу будущего фуллерена (Voytekhovsky, 2003). Пять или шесть атомов, образующих грань, располагаются на сфере по малой окружности. Площадь грани фуллерена примерно равна площади соответствующего круга $8\pi R^2/(n+4)$, где R – радиус фуллерена C_n . Остальные атомы располагаются на сфере в точке, диаметрально противоположной грани. Такое начальное расположение атомов позволяет не допустить образования скрученных или смятых структур. На второй стадии все атомы, кроме входящих в исходную грань, "растаскиваются" по поверхности сферы итерационным процессом: координаты каждого атома приравниваются к среднему арифметическому координат смежных атомов. Так достигается расположение атомов, при котором расстояния между ними приблизительно равны. На последней стадии атомы снимаются со сферы; между ними и между связями действуют силы F_L и F_A . Этот процесс тоже итерационный: каждый атом смещается в направлении равнодействующей приложенных к нему сил до тех пор, пока все атомы не зафиксируются в равновесных положениях.

Коэффициенты F_L и F_A выбираются так, чтобы обеспечить наилучшее соответствие получаемых структур известным параметрам фуллеренов. Соотношения между коэффициентами определялись из материалов по конформационному анализу (Дашевский, 1974). В качестве эталонов взяты икосаэдрический C_{60} с радиусом 3.57 \AA и эллипсоидный C_{70} с диаметром вдоль экватора 6.94 \AA и высотой 7.8 \AA (Шнак и др., 2001). Размеры полученных фуллеренов хорошо соответствуют этим значениям: радиус C_{60} равен 3.51 \AA , диаметр C_{70} – 6.87 \AA , высота C_{70} – 7.87 \AA . Погрешность $< 2 \%$ может быть вызвана допущением об одинаковости связей фуллерена и не устранима в рамках данной модели. 3D каркасы могут быть получены для любого из генерированных фуллеренов. При этом нет необходимости хранить вычисленные координаты атомов – их получение происходит быстро вследствие простоты модели.

3. Вычисление объема полости фуллерена

При вычислении внутренней полости фуллеренов отчасти использованы данные работы (Adams et al., 1994). Окруженные ван-дер-ваальсовыми сферами, атомы углерода образуют внутри фуллерена область, в которой внедренные атомы не вступают в химическую связь с углеродной оболочкой. В указанной работе рассмотрены крайние значения радиусов сфер 1.47 и 1.76 \AA . В наших расчетах их радиусы равны половине расстояния между слоями графита 1.7 \AA . Такое предположение естественно, если рассматривать многослойные, свиткообразные нанотрубки или онионподобные фуллерены (Kroto, McKay, 1988), поверхности которых представляют искривленные слои графитовых сеток, а взаимодействие соседних слоев обусловлено слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. С увеличением диаметра молекул соседние поверхности уплощаются и все больше соответствуют графитовой структуре.

Полость фуллерена строилась из ее подобия внешней оболочке. От геометрического центра молекулы до каждого атома проводился отрезок, который затем уменьшался на радиус ван-дер-ваальсовой сферы. На полученных точках пересечения отрезка со сферами строился "внутренний"

фуллерен, имеющий комбинаторный тип внешней оболочки. Объем V полости находился как сумма объемов пирамид с вершинами в центре молекулы и 5- или 6-угольным основаниями, соответствующими 5- или 6-членным кольцам из атомов углерода (рис. 2). При этом получаемый объем меньше действительного, т.к. между ван-дер-ваальсовыми сферами остается неучтенное пространство, вычисление объема которого довольно трудоемко. В работе (Adams *et al.*, 1994) использовался интеграционный метод – область, заведомо покрывающая внутреннюю полость, сканировалась с шагом 0.1 \AA и все попадающие в полость "кубики" суммировались. Так достигалась высокая точность вычислений, которая представляется нецелесообразной из-за сомнительной точности данных (об этом говорит хотя бы взятый авторами диапазон изменения ван-дер-ваальсова радиуса атома углерода). Вторых, даже очень хорошая оценка объема еще недостаточна для достоверного определения степени заполнения полости атомами – необходимо учитывать и ее форму.

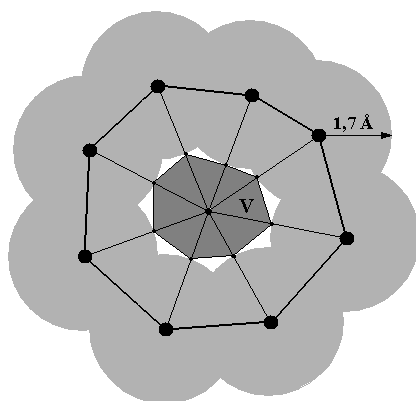


Рис. 2. Вычисление объема полости фуллерена

Авторами найдены объемы полостей для икосаэдрического C_{60} , всех фуллеренов без троек смежных пентагонов в диапазоне $C_{62} - C_{70}$ и всех фуллеренов без смежных пентагонов в диапазоне $C_{72} - C_{100}$ (Войтеховский, Степенищikov, 2002; 2003). Для икосаэдрического C_{60} в наших расчетах $V = 21.3 \text{ \AA}^3$. При графическом представлении результатов (рис. 3 и 4) обращает внимание ступенчатый характер увеличения объема V с ростом числа атомов n в молекуле фуллерена C_n . При фиксированном n емкость изомеров C_n колеблется около некоторого значения. Это объясняется различным комбинаторным устройством оболочек фуллеренов, т.е. распределением ковалентных связей между атомами углерода. Объем полости мало зависит от симметрии фуллерена – локальные пики максимума и минимума V принадлежат как симметричным, так и асимметричным молекулам. Так, на рис. 3 максимальный пик для C_{66} соответствует асимметричному фуллерену № 270.

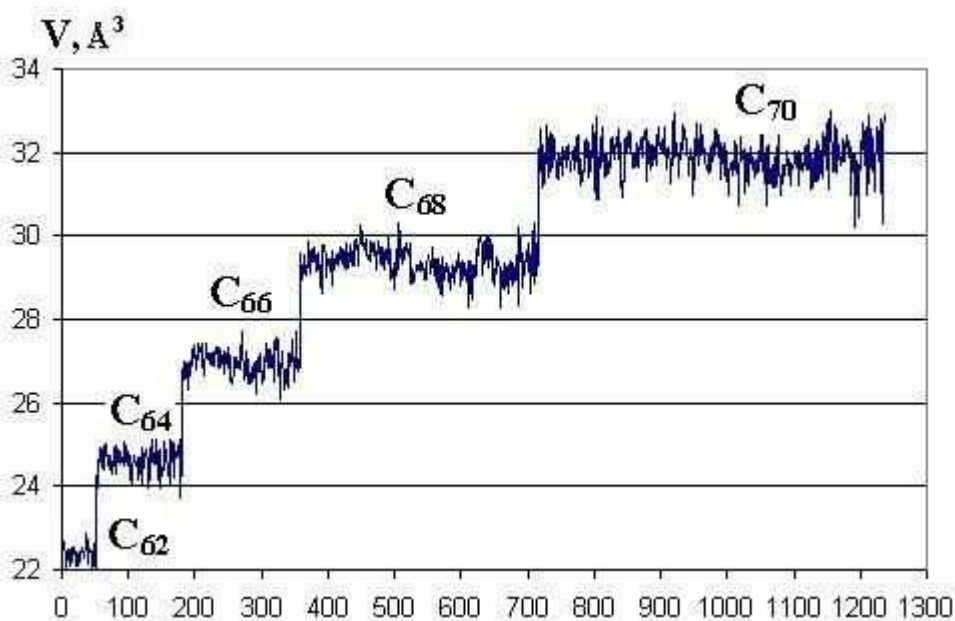


Рис. 3. Объемы полостей фуллеренов $C_{62} - C_{70}$

Высокосимметричные фуллерены, потенциально стабильные по критерию Крото, показаны на рис. 5. Объемы V их полостей даны в табл. 1. Для них вычислен также радиус R полости, позволяющий оценить максимальный размер атома, помещающегося внутрь фуллерена. О сферичности полости фуллерена можно судить по отношению ξ объема шара радиуса R к объему полости V . По этому критерию наиболее сферичными фуллеренами являются C_{60} , C_{80} ($-3-5m$), C_{80} ($-10m2$) и C_{96} ($-12m2$ а). Для C_{60} значение $\xi > 1$. Это объясняется особенностями вычислений: объем полости фуллерена V находится как объем многогранника, а радиус R полости – как радиус сферы, вписанной в его каркас.

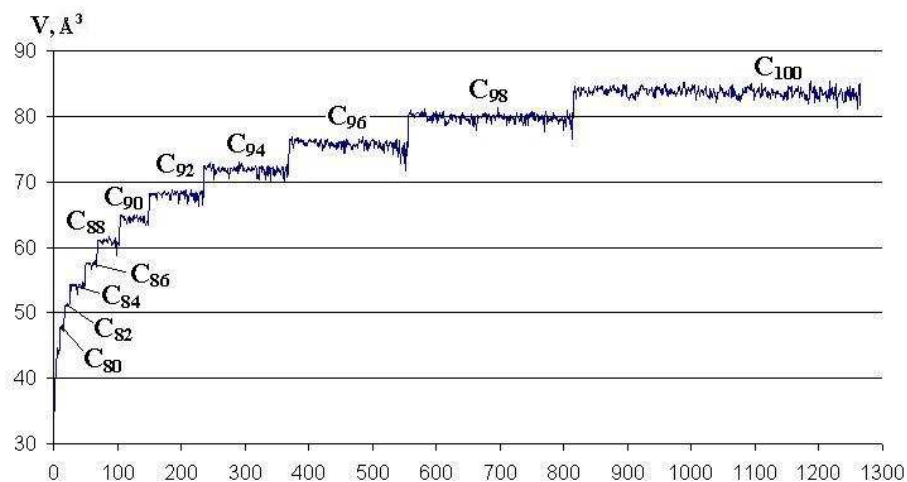


Рис. 4. Объемы полостей фуллеренов $C_{72} - C_{100}$

Знание объемов внутренних полостей позволяет получить верхнюю оценку числа заключенных в них атомов. Для этого объем полости V делится на объем шара радиуса R_a , равного атомному радиусу химического элемента. Оценка тем точнее, чем сферичнее фуллерен и чем меньше радиус допирующих атомов. В случае пересечения сфер атомов друг с другом их максимальное число в полости заведомо меньше и зависит от ее формы. Так, сферические фуллерены, потенциально наиболее стабильные и имеющие максимальный объем среди всех фуллеренов с данным числом образующих атомов, не являются самыми емкими – между пересекющимися сферами допирующих атомов образуются значительные пустоты, особенно на границе с оболочкой.

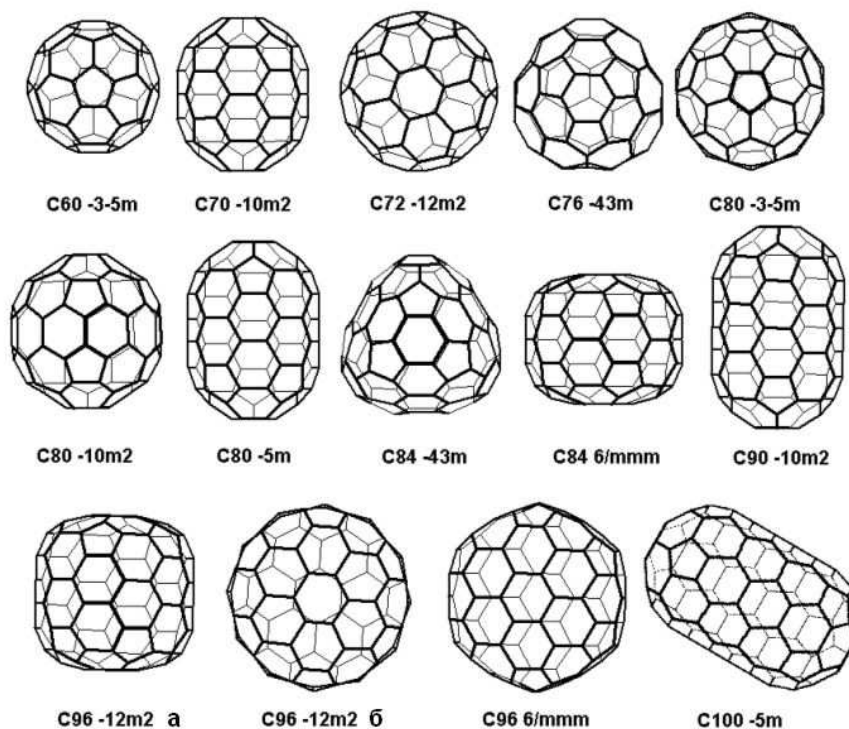


Рис. 5. Высокосимметричные (порядок группы автоморфизмов ≥ 20) фуллерены $C_{20} - C_{100}$

Таблица 1. Объем полости V , радиус R и коэффициент сферичности ξ для высокосимметричных фуллеренов диапазона $C_{20} - C_{100}$ (рис. 5)

Число атомов	Симметрия	$V, \text{Å}^3$	$R, \text{Å}$	ξ
60	-3-5m	21,3	1,8	1,1
70	-10m2	32,9	1,65	0,6
72	-12m2	35	1,31	0,3
76	-43m	41,8	1,88	0,7
80	-3-5m	48,1	2,24	1,0
80	-10m2	48	2,09	0,8
80	-5m	47,1	1,75	0,5
84	-43m	53,7	1,83	0,5
84	6/mmm	54,1	1,93	0,6
90	-10m2	63,3	1,59	0,3
96	-12m2 a	76,1	2,39	0,8
96	-12m2 b	74,9	1,72	0,3
96	6/mmm	75,3	1,75	0,3
100	-5m	81,4	1,72	0,3

4. Расчет вместимости фуллеренов

Аналитическое определение максимального числа атомов в полости фуллерена представляется трудоемким и неэффективным вследствие сложной конфигурации полости. Авторами использован вычислительный эксперимент, основанный на принципах взаимодействия атомных оболочек, сходных с принципами построения каркаса фуллерена. Каждый атом выбранного химического элемента характеризуется атомным радиусом R_a . Моделируя атом сферой радиуса R_a , необходимо добиться такого их расположения внутри полости, чтобы сферы не перекрывались, т.е. расстояние между центрами атомов было больше $2R_a$. Одновременно не допускается перекрытие неподвижных ван-дер-ваальсовых сфер атомов углерода со сферами допирующих атомов. Очевидно, если в фуллерен помещается один атом, критерий сводится к простому сравнению его радиуса с радиусом R внутренней полости. В остальных случаях необходим модельный эксперимент.

Для выбранного числа атомов вблизи геометрического центра фуллерена случайным образом задаются координаты центров соответствующих им сфер радиуса R_a . Под действием сил отталкивания внедренных атомов от атомов углеродного каркаса и друг от друга достигается равновесное положение, для которого определяется критерий успешного размещения. При непересечении сфер атомов между ними продолжают действовать силы отталкивания, более слабые, чем в случае перекрытия. Предполагая наличие нескольких возможных взаимных расположений атомов в полости, проводится многократное повторение размещений (в нашем случае – стократное) до превышения их максимального числа или выполнения критерия успешного размещения.

Радиусы внедряемых атомов варьируют. Так, для благородных металлов приняты радиусы: Au и Ag (1.44), Pt (1.38), Pd (1.37) (Вайнштейн и др., 1979). Выбранный диапазон 1.3-1.5 Å сканировался с шагом 0.01 Å. Для исследования взяты заведомо и потенциально стабильные фуллерены (рис. 5). В табл. 2 приведены результаты – числа атомов различного радиуса, помещающихся в полость соответствующего фуллерена. По мере увеличения R_a в каждой строке значения представляют собой невозрастающую последовательность. Этого нельзя сказать о последовательностях в столбцах. Так, изомеры C_{84} вмещают по одному атому на всем диапазоне изменения R_a , что меньше вместимости фуллерена C_{80} (-5m). В этом случае форма полости оказывает большее влияние на степень ее заполнения, чем размер. Сопоставляя табл. 2 с рис. 5, можно сделать вывод, что хорошей вместимостью обладают удлиненные фуллерены C_{80} (-5m), C_{96} (-12m2)-b, C_{100} (-5m), худшей – сферические C_{60} (-3-5m), C_{80} (-3-5m), C_{80} (-10m2).

Для контроля моделирования выполнена визуализация результатов. На рис. 6 показаны некоторые из фуллеренов, допированные атомами с радиусами $R_a = 1.44 \text{ Å}$ (Au, Ag) и $R_a = 1.38 \text{ Å}$ (Pt). Для каждой структуры показаны каркас фуллерена и внутренняя полость, ван-дер-ваальсова оболочка и внедренные атомы. Хорошо видна различная степень заполнения фуллеренов – от высокой (№№ 2 и 6) до низкой (№№ 1 и 3). Зная максимальное число атомов, размещенных в фуллерене, можно найти отношение суммы объемов шаров радиуса R_a к объему полости V . Чем оно ближе к 1, тем компактнее заполнен фуллерен.

Таблица 2. Максимальные числа допирующих атомов

Число атомов	Симметрия	$R_a, \text{Å}$																				
		1.3	1.31	1.32	1.33	1.34	1.35	1.36	1.37	1.38	1.39	1.4	1.41	1.42	1.43	1.44	1.45	1.46	1.47	1.48	1.49	1.5
60	-3-5m	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
70	-10m2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
72	-12m2	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
76	-43m	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
80	-3-5m	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
80	-10m2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
80	-5m	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
84	-43m	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
84	6/mmm	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
90	-10m2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
96	-12m2 a	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
96	-12m2 b	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	1	1
96	6/mmm	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2
100	-5m	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2

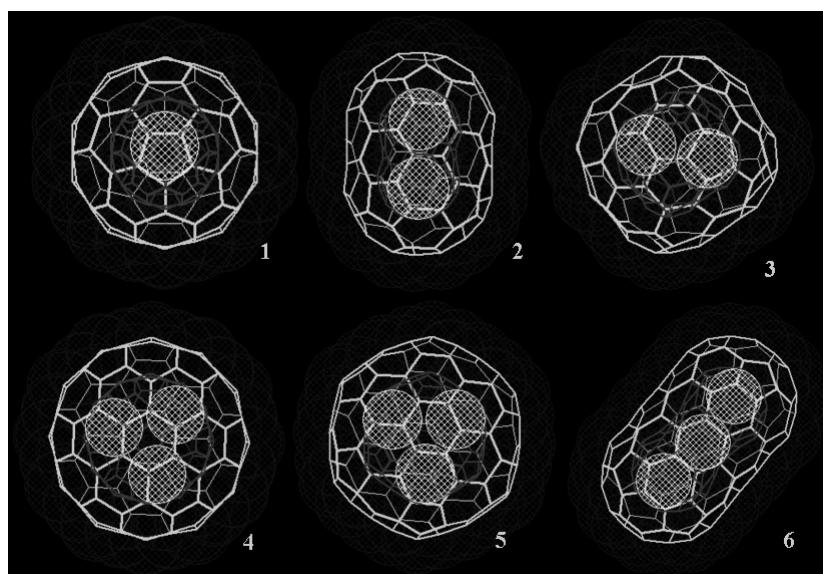


Рис. 6. Допированные фуллерены: 1. $C_{80}(-3-5m)$. 2. $C_{80}(-5m)$. 3. $C_{96}(-12m2)$ а. 4. $C_{96}(-12m2)$ б. 5. $C_{96}(6/mmm)$. 6. $C_{100}(-5m)$. $R_a = 1.44 \text{ Å}$ для 1, 2, 5, 6. $R_a = 1.38 \text{ Å}$ для 3, 4

5. Заключение

1. Для икосаэдрического C_{60} , фуллеренов без троек смежных пентагонов в диапазоне $C_{62} - C_{70}$ и фуллеренов без смежных пентагонов в диапазоне $C_{72} - C_{100}$ найдены объемы полостей, ограниченных ван-дер-ваальсовыми сферами. Объем полости фуллерена C_n более зависит от числа n атомов углерода, чем от комбинаторного типа фуллерена и его симметрии.

2. Для высокосимметричных фуллеренов (порядок группы автоморфизмов ≥ 20) в диапазоне $C_{60} - C_{100}$ получены оценки емкости относительно атомов с радиусами от 1.3 до 1.5 Å. В таких фуллеренах может находиться до трех допирующих атомов. Вместимость фуллеренов сильно зависит от конфигурации полости. Наилучшей вместимостью обладают вытянутые, худшей – сферические фуллерены.

Литература

- Adams G.B., O’Keeffe M, Ruoff R.S. Van der Waals areas and volumes of fullerenes. J. Phys. Chem. 1994. V. 98, N 38. P. 9465-9469.
 Kroto H., McKay K. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles. Nature. 1988. V. 331, N 28. P. 328-331.

Voytekhovskiy Yu.L. A formula to estimate the size of a fullerene. Acta Cryst. 2003. V. A59. P. 193-194.

Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом Л.М. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. М., Наука, 1979. 360 с.

Войтеховский Ю.Л., Степенищikov Д.Г. Фуллерены $C_{20} - C_{60}$: каталог комбинаторных форм и точечных групп симметрии. Апатиты, Изд-во К & М, 2002. 55 с.

Войтеховский Ю.Л., Степенищikov Д.Г. Фуллерены $C_{62} - C_{100}$: каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты, Изд-во К & М, 2003. 50 с.

Дашевский В.Г. Конформации органических молекул. М., Химия, 1974. 432 с.

Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Киев, Академперіодика, 2001. 588 с.

References

Vaynshteyn B.K., Fridkin V.M., Indenbom L.M. Sovremennaya kristallografiya [Modern crystallography]. Т. 2. Struktura kristallov. М., Nauka, 1979. 360 p.

Voytehovskiy Yu.L., Stepenschikov D.G. Fullerenyi $S_{20} - S_{60}$: katalog kombinatornyih form i tochechnyih grupp simmetrii [Fullerenes $C_{20} - C_{60}$: catalogue of combinatorial forms and symmetry point groups]. Apatityi, Izd-vo K & M, 2002. 55 p.

Voytehovskiy Yu.L., Stepenschikov D.G. Fullerenyi $S_{62} - S_{100}$: katalog kombinatornyih tipov i tochechnyih grupp simmetrii [Fullerenes $C_{62} - C_{100}$: catalogue of combinatorial forms and symmetry point groups]. Apatityi, Izd-vo K & M, 2003. 50 p.

Dashevskiy V.G. Konformatsii organicheskikh molekul [Conformation of organic molecules]. М., Himiya, 1974. 432 p.

Shpak A.P., Kunitskiy Yu.A., Karbovskiy V.L. Klasternyye i nanostrukturnyye materialyi [Cluster and nanostructural materials]. Kiev, Akademperіodika, 2001. 588 p.

Информация об авторах

Войтеховский Юрий Леонидович – Геологический институт КНЦ РАН, д-р геол.-мин. наук, директор; АФ МГТУ, зав. кафедрой геологии и полезных ископаемых, профессор, e-mail: woyt@geoksc.apatity.ru

Voytekhovskiy Yu.L. – Geological Institute KSC RAS, Dr of Geol. & Miner. Sci., Director; MSTU Apatity Branch, Head of Geology and Minerals Department, Professor, e-mail: woyt@geoksc.apatity.ru

Степенищikov Дмитрий Геннадьевич – Геологический институт КНЦ РАН, канд. геол.-мин. наук, науч. сотрудник, e-mail: stepen@geoksc.apatity.ru

Stepenshchikov D.G. – Geological Institute KSC RAS, Cand. of Geol. & Miner. Sci., Researcher, e-mail: stepen@geoksc.apatity.ru