

## О возможности создания нового вида фуллереновых структур путем изотопного замещения углерода

Магомедов М.Н.

mahmag4@mail.ru

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, пр-т Шамиля 39-а, 367030 Махачкала

Исходя из факта изотопного изменения параметров парного межатомного взаимодействия в алмазе, предложен способ управления формой фуллерена путем вариации его изотопного состава. Указано, что путем изотопного замещения углерода в пределах одной полусферы молекулы фуллерена (например,  $^{12}\text{C}_{60} \rightarrow ^{12}\text{C}_{30} ^{13}\text{C}_{30}$ ) можно создать грушевидную форму молекулы фуллерена, где тяжелые изотопы  $^{13}\text{C}$  будут располагаться на более близких расстояниях. Создание молекулы фуллерена грушевидной формы позволит на ее основе создать фуллереновую структуру нового вида: «цветок», лепестками которого будут грушевидные фуллерены.

**Ключевые слова:** углерод, фуллерен, изотоп, форма фуллерена.

## On the possibility of creation of the new state of fullerene's structures by the variation of the isotopic composition of carbon

M.N. Magomedov

Institute for Problems of Geometrics, Dagestan Scientific Center, Shamilya pr. 39-a, 367030, Machachkala

Proceeding from the fact of isotope change of parameters of pair interatomic interaction in diamond, the way of modification full-erene shape by a variation of its isotopic composition is offered. It is specified, that by the isotope replacement is carried out within the limits of one hemisphere of fullerene molecule (for example,  $^{12}\text{C}_{60} \rightarrow ^{12}\text{C}_{30} ^{13}\text{C}_{30}$ ) it is possible to create the pear-shaped fullerene, where heavy isotopes  $^{13}\text{C}$  will settle down on more close distances. From pear-shaped fullerenes it will be possible to create the fullerene structure of a new kind: "flower", which petals will be pear-shaped fullerenes

**Keywords:** carbon, fullerene, isotope, shape of fullerene.

В общем виде молекула фуллерена имеет формулу:  $\text{C}_{20+2n}$ , где  $20 + 2n$  — число атомов углерода в молекуле фуллерена,  $n$  — натуральное число. Грани фуллерена имеют форму шести- или пятиугольников. В наименьшем фуллерене  $\text{C}_{20}$  связи С—С образуют только правильные пятиугольники, а шестиугольники отсутствуют.

Самым распространенным из фуллеренов является показанный на рис.1 «бакминстерфуллерен»



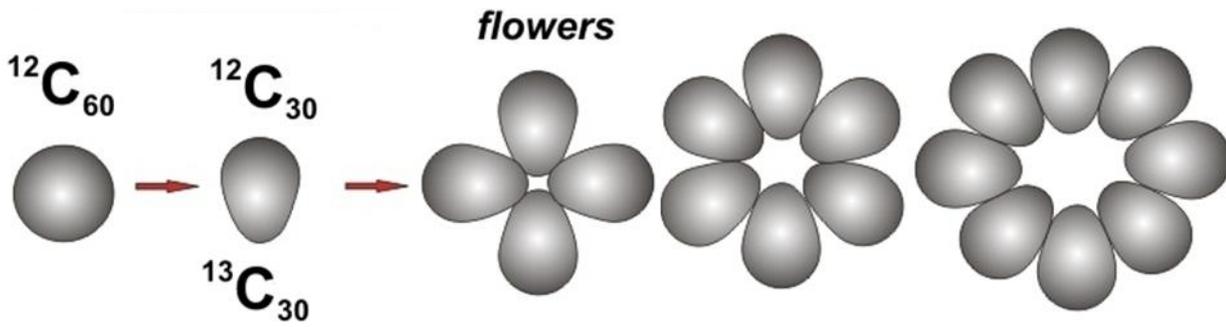
**Рис. 1.** Усеченный икосаэдр – схематичное изображение строения бакминстерфуллерена  $\text{C}_{60}$ .

(buckminsterfullerene):  $\text{C}_{60}$ , который состоит из 60 атомов углерода, образующих полую сферу [1]. Поверхность бакминстерфуллерена состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников, образующих усеченный икосаэдр. Каждый атом углерода в молекуле фуллерена окружен тремя соседями, с двумя из которых он связан простой ковалентной связью, а с третьим двойной.

Со времени открытия молекулы фуллерена  $\text{C}_{60}$  (1985), а потом и образованного из этих молекул кристалла фуллерита (1991), прогнозировались всевозможные углеродные структуры, имеющие различные свойства [2]. Вместе с тем, вне рассмотрения остался метод изменения формы фуллерена  $\text{C}_{20+2n}$  путем вариации изотопного состава углерода в молекуле. Цель данной работы – это показать пути и перспективы «изотопного» метода изменения формы молекулы фуллерена.

Углерод имеет два устойчивых изотопа:  $^{12}\text{C}$  (его в природном углероде 98.893%) и  $^{13}\text{C}$  (его 1.107%). Как показывают эксперименты, изотопное смещение параметра решетки и модуля упругости ( $B$ ) в алмазе равно [3 – 6]:

$$c^*(X) = 1 - \Delta_c X, \quad B^*(X) = 1 + \Delta_B X. \quad (1)$$



**Рис. 2.** Схематичное изображение создания грушевидной формы фуллерена путем локальной замены <sup>12</sup>C на <sup>13</sup>C в бакминстерфуллере: <sup>12</sup>C<sub>60</sub> → <sup>12</sup>C<sub>30</sub><sup>13</sup>C<sub>30</sub> и создание двухмерных «цветов» из грушевидных фуллеренов.

Здесь  $X = \frac{[^{13}\text{C}]}{[^{12}\text{C}] + [^{13}\text{C}]}$  – атомная доля изотопа <sup>13</sup>C. Функция со звездочкой означает, что это приведенное значение одноименной функции, определенное выражением [4, 5]:

$$F^*(X) = \frac{F(^{13}\text{C} + ^{12}\text{C})}{F(^{13}\text{C})} = \frac{F(X)}{F(X=0)}, \quad (2)$$

где  $F(X)$  – величина, соответствующая кристаллу с изотопным составом равным  $X$ , а функция  $F(X=0)$  – это величина соответствующая изотопно-чистому алмазу из <sup>12</sup>C, где  $X = 0$ .

Таким образом, при замене <sup>12</sup>C на <sup>13</sup>C в алмазе расстояние между центрами ближайших атомов уменьшается, а модуль упругости и глубина парного потенциала межатомного взаимодействия ( $D$ ) возрастают. Экспериментальные оценки параметров изотопного смещения следующие [3-5]:

$$\Delta_c = 1 - c^* = 1 - \frac{c(^{13}\text{C})}{c(^{12}\text{C})} = 1.5 \times 10^{-4}, \quad (3)$$

$$\Delta_B = B^* - 1 = \frac{B(^{13}\text{C})}{B(^{12}\text{C})} - 1 = 1.5 \times 10^{-3}.$$

Как показано в [4-6] данное изотопное смещение приводит к изменению глубины межатомного взаимодействия ( $D$ ) при переходе от взаимодействия пары атомов <sup>12</sup>C к взаимодействию пары атомов <sup>13</sup>C:

$$D^* = \frac{D(^{13}\text{C})}{D(^{12}\text{C})} = (1 + 1.5 \times 10^{-3})(1 - 1.5 \times 10^{-4})^3 = 1.00105 \quad (4)$$

Очевидно, что при изотопном замещении углерода <sup>12</sup>C на <sup>13</sup>C в фуллере аналогичные эффекты уменьшения межатомного расстояния (3) и увеличения глубины межатомного потенциала (4) должны иметь место и в нем. Исходя из вышеописанного эффекта изотопного изменения параметров парного межатомного взаимодействия углерода, можно предложить способ управления формой фуллерена путем вариации его изотопного состава.

Однородное замещение <sup>12</sup>C на <sup>13</sup>C в фуллере должно приводить к изотропному уменьшению размера молекулы, с одновременным возрастанием ее жесткости, и потенциала межфуллеренного взаимодействия. Но наибольший интерес представляет локальная замена <sup>12</sup>C на <sup>13</sup>C, когда изотопное замещение осуществляется в

пределах одной полусферы молекулы фуллерена. Легко понять, что таким путем можно создать грушевидную форму молекулы фуллерена, где тяжелые изотопы <sup>13</sup>C будут располагаться на более близких расстояниях, как это схематично показано в левой части рис.2 для бакминстерфуллерена C<sub>60</sub>.

Создание молекулы фуллерена грушевидной формы (pear-shaped fullerene) путем локального изотопного замещения углерода (например, для наиболее экспериментально доступного бакминстерфуллерена: <sup>12</sup>C<sub>60</sub> → <sup>12</sup>C<sub>30</sub><sup>13</sup>C<sub>30</sub>) позволит на основе грушевидной молекулы создать фуллереновые наноструктуры нового уровня: «цветки», «лепестками» которых будут грушевидные фуллерены, как это схематично изображено для двумерного случая в правой части рис. 2.

Грушевидные фуллерены будут с большей вероятностью притягиваться именно «тяжелыми» острыми концами, где произошло изотопное замещение <sup>12</sup>C на <sup>13</sup>C. Это обусловлено тем, что из-за большей энергии межатомного взаимодействия  $D$  (<sup>13</sup>C) (см. (4)), энергия межфуллеренного взаимодействия  $D$  (<sup>13</sup>C<sub>60</sub>) тоже будет больше. Это обусловлено так же и тем, что, как показал анализ зависимости энергии сублимации ГЦК-фуллеритов C<sub>20+2n</sub> от числа  $n$  [5, 7], энергия межфуллеренного взаимодействия  $D$  (C<sub>20+2n</sub>) растет с ростом числа атомов углерода  $n$ .

Помимо «цветов» из грушевидных фуллеренов можно будет создать различные кристаллические структуры фуллеритов. Например, конденсацией грушевидных фуллеренов на подложку в гравитационном поле, можно создать слоистую анизотропную структуру кристалла фуллеритита. Здесь «тяжелые» острые концы грушевидных фуллеренов будут более глубоко проникать в ячейки, образованные более «легкими» широкими концами грушевидных фуллеренов, обуславливая анизотропию, как структуры кристалла, так и связанных со структурой различных свойств фуллерита из грушевидных фуллеренов.

В заключение отметим, что молекулы фуллерена из углерода <sup>13</sup>C уже получают и исследуют [8]. Задача состоит в том, чтобы создать молекулы, где изотопное замещение осуществлено только в одной полусфере.

*Автор выражает благодарность Д.Н. Кобзаренко, К.Н. Магомедову и З.М. Сурхаевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.*

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).*

### Литература

1. A.V. Eletsii, B.M. Smirnov. Phys. Usp. **38**(9), 935 (1995). [А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Успехи физических наук. **165**(9), 977 (1995).]
2. E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. Physics of the solid state. **55**(8), 1245 (2013). [Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. Физика твердого тела. **55**(8), 1240 (2013).]
3. V.G. Plekhanov. Phys. Usp. **46**, 689 (2003) [В.Г. Плеханов. Успехи физических наук. **173**(7), 711 (2003).]
4. M.N. Magomedov. Technical Physics Letters. **31**(5), 381 (2005); **32**(5), 434 (2006). [М.Н. Магомедов. Письма в ЖТФ. **31**(9), 50 (2005); **32**(10), 40 (2006).]
5. M.N. Magomedov. Izuchenie mezhatomnogo vzaimodeystviya, obrazovaniya vakansiy i samodiffuzii v kristallakh [Study of interatomic interaction, vacancy formation, and self-diffusion in crystals]. M.: Fizmatlit Publ. (2010) 544 p. (in Russian) [М.Н. Магомедов. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит. 2010. 544 с.]
6. M.N. Magomedov. High Temperature. **44**(4), 513 (2006); **44**(6), 861 (2006). [М.Н. Магомедов. Теплофизика высоких температур. **44**(4), 518 (2006); **44**(6), 868 (2006).]
7. M.N. Magomedov. Physics of the solid state. **47**(4), 785 (2005); **48**(11), 2220 (2006). [М.Н. Магомедов. Физика твердого тела. **47**(4), 758 (2005); **48**(11), 2299 (2006).]
8. C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos. Chem. Phys. Chem. - A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry. **12**(7), 1247 (2011).