

8. Икосаэдрическая матрешка. (11 баллов)

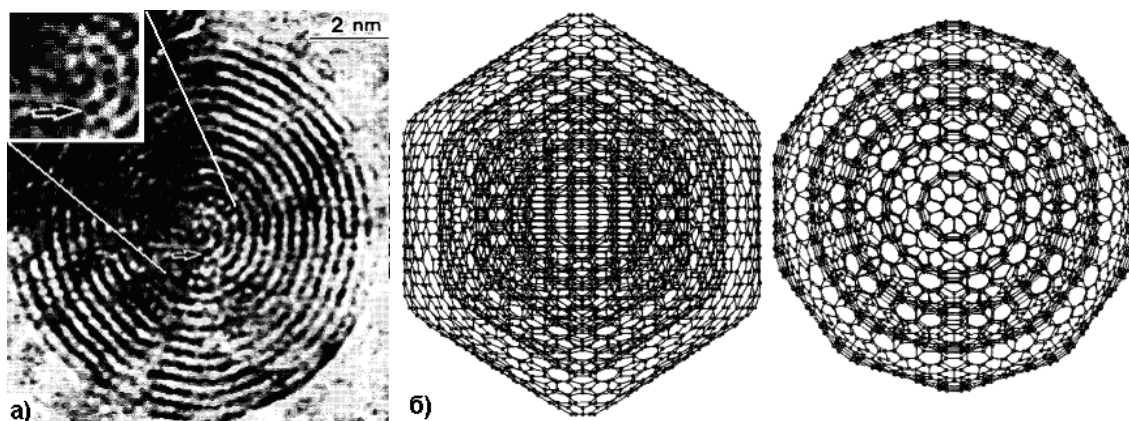


Рис. 1 а) ПЭМ изображение* высокого разрешения реального «луковичного» фуллерена. б) Две разных проекций одной из моделей некоторого «луковичного» фуллерена.

Согласно ПЭМ изображению (рис. 1а), «луковичный» фуллерен состоит из вложенных друг в друга подобно матрешке икосаэдрических** фуллеренов, причем все слои расположены симметрично друг под другом.

1. Найдите общую формулу «луковичного» фуллерена (2 балла), если он представляет собой:

а) тип 1: x последовательных слоев $(1,1)$, $(2,2)$, $(3,3)$... (x,x) ;

б) тип 2: x последовательных слоев $(0,1)$, $(0,2)$, $(0,3)$... $(0,x)$.

2. Для каждого из двух типов матрешек найдите расстояние между треугольными гранями последовательно вложенных икосаэдрических фуллеренов. (3 балла) Как вы думаете, какой из этих типов «луковичных» фуллеренов может формироваться, если расстояние между слоями углерода в графите составляет 0,335 нм? (1 балл) Длину С-С связи считать равной 0,142 нм.

3. Основываясь на геометрических и структурных особенностях самых маленьких фуллеренов каждого типа и предпочтительной пространственной конфигурации атома углерода, предположите, какой из них стоит ожидать в центре матрешки. (1 балл)

4. Можно ли по ПЭМ изображению (рис.1а.) определить, вершиной или треугольной гранью икосаэдра повернут «луковичный» фуллерен по отношению к пучку электронов? (1,5 балла) Можно ли по этому изображению установить, какой икосаэдрический фуллерен находится в центре «луковицы»? (2,5 балла)

Ответы поясните. В решении можно пользоваться формулами, описывающими геометрию икосаэдра.

*ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия. Образец «просвечивается» пучком электронов, и там, где падающие электроны рассеиваются на атомах образца, на ПЭМ изображении образуются темные тени. В результате можно получить «силуэт» молекулы на фотопластинке.

****Всю поверхность икосаэдрического фуллерена C_N можно представить в виде «выкройки» из графенового**

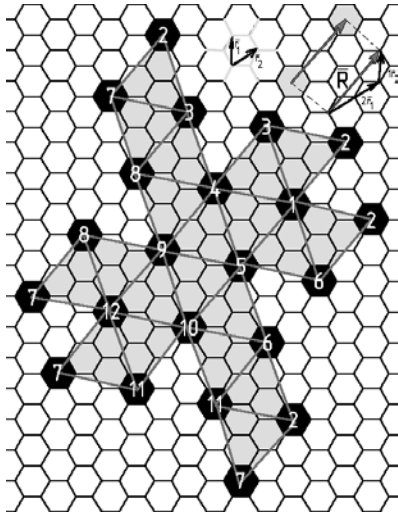


Рис. 2. Пример $(n, m) = (2, 1)$:
Единичные векторы r_1 и r_2 ,
резльтирующий вектор
 $\vec{R} = 2\vec{r}_1 + \vec{r}_2$. Если склеить
вершины треугольников с
одинаковыми номерами,
получится фуллерен C_{140} (при
этом, в местах склейки вершин
образуются пятиугольники).



листа, которая состоит из 20
одинаковых равносторонних
треугольников (рис. 2). Чтобы
однозначно задать такую
«выкройку», достаточно задать
относительное расположение
центров двух будущих
пятиугольников на графеновом
листе, которое определяется
вектором $\vec{R} = n\vec{r}_1 + m\vec{r}_2$ (суммой
единичных векторов с
коэффициентами n и m). Общее
число атомов при этом
определяется по формуле
 $N = 20(n^2 + nm + m^2)$.

Ответ:

1. 1) Два типа икосаэдрических фуллеренов, задаваемых наборами индексов (x, x) и $(x, 0)$, имеют в своей структуре $N_1 = 60x^2$ и $N_2 = 20x^2$ атомов, соответственно.

2) Для каждого из типов запишем общую формулу как функцию от числа слоев, если в структуре присутствуют все последовательные слои:

$$N_1(x) = 60 \sum_{k=1}^x k^2 = 60 \frac{x(x+1)(2x+1)}{6} = 10x(x+1)(2x+1)$$

$$N_2(x) = 20 \sum_{k=1}^x k^2 = 20 \frac{x(x+1)(2x+1)}{6} = \frac{10}{3} x(x+1)(2x+1)$$

2. 1) Расстояние между гранями последовательно вставленных друг в друга икосаэдров – это разность между радиусами вписанных в них окружностей $r_i = \frac{3 + \sqrt{5}}{4\sqrt{3}} c$, где c – длина ребра икосаэдра.

2) Длина ребра икосаэдра равна длине радиус-вектора, задающего икосаэдрический фуллерен $\vec{R} = n\vec{r}_1 + m\vec{r}_2$:

$$|\vec{R}|^2 = |n\vec{r}_1|^2 + |m\vec{r}_2|^2 - 2|n\vec{r}_1| \cdot |m\vec{r}_2| \cos(120^\circ) = 3n^2d^2 + 3m^2d^2 - 2 \cdot 3d^2nm \cdot (-0,5) = 3d^2(n^2 + nm + m^2),$$

где $|\vec{r}_1| = |\vec{r}_2| = 2d \cos(30^\circ) = d\sqrt{3}$ (длина единичного вектора, равная длине малой диагонали в правильном шестиугольнике) и d – длина стороны шестиугольника.

$$\text{То есть, } c = |\vec{R}| = d\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)} \text{ и } r_i = \frac{3 + \sqrt{5}}{4\sqrt{3}} c = \frac{3 + \sqrt{5}}{4\sqrt{3}} \cdot d\sqrt{3(n_i^2 + n_i m_i + m_i^2)},$$

$$r_i = \frac{3 + \sqrt{5}}{4} d \sqrt{(n_i^2 + n_i m_i + m_i^2)} = \frac{0,142(3 + \sqrt{5})}{4} \sqrt{(n_i^2 + n_i m_i + m_i^2)} = 0,186 \sqrt{(n_i^2 + n_i m_i + m_i^2)}.$$

По условию, $r_{i+1} - r_i = \text{const}$. $r_{i+1} - r_i = 0,186 \left(\sqrt{(n_{i+1}^2 + n_{i+1}m_{i+1} + m_{i+1}^2)} - \sqrt{(n_i^2 + n_im_i + m_i^2)} \right)$

3) Для первого типа матрешек $r_{i+1} - r_i = 0,186\sqrt{3}(n_{i+1} - n_i) = 0,322(n_{i+1} - n_i)$, то есть, при последовательном заполнении расстояние между треугольными гранями последовательно вложенных икосаэдрических фуллеренов в $0,335/0,322 = 1,04$ раза меньше, чем в графите.

Для второго типа $r_{i+1} - r_i = 0,186(n_{i+1} - n_i)$, то есть, при последовательном заполнении расстояние между треугольными гранями последовательно вложенных икосаэдрических фуллеренов в $0,335/0,186=1,80$ раза меньше, а при заполнении с шагом 2 по n – $2*0,186/0,335=1,11$ раза больше, чем в графите.

4) Поскольку расстояние между слоями в матрешке из фуллеренов первого типа наиболее приближено к расстоянию между слоями графита, то предпочтительно должен образовываться именно этот тип «луковичных» фуллеренов.

3 Углерод в состоянии гибридизации sp^2 предпочитает плоское расположение всех трех связей (углы между связями 120 градусов, соответствуют углам между ребрами в сетке шестиугольников – графите). Самые маленькие фуллерены второго и первого типов – C_{20} и C_{60} . Фуллерен C_{20} состоит только из пятиугольников (сильно напряжен и неустойчив), C_{60} – первый из фуллеренов, который не содержит соединенные по граням пятиугольники (чем обуславливается его повышенная стабильность). Поэтому, логично ожидать, что матрешка будет формироваться, начиная с самого стабильного фуллерена – C_{60} .

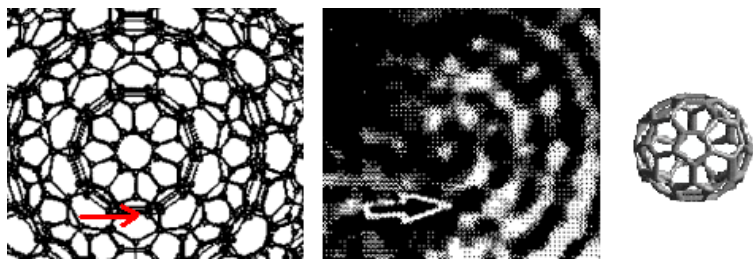
4. Сначала необходимо понять, каким образом развернут икосаэдр на двух проекциях рис.1б. По общему силуэту проекций моделей рис 1б, очевидно, что первая проекция – расположение икосаэдра на треугольной грани, вторая – на пятиугольнике. ПЭМ изображение в целом и его отдельные детали похожи на изображение проекции «луковицы» на пятиугольнике.

Зная из условия, что фуллерен в центре икосаэдрический, необходимо его установить.

а) можно примерно оценить размер внутреннего фуллерена ($0,7 - 1$ нм), что неплохо совпадает с размерами C_{60} (от $0,7$ нм между центрами атомов до Ван-дер-ваальсова радиуса 1 нм).

б) Также можно определить расстояния между слоями (порядка $\sim 0,3$ нм), что согласуется с тем, что матрешка состоит из (n,n) икосаэдрических фуллеренов.

в) на врезке рис.1а условия видно, что стрелочкой помечены пятна муара, возникающие в местах «скопления» атомов, если внутренний фуллерен рассматривать со стороны пятиугольника. Количество и расположение этих пятен в первом и втором слоях модели (10 и 20) неплохо соотносится со врезкой ПЭМ:



Значит, на модели и ПЭМ изображении представлены одинаковые типы икосаэдрических фуллеренов, а также одинаковы внутренние фуллерены матрешек. Из проекции модели со стороны пятиугольника (рис.1б) видно, что вершины близлежащих пятиугольников от вершин центрального пятиугольника находятся на расстоянии одной С-С связи – т.е. для этого фуллерена $(m,n) = (1,1)$, фуллерен C_{60} . Это можно было установить, просто сравнив проекцию внутреннего фуллерена рис. 1б с видом фуллерена C_{60} со стороны пятиугольника.