



Краткое сообщение • Short communication

УДК 548.0

DOI: 10.19110/geov.2022.9.5

Комбинаторное разнообразие фуллеренов C_{62} – C_{150}

Ю. Л. Войтеховский, Д. Г. Степенщиков

Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты
woyt@geoksc.apatity.ru, stepen@geoksc.apatity.ru

Краткое сообщение посвящено комбинаторному разнообразию фуллеренов C_{62} – C_{150} , полученному и охарактеризованному точечными группами симметрии с помощью оригинальных компьютерных алгоритмов. Установлено, что 28 допустимых для фуллеренов точечных групп симметрии реализуются уже в диапазоне C_{20} – C_{140} . Предложены критерии внутренней проверки результатов.

Ключевые слова: фуллерен, комбинаторное разнообразие, порядок группы автоморфизмов, точечная группа симметрии.

Combinatorial diversity of C_{62} to C_{150} fullerenes

Yu. L. Voytekhovskiy, D. G. Stepenshchikov

Geological Institute of FRC KSC RAS, Apatity

We shortly report on the combinatorial variety of C_{62} to C_{150} fullerenes, obtained and characterized by symmetry point groups using original computer algorithms. It is established that all 28 symmetry point groups allowed for fullerenes are already realized in the range C_{20} to C_{140} . The criteria of internal verification of the results are proposed.

Keywords: fullerene, combinatorial diversity, automorphism group order, symmetry point group.

Введение

После открытия фуллеренов как стабильных полиэдрических молекул [11] быстро выяснилось, что стабильность им обеспечивают главным образом критерии Г. Крото: отсутствие в структуре контактирующих пентагонов и высокая симметрия [9, 10]. Именно этим формам посвящена основная масса статей по проблеме. Исключение — атлас [7], в котором даны все фуллерены C_{20} – C_{50} и формы с изолированными пентагонами C_{60} – C_{100} . Кроме того, структуры того же типа давно наблюдались в биологии (белковые капсиды икосаэдрических вирусов, скелеты радиолярий и мн. др.). И в этих областях интересны все комбинаторные типы фуллеренов. Это побудило авторов заняться их систематическим перечислением. В каталогах [2, 3] даны все фуллерены C_{20} — C_{60} (5770), C_{62} — C_{70} (1236) без троек контактирующих пентагонов и C_{72} — C_{100} (1265) с изолированными пентагонами. Все фуллерены изображены в проекциях Шлегеля на одну из граней. Особенность авторского подхода — в характеристике всех форм не только порядками групп автоморфизмов (п. г. а.) реберного графа, но и точечными группами симметрии (т. г. с.) соответствующего выпуклого полиэдра, гарантированного теоремой Мани [12].

Известно, что для фуллеренов возможны лишь 28 т. г. с. [6, 14]. В диапазоне C_{20} — C_{60} авторами данной статьи ранее зафиксированы 23 т. г. с. в порядке

генерирования [2, 3]: $\bar{3}\bar{5}m^1$ — C_{20} ; $\bar{1}2m2$ — C_{24} ; $\bar{6}m2$ — C_{26} ; 222 , $\bar{4}3m$ — C_{28} ; $mm2$, $\bar{1}0m2$ — C_{30} ; 2 , 32 , $\bar{3}m$ — C_{32} ; m , $3m$ — C_{34} ; 1 , $\bar{4}2m$, $6/mmm$ — C_{36} ; 3 , mmm , $\bar{5}m$ — C_{40} ; $\bar{4}$, 23 — C_{44} ; $2/m$ — C_{48} ; $\bar{1}$ — C_{56} ; 52 — C_{60} . Встает вопрос о реализациях оставшихся 5 т. г. с., который был решен в данной статье.

Методика и результаты

Методика перечисления комбинаторных типов фуллеренов в целом сводится к построению, сравнению и элиминированию повторяющихся полиэдрических графов, у которых разрешены только 5- и 6-угольные грани, сходящиеся по 3 в каждой вершине [2]. В деталях алгоритмы являются *know how* авторов. Результаты даны в табл. 1 и дают ответ на поставленный выше вопрос: $\bar{6}$ — C_{62} ; $\bar{3}$ — C_{68} ; 622 — C_{72} ; $m\bar{3}$ — C_{92} ; 235 — C_{140} . Таким образом, все 28 т. г. с. реализуются уже в диапазоне C_{20} — C_{140} . Из них 6 некристаллографических: 52 , $\bar{1}0m2$, $\bar{5}m$, $\bar{1}2m2$, 235 , $\bar{3}\bar{5}m$. Из 32 кристаллографических т. г. с. в фуллеренах не реализуются 10: тетрагональные — 4 , 422 , $4/m$, $4mm$, $4/mmm$, гексагональные — 6 , $6/m$, $6mm$ и кубические 432 , $m\bar{3}m$.

¹ Так как эта т. г. с. некристаллографическая, Международный союз кристаллографов допускает для нее разные обозначения.



Обсуждение

Уязвимое место компьютерного генерирования — невозможность внутренней проверки результатов. Поэтому важны любые тесты, опирающиеся на доказанные теоремы. Авторам известны два таких теста.

В работах [5, 8] независимо (и до открытия фуллеренов) получена формула для числа вершин выпуклого полиэдра с икосаэдрической т. г. с.: как решение специальной математической задачи [8] и в связи с систематикой капсидов икосаэдрических вирусов [5]. Число вершин равно $20T$, где $T = h^2 + ht + t^2$, $h \geq t = 0, 1, 2, \dots$ ² Таблица чисел T приведена ранее [1, табл. 1]. При $t = 0$ и $t = h$ получим $T = h^2$ и $T = 3h^2$, $h = 1, 2, 3, \dots$ — две серии фуллеренов с т. г. с. $\overline{35}m$ (верхняя строка и диагональ [1, табл. 1]). При этом вторая получается из первой переходом к дуальным формам и обрезанием всех вершин. Первые представители серий C_{20} , C_{80} и C_{60} получены при генерировании ранее. Следующие за ними C_{180} и C_{240} выходят за изученный диапазон. Серия фуллеренов с т. г. с. 235 получается при $h > k > 1$. Первые представители: C_{140} , C_{260} . Фуллерен C_{140} получен при генерировании в этом исследовании, C_{260} выходит за изученный диапазон.

Дуальный переход с обрезанием вершин, утраивающий их число и сохраняющий т. г. с., можно применить к любому фуллерену. Отсюда следует идея: начав с диапазона C_{20} – C_{50} [2], перейти к C_{60} – C_{150} . В классах C_n второго диапазона (n должно делиться на 2 и 3, т. е. на 6) т. г. с. первого должны повториться с наименьшим числом фуллеренов (новые т. г. с. и формы невозможны). И этот критерий в табл. 1 выполнен.

Ясно, почему 10 из 32 кристаллографических т. г. с. несовместимы со структурами фуллеренов. Заметим, что оси симметрии могут пронзать любой полиэдр (в нашем случае — фуллерен) лишь в центрах граней (у нас 5- или 6-угольных), серединах ребер или вершинах (у нас 3-валентных). Это исключает для фуллеренов простые оси 4-го порядка (именно простые, тогда как инверсионные 4-го порядка разрешены) и, следовательно, тетрагональные 4 , 422 , $4/m$, $4mm$, $4/mmm$ и кубические 432 , $m\overline{3}m$ т. г. с.

Невозможность гексагональных т. г. с. $6/m$, $6mm$ выясняется иначе. Приведем схему доказательства. Ясно, что в фуллеренах простые оси 6-го порядка могут проходить лишь через центры двух 6-угольных граней. Начнем строить плоскую проекцию Шлегеля, последовательно обкладывая одну из них «поясами» из шести (генерируемых осью 6-го порядка) 5- или 6-угольников. Вопрос в том, когда будут присоединены два пояса 5-угольников (на любом фуллерене их 12, т. е. два пояса). Первый можно присоединить после четного (тип 1) и нечетного (тип 2) числа n поясов 6-угольников. Те же возможности для второго пояса дают четыре подтипа: 1_1 , 1_2 , 2_1 и 2_2 . Построением проверяется, что в подтипах 1_1 ($n = 0$ на первом шаге, $0, 2, 4, \dots$ на втором) и 2_1 ($n = 1$ на первом шаге, $0, 2, 4, \dots$ на втором) получаются фуллерены с т. г. с. $\overline{12}m2$ и ($n = 2$ на первом шаге, $0, 2, 4, \dots$ на втором) 622 , в подтипе 1_2 — с т. г. с. $6/mmm$ ($n = 0$ на первом шаге, $n = 1, 3, 5, \dots$ на втором).

² Здесь h и t соответствуют координатам конца ребра треугольной грани икосаэдра на гексагональной сетке с углом 60° . Другой конец ребра — в начале координат [1].

Другие т. г. с. невозможны. Тип 2_2 не приводит к замыканию проекции Шлегеля.

Заключение

Полный перечень фуллеренов диапазона C_{20} – C_{150} , охарактеризованных т. г. с. и доступных в проекциях Шлегеля на одну из граней, имеет прикладное значение в молекулярном и инженерном дизайне (не случайно они носят имя архитектора Р. Б. Фуллера), при классификации капсидов икосаэдрических вирусов, скелетов радиолярий и других минеральных и органических микроструктур. Он важен при анализе активно изучаемых трансформаций фуллеренов ($G - C - \text{Голдберга} - \text{Коксетера}$, $S - W - \text{Стоуна} - \text{Уоллеса}$ [13], $S - V$ — авторов этой статьи [4], с внедрением и изъятием C_2 и др.) в попытке связать их в единое многообразие.

Авторы благодарят рецензентов за квалифицированные замечания, способствовавшие более строгому изложению результатов.

Литература

1. *Войтеховский Ю. Л.* Из опыта преподавания. III. Кристаллография икосаэдрических вирусов // Вестник геонаук. 2020. № 4. С. 40–44. DOI: 10.19110/geov.2020.4.6.
2. *Войтеховский Ю. Л., Степенищikov Д. Г.* Фуллерены C_{20} – C_{60} : каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты: К & М, 2002. 55 с.
3. *Войтеховский Ю. Л., Степенищikov Д. Г.* Фуллерены C_{62} – C_{100} : каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты: К & М, 2003. 50 с.
4. *Степенищikov Д. Г.* О трансформации фуллеренов // Вестник КНИЦ РАН. 2016. № 24. С. 32–37.
5. *Caspar D. L. D., Klug A.* Physical principles in the construction of regular viruses // Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 1962. V. 27. P. 1–24.
6. *Deza M., Dutour-Sikirić M., Fowler P. W.* The symmetries of cubic polyhedral graphs with face size no larger than 6 // Comm. Math. Comput. Chem. 2009. V. 61. P. 589–602.
7. *Fowler P. W., Manolopoulos D. E.* An atlas of fullerenes. Oxford: Clarendon Press, 1995. 392 p.
8. *Goldberg M.* A class of multi-symmetric polyhedra // Tohoku Math. J. 1937. V. 43. P. 104–108.
9. *Klein D. J., Seitz W. A., Schmalz T. G.* Icosahedral symmetry carbon cage molecules // Nature. 1986. V. 323. P. 703–706.
10. *Kroto H. W.* The stability of the fullerenes C_n with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 // Nature. 1987. V. 329. P. 529–531.
11. *Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.* C_{60} : buckminsterfullerene // Nature. 1985. V. 318. P. 162–163.
12. *Mani P.* Automorphismen von polyedrischen Graphen // Math. Ann. 1971. V. 192. S. 279–303.
13. *Stone A. J., Wales D. J.* Theoretical studies of icosahedral C_{60} and some related species // Chem. Phys. Letters. 1986. V. 128. P. 501–503.
14. *Yoshida M., Fowler P. W.* Dihedral fullerenes of threefold symmetry with and without face spirals // J. Chem. Soc. 1997. V. 93. P. 3289–3294.

References

1. *Voytekhovskiy Yu. L.* Iz opyta prepodavaniya. III. Kristallografiya ikosaedricheskikh virusov (From teaching



experience. III. Crystallography of icosahedral viruses). Vestnik of Geosciences, 2020, 4, pp. 40–44. DOI: 10.19110/geov.2020.4.6.

2. Voytekhovskiy Yu. L., Stepenshchikov D. G. *Fullereny C₂₀–C₆₀: katalog kombinatornykh tipov i tochechnykh grupp simmetrii* (C₂₀ to C₆₀ fullerenes: combinatorial types and symmetry point groups catalogue). Apatity: K & M, 2002, 55 p.

3. Voytekhovskiy Yu. L., Stepenshchikov D. G. *Fullereny C₆₂–C₁₀₀: katalog kombinatornykh tipov i tochechnykh grupp simmetrii* (C₆₂ to C₁₀₀ fullerenes: combinatorial types and symmetry point groups catalogue). Apatity: K & M, 2003, 50 pp.

4. Stepenshchikov D. G. *O transformatsii fullerenov* (On the transformation of fullerenes). Vestnik KSC RAS, 2016, 24, pp. 32–37.

5. Caspar D. L. D., Klug A. Physical principles in the construction of regular viruses. Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., 1962, v. 27, pp. 1–24.

6. Deza M., Dutour–Sikirić M., Fowler P. W. The symmetries of cubic polyhedral graphs with face size no larger than 6. Comm. Math. Comput. Chem., 2009, v. 61, pp. 589–602.

7. Fowler P. W., Manolopoulos D. E. An atlas of fullerenes. Oxford: Clarendon Press, 1995, 392 p.

8. Goldberg M. A class of multi-symmetric polyhedral. Tohoku Math. J., 1937, v. 43, pp. 104–108.

9. Klein D. J., Seitz W. A., Schmalz T. G. Icosahedral symmetry carbon cage molecules. Nature, 1986, v. 323, pp. 703–706.

10. Kroto H. W. The stability of the fullerenes C_n with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. Nature, 1987, v. 329, pp. 529–531.

11. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C₆₀: buckminsterfullerene. Nature, 1985, v. 318, pp. 162–163.

12. Mani P. Automorphismen von polyedrischen Graphen. Math. Ann., 1971, v. 192, pp. 279–303.

13. Stone A. J., Wales D. J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species. Chem. Phys. Letters, 1986, v. 128, pp. 501–503.

14. Yoshida M., Fowler P. W. Dihedral fullerenes of threefold symmetry with and without face spirals. J. Chem. Soc., 1997, v. 93, pp. 3289–3294.

Поступила в редакцию / Received 18.08.2022

Редакторы издательства:

О. В. Габова, К. В. Ордин (английский)

Компьютерная верстка:

Р. А. Шуктомов

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором. Отпечатано: 31.10.2022. Формат бумаги 60 × 84 1/8. Печать RISO. Усл. п. л. 5. Тираж 140. Заказ 1189. Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). Редакция, издательство, типография: издательско-информационный отдел Института геологии имени академика Н. П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

Адрес: 167982, Республика Коми, Сыктывкар, Первомайская, 54. Тел.: (8212) 24-51-60. Эл. почта: vestnik@geo.komisc.ru

На обложке использованы фото А. Соболевой, Ю. Глухова, В. Салдина, К. Романова.