

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

СТЕПЕНЩИКОВ Дмитрий Геннадьевич



**ФУЛЛЕРЕНЫ: КОМБИНАТОРНЫЕ ТИПЫ И
ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Апатиты
2004

Работа выполнена в Геологическом институте Кольского научного центра
Российской Академии Наук

Научный руководитель доктор геолого-минералогических наук
Ю.Л. Войтеховский

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук
член-корреспондент РАН
профессор А.М. Асхабов

доктор геолого-минералогических наук
профессор А.И. Глазов

Ведущая организация Институт геологии Карельского НЦ РАН

Защита состоится 7 декабря 2004 г. в 10⁰⁰ на заседании Диссертационного совета Д
004.008.01 в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН по адресу: 167982, г. Сыктыв-
кар, ул. Первомайская, д. 54, ауд. 218.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Коми НЦ УрО РАН.

Автореферат разослан 5 ноября 2004 г.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по
адресу: 167982, ГСП-2, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54.
Факс: (8212) 24-53-46; e-mail: makeev@geo.komisc.ru

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 004.008.01
доктор геолого-минералогических наук



А.Б. Макеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Фуллерены привлекли внимание исследователей после лабораторного синтеза и последующего обнаружения в природе стабильных углеродных кластеров C_{60} и C_{70} . Задолго до этого минерологам, палеонтологам, биологам и вирусологам подобные структуры были известны в виде кристаллических пустот в клатратных соединениях, скелетов радиолярий, полиэдрических колоний микроскопических зеленых водорослей и капсидов икосаэдрических вирусов. Здесь имеет место фундаментальная биоминеральная гомология – использование различными объектами одних и тех же оптимальных структур, минимизирующих затраты вещества и энергии. Их анализ представляет особый интерес, как, например, анализ тубуленов – открытых нанотрубок, являющихся перспективным материалом для наноэлектроники. Он требует систематических данных по комбинаторным типам фуллеренов и их различных характеристик, в частности, точечных групп симметрии, которые во многом определяют геометрические и физико-химические свойства соответствующих природных и искусственных аналогов. Эффективное решение такой задачи невозможно без привлечения компьютерных технологий.

Обнаружение фуллеренов и фуллереноподобных структур в шунгитах и фульгуритах дает основания искать их в других углеродистых породах, подвергшихся воздействию достаточно высоких температур и давлений, характерных, в частности, для регионального метаморфизма. Это особенно интересно при наличии в них промышленно важных элементов, в частности, платиновой группы, так как в этом случае возможно образование различных соединений металл + фуллерен, аналоги которых синтезированы в лабораторных условиях. В таких исследованиях применимы данные, полученные комбинаторными методами.

Цель и задачи

Целью диссертации является систематическое перечисление комбинаторного многообразия фуллеренов $C_{20} - C_{100}$, характеристика их точечными группами симметрии и выделение потенциально стабильных форм. Для ее достижения решались следующие задачи:

- Оптимизация федоровского алгоритма генерирования комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров, компьютерное моделирование и характеристика точечными группами симметрии выпуклых 4- ... 15-эдров.
- Компьютерное генерирование и характеристика точечными группами симметрии полного комбинаторного многообразия фуллеренов $C_{20} - C_{60}$, фуллеренов $C_{62} - C_{70}$ без триплетов контактирующих пентагонов и фуллеренов $C_{72} - C_{100}$ без контактирующих пентагонов.
- Сравнительный анализ комбинаторных типов и точечных групп симметрии генерированных фуллеренов и предсказание их потенциально стабильных типов.
- Построение классификации тубуленов (удлиненных фуллеренов, закрытых нанотрубок) и анализ потенциально стабильных икосаэдрических фуллеренов.

- Отбор образцов углеродистых пород Южной зоны Печенгского синклиниория, Кольский п-ов.
- Выделение из образцов углеродной составляющей.
- Полнопрофильный рентгенографический анализ углеродистого вещества и расшифровка его результатов с привлечением данных, полученных комбинаторными методами.

Научная новизна

- Впервые оптимизирован алгоритм Е.С. Федорова генерирования комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров, разработанный пакет программ использован для получения наиболее полной сводки комбинаторных типов и точечных групп симметрии выпуклых 4- ... 15-эдров.
- С помощью оригинальных компьютерных программ впервые генерировано и охарактеризовано точечными группами симметрии полное комбинаторное многообразие фуллеренов $C_{20} - C_{60}$ и потенциально стабильные фуллерены диапазона $C_{62} - C_{100}$.
- Доказана теорема о существовании фуллерена C_n без контактирующих пентагонов для любого четного $n \geq 70$.
- Построена оригинальная классификация тубуленов – разновидностей фуллеренов, переходных к нанотрубкам.
- Для потенциально стабильных икосаэдрических фуллеренов C_n получена формула, позволяющая оценить диаметр полости по числу n , введено понятие фуллерена-генератора, позволяющее классифицировать это многообразие на серии родственных форм.
- Впервые выполнен полнопрофильный рентгенографический анализ углеродистого вещества, выделенного из кристаллических сланцев Южной зоны Печенгского синклиниория, Кольский п-ов, с обнаружением фуллереноподобных структур углерода.

Практическое значение

Полученные результаты могут быть использованы для обоснования лабораторного синтеза потенциально стабильных фуллеренов. Приведенные формулы для расчетов диаметра внутренней полости фуллеренов могут быть использованы для оценки их коллекторских свойств применительно к различным, в том числе токсичным и радиоактивным, химическим элементам и соединениям. Классификация тубуленов по конструктивному признаку, может оказаться полезной при исследованиях тубуленов, свойства которых зависят от особенностей их замыкания.

Разработанные автором компьютерные программы позволяют рассчитывать координаты атомов любого фуллерена для последующего определения его физико-химических потенциалов и диагностических спектров. Полученные теоретические спектры могут быть использованы для обнаружения фуллеренов или их фрагментов в породах с высоким содержанием углерода.

Фактический материал

Основными методами получения данных являются компьютерное моделирование и сопутствующие расчеты. Результаты сравнивались со всей совокупностью имеющихся в мировой литературе данных о комбинаторных типах и точечных группах симметрии фуллеренов и фуллереноподобных структур в минеральной и органической природе. В качестве объектов исследования были использованы образцы углеродистых сланцев, отобранные на участке Ю. Пороярви в Южной зоне Печенгского синклиниория на северном берегу оз. Пороярви, северо-запад Кольского п-ова.

Защищаемые положения

1. С помощью федоровского алгоритма генерирования комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров получена наиболее полная сводка 4- ... 11- и простых 12- ... 15-эдров.
2. Полное комбинаторное многообразие фуллеренов $C_{20} - C_{60}$ насчитывает 5770, $C_{62} - C_{70}$ без триплетов контактирующих пентагонов – 1236 и $C_{72} - C_{100}$ с изолированными пентагонами – 1265 типов. Потенциально стабильными являются: C_{60} (-3-5m), C_{70} (-10m2), C_{72} (-12m2), C_{76} (-43m), C_{80} (-3-5m), C_{80} (-10m2), C_{80} (-5m), C_{84} (-43m), C_{84} (6/mmm), C_{90} (-10m2), C_{96} (-12m2) – два изомера, C_{96} (6/mmm) и C_{100} (-5m).
3. Любому четному $n \geq 70$ соответствует хотя бы один фуллерен C_n без контактирующих пентагонов. Практически важные тубулены и икосаэдрические фуллерены являются частными случаями таких форм.
4. В углеродистых сланцах Печенгского синклиниория присутствуют фуллереноподобные структуры, предположительно образованные за счет органического углерода, рассеянного в первично-осадочных горных породах.

Апробация и публикации

Основные положения докладывались на III, IV, V и VI научных конференциях КФ ПетрГУ (Апатиты, 2000, 2001, 2002, 2003), XIII и XIV научных конференциях памяти К.О. Кратца (Петрозаводск, 2002, 2003), IV региональной научной конференции (Мурманск, 2003), научной сессии КО ВМО «Теория симметрии в естественных науках», посвященной 150-летию со дня рождения Е.С. Федорова, А. Шенфлиса и В. Гольдшмидта (Апатиты, 2003), Международной конференции «Углерод: минералогия, геохимия и космохимия» (Сыктывкар, 2003), Минералогическом семинаре КО ВМО (Апатиты, 2004). По теме диссертации опубликованы 31 работа, в том числе две монографии. Результаты автора в части генерирования и характеристики точечными группами симметрии полного комбинаторного многообразия фуллеренов $C_{20}-C_{60}$ включены в список важнейших научных результатов КНЦ РАН по разделу «Минералогия» и в список основных научных результатов ОФН РАН по разделу «Структура и свойства кристаллов» за 2002 г., а также вошли в заключительный отчет о научно-исследовательских работах по разделу «Фуллерены – при-

мер фундаментальной гомологии: нахождение в природе, компьютерное моделирование, минералого-геохимические и экологические следствия» проекта «Исследование роли наночастиц в процессах минералообразования и концентрирования элементов в горных породах и рудах» программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН «Наночастицы в геосферах Земли: условия нахождения, технологические и экологические следствия» за 2003 г.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, трех приложений и списка литературы, включает 51 рисунок и 17 таблиц. Общий объем работы 246 страниц.

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, коротко охарактеризованы методы исследования.

В **Гл. I** дан литературный обзор, посвященный фуллеренам – их лабораторному синтезу, обнаружению в природе, физико-химическим свойствам и возможным областям применения.

В **Гл. II** рассмотрены федоровский алгоритм генерирования комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров, его оптимизация, компьютерное воплощение и результаты генерирования выпуклых 4- ... 11- и простых 12- ... 15-эдров.

В **Гл. III** рассмотрены алгоритмы получения и характеристики точечными группами симметрии комбинаторного многообразия фуллеренов, а также алгоритм получения их изображений. Подробно рассмотрены три группы полученного многообразия: все фуллерены серии $C_{20} - C_{60}$ (5770 типов), фуллерены серии $C_{62} - C_{70}$ без триплетов контактирующих пентагонов (1236) и фуллерены диапазона $C_{72} - C_{100}$ с изолированными пентагонами (1265). Выполнен сравнительный анализ данных и по совокупности критериев определены потенциально стабильные формы.

Гл. IV посвящена высшим фуллеренам. Доказана теорема о существовании фуллерена C_n без контактирующих пентагонов для любого четного $n \geq 70$. Рассмотрены тубулены – удлиненные фуллерены – и на основании предыдущей теоремы предложена их классификация, использующая различие окончаний углеродных нанотрубок. Икосаэдрические фуллерены классифицированы по формам-генераторам, из которых они могут быть получены конечным числом геометрических процедур. Приведены формулы для оценки размеров самих фуллеренов и их внутренних полостей, что позволяет количественно характеризовать их коллекторские свойства.

Гл. V посвящена поиску фуллеренов и фуллереноподобных структур в углеродистом веществе, выделенном из кристаллических сланцев южной зоны Печенгского сипплинория, Кольский п-ов. Теоретические кривые углового распределения интенсивности рассеяния, полученные на основе данных автора, могут объяснять экспериментально полученные рентгенограммы образцов.

В **Заключении** приведены основные выводы и результаты.

В **Приложении 1** приведен листинг программ, реализующих федоровский алгоритм генерирования простых и непростых полиэдров.

В **Приложении 2** дан листинг программ для генерирования комбинаторных типов фуллеренов, характеристики их гранными символами, порядками групп авто-

морфизмов и точечными группами симметрии, а также получения проекций Шлегеля.

В Приложении 3 перечислены изображения фуллеренов $C_{20} - C_{100}$.

Благодарности

Автор благодарит своего научного руководителя гл.н.с. ГИ КНЦ РАН д.г.-м.н. Ю.Л. Войтеховского за постановку проблемы и постоянное внимание при работе над диссертацией. Автор признателен руководству ГИ КНЦ РАН в лице акад. РАН Ф.П. Митрофанова и к.г.-м.н. А.А. Иванова. Автор благодарит к.г.-м.н. О.А. Беляева и д.г.-м.н. В.В. Балаганского (ГИ КНЦ РАН) за предоставление для анализа образцов углеродистых сланцев, Л.И. Коваль и инж. Г.Н. Деревцову (ГИ КНЦ РАН) за выделение из образцов углеродистой фракции, к.ф.-м.н. Л.А. Алешину (ПетрГУ) за рентгенографический анализ углеродистой фракции, В.Н. Филипова (ИГ Коми НЦ УрО РАН) за микронзондовый анализ образцов, д.г.-м.н. А.В. Волошина за консультации по минералогии Кольского региона. Автор выражает благодарность О.Н. Ярыгину (КФ ПетрГУ) за помощь в выборе направления научной работы. Искренняя благодарность выражается также всем сотрудникам ГИ КНЦ РАН за предоставленные компьютерное обеспечение, помощь в проведении расчетов, полезные консультации, доброжелательную критику и моральную поддержку: Д.В. Жирову, В.Ю. Калачеву, Р.С. Карпенко, С.М. Карпову, В.С. Макарову, Е.А. Ниткиной, П.В. Серову, М.Г. Тимофеевой и С.М. Шибeko.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обосновывается актуальность темы исследований, сформулированы цель, задачи и основные научные положения диссертации.

Первая глава содержит обзор литературных данных, касающихся открытия фуллеренов, а также способов их получения, физико-химических свойств, нахождения в природных условиях и применения на практике.

Во второй главе записывается следующее положение: С помощью федоровского алгоритма генерирования комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров получена наиболее полная сводка 4- ... 11- и простых 12- ... 15-эдров.

Основа федоровского алгоритма состоит в применении операций α , β и γ для получения простых, и ω – для получения непростых полиэдров. Для генерирования всех простых N-эдров необходимо иметь полное множество простых (N-1)-эдров, т.е. алгоритм является рекуррентным. Генерирование непростых N-эдров тоже представляет собой рекуррентный процесс, основанный на понятии «порядка простоты» или частности.

Операции α , β и γ можно представить как усечение вершины, ребра и пары инцидентных ребер полиэдра плоскостью с образованием новой 3-, 4- и 5-угольной грани, соответственно, а операцию ω – как стягивание пары смежных вершин в одну. Применение операций β и γ может быть оптимизировано следующим образом:

- отдельное генерирование всех простых полиэдров без 3- и 4-угольных граней исключает операцию γ из общего процесса генерирования.
- операция β используется только тогда, когда в результате ее применения на полиэдре отсутствуют 3-угольные грани. Другими словами, операция β используется, в общем случае, E раз на полиэдре без 3-угольных граней, где E – число ребер полиэдра, три раза – на полиэдре с одной 3-угольной гранью (для ребер, исходящих из ее вершин), один или два раза – на полиэдре с двумя 3-угольными гранями (для ребер, соединяющих эти грани, и не являющихся их сторонами).

Эта оптимизация алгоритма приводит к тому, что асимптотически общее число всех операций сводится к числу применения операции α , дальнейшая оптимизация которой невозможна.

Для программной реализации алгоритма использовано специально разработанное описание полиэдра в виде записи окружения каждой грани. При его использовании федоровские операции α , β и γ заменяются универсальной операцией добавления ребра, которая формально проводится через изменения окружений соответствующих граней простыми подстановками. Отличительное достоинство такого описания – возможность различия энантиоморфных форм, что является первым подходом к определению симметрии полиэдров, развитым в дальнейшем.

С помощью программно реализованного оптимизированного федоровского алгоритма генерированы все выпуклые 4- ...11- и простые 12- ...15-эдры, подтверждены и уточнены ранее полученные результаты. Данные позволяют получить всю информацию о полиэдре, включая точечную группу симметрии и изображение.

Несмотря на оптимизацию, алгоритм Е.С. Федорова не эффективен для получения комбинаторных типов фуллеренов именно по причине своей универсальности. Фуллерены, имеющие только 5- и 6-угольные грани составляют малую часть всего множества полиэдров. Так, при огромном многообразии простых 12- ... 15-эдров число присутствующих среди них фуллеренов составляет единицы, начинаясь с минимального – додекаэдра. Как специальный случай, фуллерены требуют для генерирования другого подхода. Вместе с тем, процедуры характеристики полиэдров точечными группами симметрии и вывода их изображения, разработанные совместно с алгоритмом Е.С. Федорова и апробированные на полученных с его помощью данных, применимы и при генерировании фуллеренов в силу универсальности используемого описания.

В третьей главе защищается следующее положение: Полное комбинаторное многообразие фуллеренов $C_{20} - C_{60}$ насчитывает 5770, $C_{62} - C_{70}$ без триплетов контактирующих пентагонов – 1236 и $C_{72} - C_{100}$ с изолированными пентагонами – 1265 типов. Потенциально стабильными являются: C_{60} (-3-5m), C_{70} (-10m2), C_{72} (-12m2), C_{76} (-43m), C_{80} (-3-5m), C_{80} (-10m2), C_{80} (-5m), C_{84} (-43m), C_{84} (6/mmm), C_{90} (-10m2), C_{96} (-12m2) – два изомера, C_{96} (6/mmm) и C_{100} (-5m).

Специфика фуллеренов как простых полиэдров, а именно присутствие на них только 5- и 6-угольных граней, породило следующий алгоритм генерирования их комбинаторного многообразия: к начальной, заданной открытой конфигурации граней (в простейшем случае – к одной грани) последовательно добавляются пентагоны и гексагоны до образования замкнутой структуры. Процедура добавления прово-

дится согласно определенному порядку — первыми окружаются грани начальной конфигурации, затем — остальные в порядке их присоединения. Формально вся процедура заключается в заполнении окружающей грани фуллерепа. Процесс останавливается в трех случаях: при образовании закрытой фуллереновой структуры, при образовании незакрытой структуры с предельным числом граней и при образовании запрещенной структуры, которую невозможно продолжить добавлением пентагонов и гексагонов. Перебираются все возможные комбинации порядка следования стыкуемых граней, что дает в итоге полное комбинаторное многообразие фуллеренов. Схема процедуры присоединения граней показана на Рис. 1.

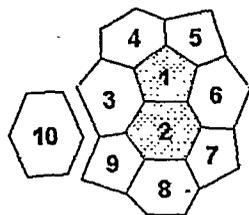


Рис. 1. Схема пристыковки граней к начальному фрагменту (выделен серым).

С помощью другого алгоритма находится информация о симметрии фуллеренов. Его основу составляет процедура сравнения полиэдра с самим собой. С помощью определенного метода обхода с него снималась развертка — связанная ориентированная композиция, однозначно задаваемая парой смежных по ребру граней и направлением их обхода. На первом этапе алгоритма находились все развертки, совпадающие с данной. Общее число совпадающих разверток определяет число самосовмещений полиэдра, т.е. порядок его группы автоморфизмов. На втором этапе все идентичные развертки группировались в соответствии с рядом простых закономерностей на подмножества, каждое из которых определяло тот или иной элемент точечной группы симметрии.

Третий алгоритм предназначен для построения изображений фуллеренов в виде проекций Шлегеля. Для этого вершины одной грани (как правило, с максимальным числом сторон) располагаются по углам правильного многоугольника, а все остальные группируются в его центре (Рис. 2, левая проекция). Затем центральные вершины «расправляются», отходя от центра под влиянием «притяжения» пограничных вершин с учетом их смежности, образуя сетку, натянутую на внешний каркас (Рис. 2). В общем случае каждая вершина стремится расположиться так, чтобы ее координаты были равны среднему арифметическому координат смежных вершин. На практике, для улучшения вида изображения и равномерного распределения вершин и ребер внутри каркаса, вводятся дополнительные параметры. В случае фуллеренов таким условием была максимальная близость периметров граней, сходящихся в текущей вершине.

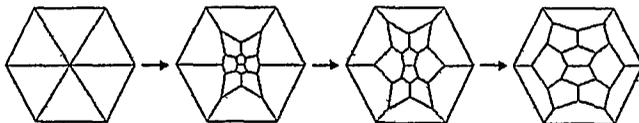


Рис. 2. Получения проекции Шлегеля «расправлением» сети графа.

С помощью программ, реализующих указанные алгоритмы, были найдены, охарактеризованы точечными группами симметрии и выведены в виде проекций Шлегеля следующие серии фуллеренов:

- $C_{20} - C_{60}$ (5770 типов) – все комбинаторные типы от минимального – додекаэдра до первого заведомо стабильного фуллерена C_{60} .
- $C_{62} - C_{70}$ (1236 типов) – все комбинаторные типы без триплетов контактирующих пентагонов.
- $C_{72} - C_{100}$ (1265 типов) – все комбинаторные типы с изолированными пентагонами.

Ниже дана статистика их точечных групп симметрии. Как и в случае выпуклых полиэдров общего вида, в каждой из трех групп наблюдается доминирование комбинаторно асимметричных форм.

C_{20} (всего 1): $-3-5m - 1$, C_{24} (1): $-12m^2 - 1$, C_{26} (1): $-6m^2 - 1$, C_{28} (2): $222 - 1$, $-43m - 1$, C_{30} (3): $mm^2 - 2$, $-10m^2 - 1$, C_{32} (6): $2 - 2$, $222 - 1$, $32 - 1$, $-3m - 1$, $-6m^2 - 1$, C_{34} (6): $2 - 3$, $m - 2$, $3m - 1$, C_{36} (15): $1 - 2$, $2 - 4$, $m - 2$, $222 - 2$, $mm^2 - 1$, $-42m - 2$, $-6m^2 - 1$, $6/mmm - 1$, C_{38} (17): $1 - 7$, $2 - 5$, $mm^2 - 2$, $32 - 1$, $3m - 1$, $-6m^2 - 1$, C_{40} (40): $1 - 8$, $2 - 14$, $m - 7$, $3 - 1$, $222 - 3$, $mm^2 - 2$, $3m - 1$, $mmm - 1$, $-5m - 2$, $-43m - 1$, C_{42} (45): $1 - 23$, $2 - 11$, $m - 6$, $mm^2 - 4$, $32 - 1$, C_{44} (89): $1 - 42$, $2 - 22$, $m - 7$, $222 - 6$, $mm^2 - 3$, $-4 - 1$, $32 - 2$, $23 - 1$, $-3m - 3$, $-6m^2 - 2$, C_{46} (116): $1 - 69$, $2 - 22$, $m - 19$, $3 - 2$, $mm^2 - 4$, C_{48} (199): $1 - 7$, $2 - 52$, $m - 16$, $222 - 5$, $mm^2 - 3$, $2/m - 1$, $32 - 1$, $mmm - 2$, $-12m^2 - 2$, C_{50} (271): $1 - 195$, $2 - 37$, $m - 25$, $3 - 2$, $mm^2 - 6$, $32 - 2$, $3m - 1$, $-6m^2 - 1$, $-10m^2 - 2$, C_{52} (437): $1 - 307$, $2 - 78$, $m - 26$, $3 - 3$, $222 - 9$, $mm^2 - 3$, $2/m - 1$, $3m - 2$, $mmm - 2$, $-42m - 5$, $23 - 1$, C_{54} (580): $1 - 470$, $2 - 62$, $m - 38$, $mm^2 - 8$, $32 - 1$, $-6m^2 - 1$, C_{56} (924): $1 - 700$, $-1 - 1$, $2 - 135$, $m - 49$, $3 - 3$, $222 - 10$, $mm^2 - 13$, $2/m - 2$, $32 - 6$, $mmm - 1$, $-42m - 1$, $-3m - 2$, $-43m - 1$, C_{58} (1205): $1 - 1037$, $2 - 98$, $m - 58$, $3 - 4$, $mm^2 - 6$, $3m - 2$, C_{60} (1812): $1 - 1508$, $2 - 189$, $m - 67$, $222 - 191$, $mm^2 - 9$, $-4 - 2$, $2/m - 4$, $32 - 3$, $3m - 1$, $mmm - 1$, $-42m - 4$, $52 - 1$, $-5m - 1$, $6/mmm - 2$, $-3-5m: 1$.

C_{62} (всего 51): $1 - 30$, $2 - 16$, $m - 1$, $32 - 3$, $-6m^2 - 1$, C_{64} (129): $1 - 80$, $2 - 32$, $m - 10$, $3 - 1$, $222 - 5$, $-42m - 1$, C_{66} (177): $1 - 123$, $2 - 37$, $m - 9$, $mm^2 - 7$, $32 - 1$, C_{68} (358): $1 - 256$, $2 - 72$, $m - 10$, $3 - 2$, $222 - 9$, $mm^2 - 2$, $2/m - 1$, $32 - 4$, $-3 - 1$, $-43m - 1$, C_{70} (521): $1 - 421$, $2 - 66$, $m - 22$, $3 - 4$, $mm^2 - 5$, $3m - 2$, $-10m^2 - 1$.

C_{72} (всего 1): $-12m^2 - 1$, C_{74} (1): $-6m^2 - 1$, C_{76} (2): $222 - 1$, $-43m - 1$, C_{78} (5): $mm^2 - 2$, $-6m^2 - 2$, $32 - 1$, C_{80} (7): $mm^2 - 2$, $222 - 1$, $32 - 1$, $-3-5m - 1$, $-10m^2 - 1$, $-5m - 1$, C_{82} (9): $2 - 3$, $m - 3$, $3m - 2$, $mm^2 - 1$, C_{84} (24): $2 - 5$, $m - 5$, $222 - 4$, $mm^2 - 4$, $-42m - 2$, $1 - 1$, $-3m - 1$, $-43m - 1$, $6/mmm - 1$, C_{86} (19): $1 - 6$, $2 - 6$, $m - 3$, $mm^2 - 2$, $3 - 1$, $32 - 1$, C_{88} (35): $1 - 11$, $m - 11$, $2 - 7$, $mm^2 - 3$, $222 - 2$, $23 - 1$, C_{90} (46): $1 - 16$, $2 - 16$, $mm^2 - 7$, $m - 6$, $-10m^2 - 1$, C_{92} (86): $1 - 38$, $2 - 26$, $m - 8$, $32 - 5$, $222 - 4$, $mm^2 - 2$, $3 - 1$, $mmm - 1$, $23 - 1$, C_{94} (134): $1 - 89$, $2 - 26$, $m - 13$, $3 - 3$, $mm^2 - 2$, $3m - 1$, C_{96} (187): $1 - 108$, $2 - 43$, $m - 14$, $222 - 8$, $mm^2 - 3$, $32 - 3$, $-12m^2 - 2$, $3m - 1$, $mmm - 1$, $-42m - 1$, $-3m - 1$,

$6m2 - 1$, $6/mmm - 1$, C_{98} (259): $1 - 169$, $2 - 49$, $m - 30$, $mm2 - 5$, $3 - 3$, $32 - 3$, C_{100} (450): $1 - 336$, $2 - 62$, $m - 31$, $222 - 9$, $mm2 - 5$, $3 - 3$, $-42m - 1$, $52 - 1$, $23 - 1$, $-5m - 1$.

Одним из вопросов, касающихся фуллеренов как природных образований, является их стабильность. Главная причина разрушения молекулы – внутреннее напряжение, возникающее в результате искривления графитового слоя и изменения углов между электронными орбиталями. Оценка потенциальной стабильности фуллеренов может вестись различными методами. Самый простой подход предложил один из их первооткрывателей – Нобелевский лауреат Г. Крото, сформулировав два критерия стабильности: на фуллерене должны отсутствовать смежные пентагоны и он должен иметь как можно более высокую симметрию. Вместе они обеспечивают равномерное распределение напряжений по поверхности, тем самым сводя к минимуму локальное напряжение, которое и дестабилизирует молекулу.

В диапазоне $C_{20} - C_{100}$ заведомо найдены все фуллерены, подчиняющиеся первому критерию Г. Крото. Для определения потенциально стабильных фуллеренов в пределах изученного многообразия согласно его второму критерию следует отобрать формы с достаточно высокой симметрией. Чтобы сделать этот выбор менее произвольным, нижняя граница для порядка группы автоморфизмов фуллерена принята равной 20, что соответствует заведомо стабильному C_{70} – второму по встречаемости в природе. Таких форм оказалось 14 (Рис. 3).

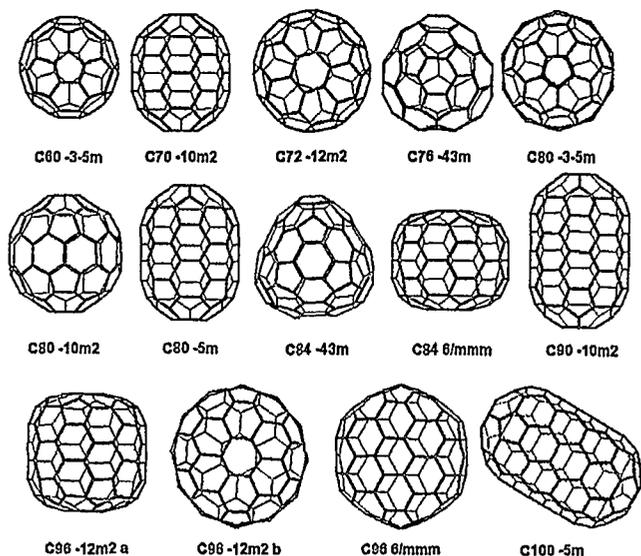


Рис. 3. Потенциально стабильные – с изолированными пентагонами и порядком группы автоморфизмов не менее 20 – фуллерены.

Очевидно, что в список потенциально стабильных форм входят уже хорошо изученные икосаэдрический C_{60} и слегка вытянутый вдоль оси пятого порядка C_{70} . Их содержание в общей массе экспериментально получаемого вещества составляет 80-90 и 10-15 %, соответственно. На все остальные фуллерены приходятся доли процента, причем распределение в сильной степени зависит от условий образования. Среди них выделяется форма C_{80} , имеющая, как и C_{60} , икосаэдрическую симметрию. Ее эндодздральные соединения уже синтезированы. Фуллерены с еще большим числом атомов редко диагностируются в экспериментах, но вероятность их стабильности согласно критериям Г. Крото высока. Наиболее стабильны молекулы, форма которых близка к сферической, так как у них напряжения распределяются равномернее, чем у вытянутых или уплощенных. С этой точки зрения, из двух изомеров C_{96} предпочтительнее форма а. Пять из приведенных форм (C_{60} , C_{70} , C_{80} -3-5m, C_{80} -10m2 и C_{96} -12m2 а) близки к сферической, две (C_{76} , C_{84} -43m) – тетраэдрические, три – вытянутые (C_{80} -5m, C_{90} , C_{100}) и четыре (C_{72} , C_{84} 6/mmm, C_{96} -12m2 b, C_{96} 6/mmm) – уплощенные. Вероятно, второй критерий Г. Крото требует уточнения и должен учитывать в анализе высоко симметричных изомеров их точечные группы симметрии. Трехмерные формы молекул, полученные с учетом угловых напряжений между атомами, довольно разнообразны, и условно могут быть подразделены на сферические, уплощенные, вытянутые и неправильные. На Рис. 4 даны примеры таких форм.

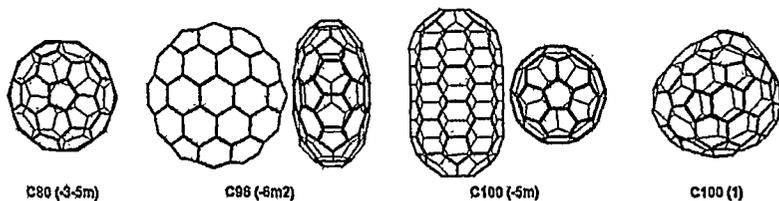


Рис. 4. Примеры форм фуллеренов: сферическая C_{80} -3-5m, уплощенная C_{96} -6m2, вытянутая C_{100} -5m и неправильная C_{100} 1.

В четвертой главе защищается следующее положение: Любому четному $n \geq 70$ соответствует хотя бы один фуллерен C_n без контактирующих пентагонов. Практически важные тубулены и икосаэдрические фуллерены являются частными случаями таких форм.

Предположение о существовании указанного фуллерена для любого четного $n \geq 70$ долгое время оставалось гипотезой. В диссертации она доказана в виде теоремы. Ее суть сводится к указанию метода прямого построения фуллерена с любым четным числом вершин, большим или равным 70, или, что равносильно – с любым числом граней $F \geq 37$. Для $F = 37, 38$ и 39 такие формы указаны явно. Для остальных F найдены шесть специфичных фуллеренов с последовательно возрастающим числом вершин от 76 до 86, которые можно представить в виде «сцепленных» между собой «шестеренок» (Рис. 5).

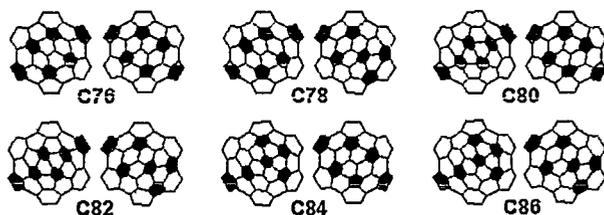


Рис. 5. «Шестеренчатые» композиции граней, дающие при соединении фуллерены с указанным числом вершин.

Такое строение позволяет определенным образом многократно вставлять дополнительные пояса из шести гексагонов, порождая из каждого начального фуллерена серию с числами граней $(F + 6n)$, где $F = 40 \dots 45$ (Рис. 6). Очевидно, что шесть приведенных начальных форм при указанном методе вставки образуют шесть множеств, числа граней которых покрывают весь натуральный ряд.

Среди всего многообразия высших фуллеренов можно выделить две группы: тубулены и икосаэдрические фуллерены.

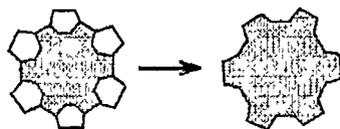


Рис. 6. Пристыковка пояса из шести гексагонов к фрагменту (темное).

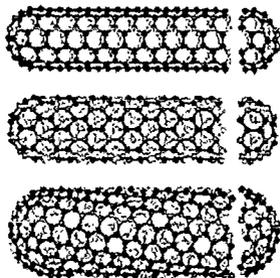


Рис. 7. Тубулены.

Первая группа – тубулены, представляет собой фуллерены, обладающие выраженной вытянутой вдоль одной оси формой (Рис. 7). По существу, достаточно длинный тубулен представляет собой нанотрубку, замкнутую с обоих концов крышками-полусферами. В рамках теоремы о существовании фуллерена с любым четным числом вершин $n \geq 70$ показано, что крышка тубулена содержит ровно 6 пятиугольников. Это подало идею их классификации с использованием замыкающих крышек – связанных совокупностей 5- и 6-угольников – в качестве одного из классификационных признаков. Боковая поверхность молекулы – нанотрубка – задается парой чисел (a, b) , которая определяет способ сворачивания графитового листа в цилиндр. Одновременно они задают контур замыкающих тубулен крышек и определяют его диаметр. Пара крышек, являющихся заполнениями внешней и внутренней границы выбранного контура при многократной вставке поясов 6-угольников между ними, порождают бесконечную серию тубуленов. Число поясов может изменяться от нуля до бесконечности и определяет длину молекулы. С учетом собственной симметрии крышек, возможны варианты их взаимных ориентировок, которые, не затрагивая структуру боковой поверхности тубулена, изменяют его общую симметрию.

Одновременно они задают контур замыкающих тубулен крышек и определяют его диаметр. Пара крышек, являющихся заполнениями внешней и внутренней границы выбранного контура при многократной вставке поясов 6-угольников между ними, порождают бесконечную серию тубуленов. Число поясов может изменяться от нуля до бесконечности и определяет длину молекулы. С учетом собственной симметрии крышек, возможны варианты их взаимных ориентировок, которые, не затрагивая структуру боковой поверхности тубулена, изменяют его общую симметрию.

Икосаэдрические фуллерены представляют собой гиперфуллерены с внешней симметрией икосаэдра, в вершинах которого располагаются 12 пентагонов, а грани представлены гексагональными сетками (Рис. 8).

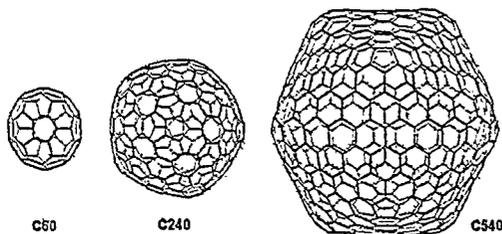


Рис. 8. Икосаэдрические фуллерены.

Есть два способа построения икосаэдрических фуллеренов: первый - кратным увеличением ребер мега-икосаэдроида умножением h и k на целое число, второй - переходом к дуальной форме с последующим усечением всех вершин. При втором способе выявлен класс так называемых генераторов - исходных форм, порождающих все остальные типы икосаэдрических фуллеренов.

Для сферических фуллеренов малых размеров, к которым принадлежат и икосаэдрические типы, выведена формула для вычисления радиуса R соответствующих углеродных молекул:

$$R = k \sqrt{\frac{15 \operatorname{ctg}(\frac{\pi}{5}) + \frac{3}{2}(\frac{n}{2} - 10) \operatorname{ctg}(\frac{\pi}{6})}{4\pi}}$$

где k - длина ребра (связи) фуллерена, n - число его вершин (атомов). Из нее легко получить радиус внутренней полости молекулы, вычтя ионный радиус 4-валентного атома углерода. Такой расчет позволяет прогнозировать различные эндоэдральные виды фуллеренов, то есть предсказывать, какие атомы и молекулы могут быть вмещены тем или иным видом фуллеренов. Для больших молекул погрешность оценки возрастает вследствие уплощения гексагональных сеток между пентагонами и приобретения молекулой макро-икосаэдрической формы.

В пятой главе защищается следующее положение: В углеродистых сланцах Печенгского синклинория присутствуют фуллереноподобные структуры, предположительно образованные за счет органического углерода, рассеянного в первично-осадочных горных породах.

Для исследования были отобраны образцы углеродистых сланцев на участке Ю. Пороярви в Южной зоне Печенгского синклинория на северном берегу оз. Пороярви, северо-запад Кольского п-ова. Поиск фуллеренов и фуллереноподобных структур выполнялся рентгенографическим методом, вначале - в полированном образце (аншлифе), затем - в порошке. Для обнаружения фуллеритов наиболее информативна область спектра рентгенограммы до 30° . На исследованных рентгенограммах монолитных образцов отсутствуют самые сильные отражения фуллерита

C_{60} – с $2\theta \sim 10.8-10.6^\circ$. Причиной, по-видимому, является высокая объемная доля минеральных примесей (кварц, альбит и др.). Для поиска отдельных фуллеренов и их скоплений необходимо тщательное измерение фонового рассеяния в начальной области рентгенограммы.

Рентгенографирование порошков проводилось в тех же условиях, что и для монокристаллических образцов. Анализ картин рассеяния показал, что на их рентгенограммах снова имеются отражения, принадлежащие кварцу и альбиту. Это говорит о недостаточно хорошей очистке порошков от включений, что затрудняло расшифровку рентгенограмм. Но на некоторых рентгенограммах в области $2\theta = 12-14^\circ$ появился размытый максимум, характерный для аморфного углерода. Повторная очистка порошка под бинокляром ситуацию не улучшила из-за обилия мелкозернистых минеральных включений. Рентгенограммы порошка до и после очистки были сходны, различаясь лишь небольшим (на 10-20 %) уменьшением интенсивности отражений от минеральных включений. Для удаления кварца порошок был протравлен в HF.

После травления порошка на рентгенограмме практически отсутствуют отражения α -кварца. Картина рассеяния свидетельствует о содержании углеродной составляющей в виде мелкодисперсного или сильно искаженного графита.

Наибольший интерес представляет размытый максимум в области углов $2\theta = 12-14^\circ$, который на рентгенограммах шунгитов не наблюдается. нечто подобное было обнаружено на рентгенограммах сажи, осаждающейся при испарении шунгита и графита в дуговом разряде, и объяснено наличием в саже именно фуллеренов. Для идентификации и объяснения наблюдаемой в эксперименте картины рассеяния рентгеновских лучей необходимо было провести теоретические расчеты дифракционных картин на основе различных моделей пространственного расположения атомов углерода.

Автором были рассчитаны координаты атомов в молекулах фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{82} , C_{90} , C_{100} и C_{110} . Предполагается, что взаимное расположение фуллеренов в пространстве случайно. Анализ показывает, что при увеличении числа атомов в молекуле фуллерена от 60 до 82 все диффузные максимумы на рентгенограммах смещаются к малым углам рассеяния. Для фуллеренов C_{90} , C_{100} и C_{110} первый максимум сохраняет положение, характерное для C_{82} , а два следующих смещаются к большим углам рассеяния. При этом первый максимум размывается. Расчеты картин рассеяния рентгеновских лучей кластерами углерода, сформированными из фуллеренов C_{60} и C_{70} по типу плотнейших (ГЦК для C_{60} и ГПУ для C_{70}) упаковок, показали, что экспериментальная дифракционная картина не воспроизводится. Однако обнаружено, что присутствие в кластерах не целых фуллеренов, а их фрагментов вызывает появление на дифракционной картине максимума в области, соответствующей максимуму на экспериментальной кривой. На Рис. 9 показан фрагмент рентгенограммы порошка после травления в HF в сопоставлении с расчетными картинками рассеяния для кластеров, приведенных на Рис. 10.

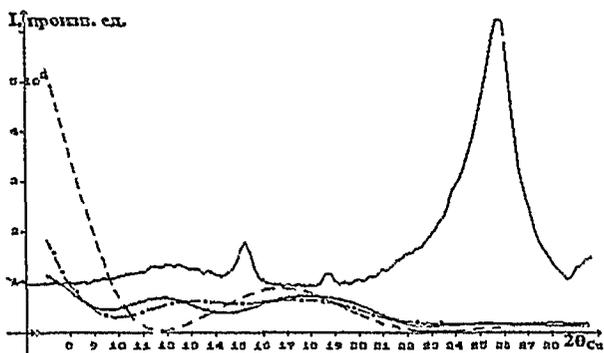


Рис. 9. Фрагмент рентгенограммы порошка после травления в HF (ломаная) в сравнении с расчетными для кластеров углерода на Рис. 10: штрих – кластер (а), штрихпунктир – (б), сплошная линия – (в).

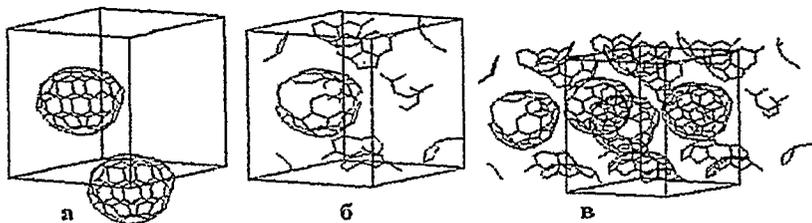


Рис. 10. Кластеры на основе элементарной ячейки фуллерита C_{70} с ГПУ: (а) 1 элементарная ячейка (140 атомов), (б) та же ячейка с координатами атомов, приведенными к интервалу (0, 1), (в) кластер из 560 атомов углерода – 4 элементарные ячейки, транслированные вдоль осей а и б.

В **Заключении** диссертации приведены основные выводы и результаты работы.

Изучение федоровского алгоритма генерирования комбинаторного многообразия полиэдров показало, что, несмотря на проведенную оптимизацию, он является неэффективным для получения комбинаторных типов фуллеренов. Но результаты, полученные при его использовании (описание полиэдра по гранному окружению, сравнение полиэдров между собой, определение их точечной группы симметрии и построение проекций Шлегеля), без изменения переносимы на фуллерены.

При помощи авторского алгоритма проведено генерирование следующих многообразий фуллеренов: $C_{20} - C_{60}$ (5770) – все комбинаторные типы от минимального – додекаэдра до первого заведомо стабильного фуллерена C_{60} , $C_{62} - C_{70}$ (1236) – все комбинаторные типы без триплетов контактирующих пентагонов, $C_{72} - C_{100}$ (1265 типов) – все комбинаторные типы с изолированными пентагонами. Данные охарактеризованы точечными группами симметрии и изображены в проекциях Шлегеля.

По двум критериям Г. Крото – правилу изолированных пентагонов и высокой симметрии – сделан выбор 14 потенциально стабильных форм. Трехмерные модели молекул, получаемые по упрощенной схеме взаимодействия атомов, можно условно разделить на сферические, удлиненные, уплощенные и неправильные.

Доказана теорема о существовании хотя бы одного фуллерена C_n с изолированными пентагонами для любого $n \geq 70$. Конструктивный способ доказательства позволяет легко построить требуемую форму для любого n .

Предложена классификация тубуленов – фуллеренов, имеющих вытянутую форму. Основную роль в ней играет понятие крышки – структуры, замыкающей графитовую нанотрубку. Классификация осуществляется по четырем параметрам: типу боковой поверхности тубулена, видам замыкающих крышек, способу их взаимной ориентировки и числу вставляемых между ними поясов 6-угольников.

Икосаэдрические фуллерены можно генерировать двумя процедурами: увеличением мега-грани дуального икосаэдроида в целое число раз и переходом к дуальной форме с последующим усечением всех вершин. Для малых икосаэдрических фуллеренов найдена формула, позволяющая рассчитать радиус самих молекул и их внутренних полостей.

Полнопрофильный рентгенографический анализ углеродистого вещества, выделенного из кристаллических сланцев южной зоны Печенгского синклиниория, Кольский п-ов, показал, что в образцах отсутствуют фуллерены C_{60} , C_{70} и их скопления, а диффузный максимум на кривой рассеяния, по-видимому, обусловлен наличием фуллереноподобных структур углерода или сильно деформированных графитовых сеток.

В **Приложении 1** приведен листинг программ, реализующих федоровский алгоритм генерирования простых и непростых полиэдров. В **Приложении 2** дан листинг программ для генерирования комбинаторных типов фуллеренов, характеристики их гранными символами, порядками групп автоморфизмов и точечными группами симметрии, а также получения проекций Шлегеля. В **Приложении 3** перечислены изображения фуллеренов C_{20} – C_{100} .

Список работ по теме диссертации

1. Алгоритм генерирования простых полиэдров и его применение в грануломорфологии // Матер. XI научн. конф. памяти К.О. Кратца «Геология и геоэкология Фенно-Скандии, Северо-Запада и Центра России». Петрозаводск, 15-18 мая 2000 г. – Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2000. – С. 144-146. Соавторы: Ю.Л. Войтеховский, О.Н. Ярыгин.
2. Биоминеральные гомологии. II. Расширение федоровского алгоритма. Симметричная статистика полиэдров // Матер. III Межд. Семинара «Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологии». Сыктывкар, Россия, 5-8 июня 2000 г. – Сыктывкар: Геопринт, 2000. – С. 20-21. Соавторы: Ю.Л. Войтеховский, О.Н. Ярыгин.
3. Грануломорфология: простые 12- и 13-эдры. Апатиты: КНЦ РАН, 2000. 75 с. Соавторы: Ю.Л. Войтеховский, О.Н. Ярыгин.

4. Биоминеральные гомологии: вольфоксы, радиолярии, фуллерены // Матер. Межд. конф. «Бинология, симметрология и синергетика в естественных науках». Тюмень, 9-11 окт. 2001 г. – Тюмень: Изд-во ТюмГНГУ, 2001. – С. 24-26. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
5. О комбинаторном многообразии фуллеренов $C_{20} - C_{60}$ // Матер. XII конф. «Геология и геоэкология Фенноскандинавского щита, Восточно-Европейской платформы и их обрамления» памяти К.О. Кратца. С.-Петербург, 23-25 апр. 2001 г. – СПб: Изд-во СПбГУ, 2001. – С.114-115. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
6. Перечисление полиэдрических кластеров. II. Фуллерены $C_{20} - C_{60}$ // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества. Матер. Межд. минерал. семинара. Сыктывкар, 19-21 июня 2001 г. – Сыктывкар: Геопринт, 2001. – С. 34-36. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
7. Стабильные фуллерены $C_{50} - C_{60}$ // Матер. X научн. конф. «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента». Сыктывкар, 5-6 дек. 2001 г. – Сыктывкар: Геопринт, 2001. – С.181-183. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
8. Новые результаты в генерировании и характеристизации выпуклых полиэдров // Матер III конф. памяти К.О. Кратца «Геология и геоэкология». Т. 2. Минералогия, кристаллография, полезные ископаемые, геофизика и петрофизика. Апатиты, 19-21 нояб. 2002 г. – Апатиты: Изд-во ООО «Апатит-Медиа», 2002. – С. 97-100. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
9. О нобелевском спектре фуллеренов // III Всерос. научн. чтения памяти В.О. Полякова. Миасс, 5-7 нояб. 2002 г. – Миасс: Изд-во ИМин УрО РАН, 2002. – С. 52-57. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
10. Перечисление и характеристизация точечными группами симметрии комбинаторного многообразия полиэдров // Тез. докл III научн. регион. конф. «Естественнонаучные проблемы Арктического региона». Мурманск, 23-25 апр. 2002 г. – Мурманск: Изд-во КНЦ РАН, 2002. – С. 20-21. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
11. Фуллерены $C_{20} - C_{60}$: каталог комбинаторных форм и точечных групп симметрии. – Апатиты: Изд-во ЗАО К & М, 2002. – 55 с. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
12. Фуллерены $C_{20} - C_{60}$: комбинаторные типы и точечные группы симметрии // Кристаллография. 2002. Т. 47, № 5. С. 785-787. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
13. Фуллерены $C_{20} - C_{60}$: комбинаторные типы, симметрия, стабильность // Зап. ВМО. 2002. № 2. С. 30-37. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
14. Фуллерены $C_{20} - C_{60}$ // Минералогия техногенеза – 2002. – Миасс: Изд-во ИМин УрО РАН, 2002. – С.181-187. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
15. Фуллерены $C_{70} - C_{100}$ без контактирующих 5-угольных граней // Матер. 1-го Всерос. совещ. по органической минералогии. С.-Петербург, 2-6 дек. 2002 г. – СПб: Изд-во СПбГУ, 2002. – С.123-125. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
16. Новое в компьютерном моделировании фуллеренов // Матер. Межд. конф. «Углерод: минералогия, геохимия и космохимия». Сыктывкар, 24-26 июня 2003 г. – Сыктывкар: Геопринт, 2003. – С. 15-18. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
17. Полнопрофильный анализ рентгенограммы фуллерита C_{60} // Углерод. Минералогия, геохимия и космохимия. Матер. Межд. конф. Сыктывкар, 24-26 июня 2003 г. – Сыктывкар: Геопринт, 2003. – С. 19-21. Соавторы: Алешина Л.А., Глазкова С.В., Осауленко Р.Н., Луговская Л.А.

18. Симметрия фуллеренов $C_{72} - C_{100}$ // Тез. докл. IV научн. конф. Мурманск, 22-24 апр. 2003 г. – Мурманск: Изд-во КНЦ РАН, 2003. – С. 15-16. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
19. Стабильные фуллерены $C_{72} - C_{100}$: комбинаторные типы и точечные группы симметрии // Минералогия техногенеза – 2003. – Миасс: Изд-во ИМин УрО РАН, 2003. – С. 167-171. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
20. Точечные группы симметрии фуллеренов $C_{72} - C_{100}$ // Тез. докл. VI научн. конф. КФ ПетрГУ. Ч. 1. Апатиты, 17-18 апр. 2003 г. – Апатиты: Изд-во ПетрГУ, 2003. – С. 31. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
21. Фуллерены $C_{20} - C_{100}$: общий анализ точечных групп симметрии и потенциально стабильные формы // Матер. научн. сессии КО ВМО «Теория симметрии в естественных науках», посв. 150-летию со дня рожд. Е.С. Федорова, А. Шенфлиса и В. Гольдшмидта. Апатиты, 30 мая 2003 г. – Апатиты: Изд-во ЗАО К & М, 2003. – С. 38-41. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
22. Фуллерены $C_{62} - C_{100}$: каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. – Апатиты: Изд-во ЗАО К & М, 2003. – 50 с. Соавтор Ю.Л. Войтеховский.
23. Потенциально стабильные фуллерены, их (Au, PGE)-содержащие производные и биологические гомологи // Минералогия во всем пространстве сего слова. Ч. I. Тр. I Ферсмаповской научн. сессии КО РМО, посв. 120-летию со дня рожде. А.Е. Ферсмана и А.Н. Лабунцова. Апатиты, 22-23 апр. 2004 г. Ч. II. Докл. на Минерал. семинаре КО РМО в 2004 г. – Апатиты: Изд-во «К & М», 2004. – С. 44-47.
24. C_{20} to C_{60} fullerenes: combinatorial types and symmetries // Acta Crystallographica. 2001. A57. P 736-738. Co-author Y.L. Voytekhovskiy.
25. On the spectrum of fullerenes // Acta Crystallographica. 2002. A58. P 295-298. Co-author Y.L. Voytekhovskiy.
26. On the symmetry of 9- and 10-hedra // Acta Crystallographica. 2002. A58. P 404-407. Co-author Y.L. Voytekhovskiy.
27. On the symmetry of simple 12- and 13-hedra // Acta Crystallographica. 2002. A58. P 502-505. Co-author Y.L. Voytekhovskiy.
28. On the symmetry of 11-hedra // Acta Crystallographica. 2003. A 59. P 195-198. Co-author Y.L. Voytekhovskiy.
29. C_{72} to C_{100} fullerenes: combinatorial types and symmetries // Acta Crystallographica. 2003. A 59. P 283-285. Co-author Y.L. Voytekhovskiy.
30. On the symmetry of simple 14- and 15-hedra // Acta Crystallographica. 2003. A59. P 367-370. Co-author Y.L. Voytekhovskiy.
31. Fullerenes $C_{20} - C_{60}$: combinatorial types and symmetry point groups // Cryst. Reports. 2002. V 47, N 5. P 720-722. Co-author Y.L. Voytekhovskiy.
32. Combinatorial types and symmetry point groups of potentially stable $C_{20} - C_{100}$ fullerenes // 32nd IGC. Florence, 2004. Scientific Sessions: Abstracts. Pt II. P 1394. Co-author Y.L. Voytekhovskiy.

РНБ Русский фонд

2007-4

19885

Типография ЗАО "К&М".25.10.04

184209 г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 17а.

Тираж 100 экз.

19 НОЯ 2004