

НОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ХИМИИ — 1996

Открывая фуллерены

Р.Е. Смолли

(Нобелевская лекция. Стокгольм, 7 декабря 1996 г.)

PACS numbers: 01.65.+g, 36.40.-c, 61.46.+w, 74.70.Wz

Для меня крайне волнительно находиться сегодня здесь, перед вами, и в качестве первого из трех докладчиков обсуждать удивительные особенности фуллеренов — нового бесконечно широкого класса молекул углерода. Мои коллеги, запечатленные на этой ставшей известной фотографии (рис. 1), также с огромным волнением присутствуют на этой неделе здесь, в Стокгольме, куда они приехали для того, чтобы увидеть, как "Баки получают премию". Фотография была сделана 11 сентября 1985 г., накануне отправки рукописи нашей статьи, описывающей открытие C_{60} , в редакцию журнала *Nature* [1], и спустя лишь несколько дней после самого открытия. Каждый изображенный на фотографии человек принимал самое активное участие в открытии (за исключением женщины, прогуливающейся на заднем плане, — мы до сих пор не знаем, кем была эта загадочная леди), так что вполне объяснима определенная грусть, наполняющая сегодня наши сердца. Хотя Нобелевская премия по химии за нынешний год венчает открытие фуллеренов, она должна быть присуждена конкретным людям, причем эта честь может быть оказана не более чем трем лицам. Мы понимаем, что Нобелевский комитет сделал все возможное для решения этой проблемы. Однако от сегодняшней грусти нам никуда не деться.

С другой стороны, ограничение числа лауреатов тремя имеет и положительные моменты. Например, я поинтересовался, что бывает в те годы, когда Нобелевским лауреатом по физике или химии оказывается только один человек. Мне ответили, что просто в этом случае перед собравшимися в этом зале заслушивается лекция награжденного. Теперь, когда я начинаю сполна оценивать воздействие длинной лекции каждого из трех лауреатов в области физики и химии, прослушанной в один день в одном помещении, я вижу, что какие-то ограничения здесь вполне уместны.

Данное открытие явилось одним из наиболее глубоких духовных испытаний для каждого из членов нашей



Рис. 1. Фотография группы исследователей, открывших фуллерены в университете Райса в сентябре 1985 г. Стоит: Керл; сидят (слева направо): О'Брайен, Смолли, Крото и Хит.

исходной пятерки. Основная мысль, которую я бы хотел донести вам моим сегодняшним выступлением, состоит в том, что тот духовный опыт, то открытие, которое Природа припасла для нас в виде новых форм углерода, не могут еще считаться завершенными. По этой причине мое выступление названо не "ОТКРЫТИЕМ ФУЛЛЕРЕНОВ", а "ОТКРЫВАЯ ФУЛЛЕРЕНЫ". Исследователи фуллеренов во всем мире до сих пор вовлечены в этот процесс постижения нового.

Характер нашей вовлеченности в этот процесс раскрывается в том, какой оказалась истинная суть открытия фуллеренов в 1985 г. В конце концов, ни об одном из пяти человек на этой счастливой фотографии (рис. 1), сколь бы блестящими учеными они ни были, нельзя сказать, что у него первого зародилась мысль об усеченном икосаэдре. В действительности произошло это несколько тысячелетий назад. Архимед приписывает себе эту заслугу, хотя разумно предположить, что икосаэдры усекали задолго до Архимеда. Более того, не мы первые догадались, что если поместить в вершины этой фигуры атомы углерода и предоставить им полную свободу действий, то возникнет интересный химический объект. Этой чести уже удостоился более чем за десять лет до нашего открытия Е. Осава [2, 3], японский

Р.Е. Смолли (Richard E. Smalley), Center for Nanoscale Science and Technology, Rice Quantum Institute, and Departments of Chemistry and Physics, Rice University, Houston, Texas 77005, USA

физхимик-органик, который предположил, что углерод в этой структуре будет обладать ароматичностью и, следовательно, может оказаться стабильным. Кроме того, значительную долю почестей следует воздать также Дэвиду Джонсу, который в прекрасной, полной игры воображения заметке [4] конструировал замкнутые сфероидальные клетки из замысловатым образом свернутых графитовых слоев. Несколько позже Джонс пришел к выводу [5], что в качестве дефекта, внедренного в гексагональную решетку обычного графита и приводящего к образованию сложной искривленной поверхности, вполне может служить пятиугольник. Мысль о том, что C_{60} может оказаться замкнутой полый молекулой с очень большой разностью энергий для орбиталей НОМО-LUMO (что является общепризнанным указанием на химическую стабильность), пришла в головы Бочвара и Гальперн [6], а также Станкевича с сотр. [7], которые на самом деле проводили соответствующие гюккелевские расчеты в России более чем за десять лет до того, как мы тоже включились в игру.

Так что в действительности представление о том, что углерод в форме усеченного икосаэдра может быть стабильным, не является тем открытием, которое отмечается на этой неделе. Если бы это было так, то Нобелевской премии должны были быть удостоены Архимед, Осава, Джонс и один или большее число весьма проницательных советских ученых.

По сути, открытие, удостоенное Нобелевской премии, состояло в установлении того факта, что углерод один, без посторонней помощи образует молекулы в форме усеченного икосаэдра и более крупные геодезические клетки. Углерод изначально, с момента возникновения Вселенной, одарен этой способностью к самопроизвольной сборке молекул фуллеренов. Мы понимаем теперь, что для создания многих миллиардов этих объектов с такими удивительными свойствами симметрии необходимо всего лишь получить пар из атомов углерода и дать ему сконденсироваться в атмосфере гелия. Мы все еще находимся в процессе открытия всех следствий этого свойства, которое заложено в природе атомов углерода. Речь идет не только о способности к построению сфер. Углерод, как показано на рис. 2, способен также выстраиваться в трубки.

Едва ли не все мы давно знакомы с ранее изученными формами чистого углерода — алмазом и графитом. Алмаз, при всей своей красоте, отнюдь не столь интере-

сен, как графит, плоскости которого выложены шестигульниками. Меньшая привлекательность алмаза как объекта исследований вызвана тем, что мы обретаемся в трехмерном пространстве, так что в алмазе каждый атом окружен соседями в направлении всех трех координатных осей. Соответственно для атома углерода, находящегося внутри кристаллической решетки алмаза, очень трудно оказаться в контакте с каким-нибудь еще атомом, поскольку все направления уже заняты. В отличие от этого, атомы углерода в единичном гексагональном слое графита сверху и снизу совершенно обнажены. В трехмерном мире такого достигнуть нелегко. Вряд ли раньше мы задумывались о такой специфической ситуации. Здесь мы имеем дело с таким атомом из Периодической системы элементов, который настолько удовлетворен своими тремя ближайшими соседями, расположенными в плоскости, что остается почти невосприимчивым к образованию других связей. Если даже попробовать достичь того, чтобы какой-нибудь другой атом с верхней стороны графитового листка образовал с ним связь, пусть и с одним обнаженным атомом углерода в данном случае, то единственным результатом окажется лишь слабая хемисорбция, которая легко разрушается под воздействием небольшого количества тепла, оставляя графитовый слой неповрежденным. В углероде заложена способность к созданию в трехмерном мире химически стабильных двумерных мембран толщиной в один атом. И я полагаю, что это свойство углерода может иметь очень важное значение для будущего химии и технологического развития в целом.

То, что нам удалось в действительности открыть, сводится к тому, что если создать из атомов углерода пар и дать ему медленно конденсироваться (поддерживая при этом температуру столь высокой, чтобы растущие промежуточные частицы могли бы делать все, что природа заложила в них), то один из эффективно реализуемых каналов конденсации приводит к образованию сфероидальных фуллеренов. Теперь оказывается, что наряду с наиболее симметричной из всех возможных молекул, C_{60} , и другими шарообразными фуллеренами, из углерода образуются также трубки. Это достигается в результате добавления нескольких процентов атомов другого сорта (никеля и кобальта). Из всех возможных трубок одна — особенная [8]. Это трубка (10,10), показанная на рис. 2. Сейчас мы начинаем понимать, что то, чем эта трубка выделяется среди других, также является генетически заложенным свойством атома углерода. Та же способность к образованию химических связей, в силу которой 30–40% цепочек всей реакционной кинетики приводит к образованию C_{60} , объясняет и преимущественное образование трубки (10,10). Этот окольный путь конденсации, который в нормальных условиях привел бы к образованию сфероидальных фуллеренов, реализуется, если каким-либо способом (с помощью атомов кобальта или никеля) предотвратить возможность закругления и замыкания открытого конца графитового слоя. Атомы металлов путем локального отжига препятствуют добавлению седьмого, восьмого, девятого пятиугольников и при правильном выборе температуры и скорости реакции могут обеспечить условия, когда энергетически выгодным оказывается рост углеродных трубок.

На рисунке 3 показан объект, иллюстрирующий одну из наиболее привлекательных для будущего возможнос-

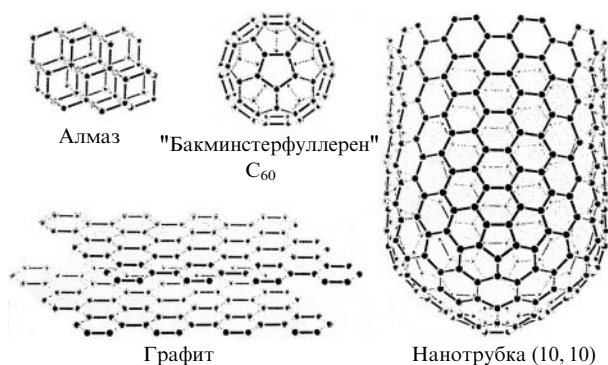


Рис. 2. Четыре идеальные кристаллические структуры углерода: алмаз, графит, C_{60} и короткая фуллереновая нанотрубка (10,10), оканчивающаяся полукуполлом C_{240} .

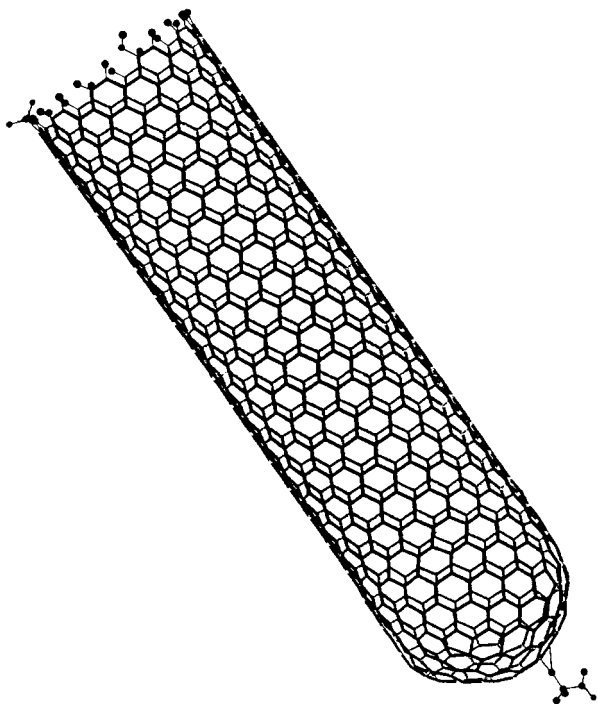


Рис. 3. Участок фуллереновой нанотрубки (10, 10) с одним открытым концом и продуктами присоединения.

тей фуллеренов. Это короткий отрезок трубки (10,10) с присоединенными химическим путем концами. Один конец замкнут куполом, представляющим собой половину молекулы фуллерена (в действительности это половина очень специфического фуллерена, икосаэдрального C_{240}). Другой конец умышленно оставлен открытым. Поскольку замкнутый конец трубки содержит пятиугольники и, следовательно, является более реакционноспособным, чем гладкая боковая сторона нанотрубки, состоящая из одних шестиугольников, то возможно удаление замкнутых концов трубок химическими методами, например обработкой в кипящей азотной кислоте [9]. Мы знаем также, что если взять такую трубку, поместить ее в печь и нагреть до 1200°C , то она вновь самопроизвольно замкнется. Эти концы безотносительно к тому, замкнуты они или открыты, склонны к образованию прочных ковалентных связей C–O, C–N или C–C [10], в результате чего к концам трубок могут быть присоединены любые молекулы, ферменты, мембраны или поверхности. Можно присоединить один или несколько таких объектов (назовем их А) к верхнему концу трубки, а некоторые другие объекты (В) — к ее нижнему концу. Что потрясает в такой молекуле и отличает ее от всех других молекул, известных в химии до этого, так это то, что объекты "А" и "В" могут при этом сообщаться друг с другом в результате переноса заряда вдоль трубки. Тем самым углеродная трубка (10,10) выполняет для электронов роль квантового волновода.

По своей электронной структуре отдельный плоский листок графита представляет собой полупроводник с нулевой шириной запрещенной зоны. Валентная зона и зона проводимости в нем соединяются в точке, соответствующей концу зоны Бриллюэна. На поверхности Ферми диаграмма плотности состояний имеет узел, поэтому графит — не очень хороший проводник. Когда

в молодости я впервые услышал, что графит — плохой проводник, больше похожий на свинец, чем на золото, я подумал, что проблема, должно быть, связана с неким подобием первородного греха, который лежит на атоме углерода. Валентные электроны углерода склонны к локализации и не могут свободно передвигаться по протяженному слою от одного атома углерода к другому. В действительности же проблема в другом. В графитовом слое π -электроны абсолютно подвижны, как они абсолютно подвижны в ароматическом кольце бензола. По сути дела, именно способность электронов свободно двигаться по кольцу придает особую химическую стабильность ароматическим молекулам. Проблема с электропроводностью заключается в том, что если выполнить расчет зонной структуры гексагонального графитового слоя, то вследствие симметрии на диаграмме плотности состояний вблизи уровня Ферми обнаружится узел. Даже если бы мы смогли каким-то образом заменить каждый атом углерода в гексагональной решетке на атом золота, то электронная структура все равно осталась бы прежней. Проблема заключена в симметрии гексагональной решетки, а не в подвижности π -электронов углерода.

Однако теперь мы понимаем, что есть одно (и только одно) решение проблемы создания металла из чистого углерода. Если вырезать из графитового слоя тонкую ленту, свернуть ее в длинный цилиндр и избавиться от висячих связей таким образом, чтобы получилась трубка (10,10), показанная на рис. 3, то та самая симметрия, которая в случае плоской решетки графитового слоя препятствовала металлической проводимости, в данном случае окажется на ее стороне. Теперь из симметрии цилиндрической гексагональной решетки вытекает наличие двух зон, пересекающихся на поверхности Ферми на расстоянии приблизительно двух третей пути через зону Бриллюэна (соответствующая зонная структура воспроизведена на рис. 4). Кроме того, когезионная жесткость, присущая остову из σ -связанных атомов в графитовом слое, предотвращает развитие пайерлсовской неустойчивости, в которую обычно вовлекаются склонные к металлической проводимости π -электроны во всех

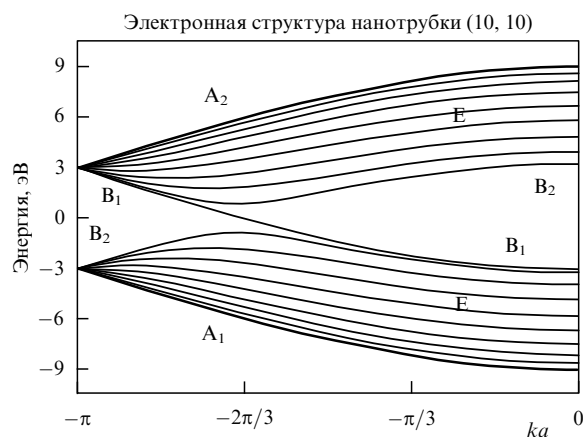


Рис. 4. Электронная зонная структура фуллереновой нанотрубки (10, 10), вычисленная методами сильной связи с учетом искажения зонной структуры при изгибе бесконечного двумерного графитового слоя [59]. Две полосы, пересекающие энергию Ферми при $ka = 2/3$, имеют различную симметрию, что приводит к металлической проводимости трубки.

таких одномерных проводниках [11]. Фуллереновая трубка (10,10), как и все другие трубки с хиральностью (n, n) , являет собой образчик молекулярной проволоки, которая одновременно является и хорошим проводником с металлической проводимостью, и нормальной молекулой, сохраняющей свою структуру и проводимость в реальных условиях даже под воздействием воздуха и воды.

Я верю, что при будущем развитии химии мы, возможно, познакомимся с огромным числом новых фуллереновых молекул с металлической проводимостью, таких, как показанная на рис. 3, которые будут реализовываться через сеть обычных поставщиков химических материалов. Вообразим, к чему это могло бы привести. По существу, любая мыслимая технология, в основе которой лежит перенос электронов из одного места в другое, может быть самым революционным образом изменена в результате использования молекулярных проволок, изготовленных из углерода. Потом химии-органики начнут создавать на их основе устройства, и молекулярная электроника станет реальностью.

Это то направление, в котором фуллерены, как представляется, должны в настоящий момент занять ведущее положение. Ни у кого пока нет ощущения, что процесс открытия уже завершается. Возможно, нам предстоит еще немало узнать о чудесных свойствах этого маленького атома.

Как бы там ни было, а на этой неделе отдают дань уважения конкретному открытию. Оно произошло в сентябре 1985 г. Что это было? Как это произошло? С момента этого открытия мы оказались вовлеченными в некое подобие процесса, который я люблю называть археологией баки-болла¹: просматривая записи и прослушивая устные истории в попытке обнаружить корни открытия фуллеренов. Основным моментом этого открытия является установление способа конденсации, присущего углероду при образовании кластеров.

Способность углерода к образованию кластеров в газовой фазе при высокой температуре давно известна. В отличие от всех других тугоплавких элементов Периодической таблицы, углеродный пар, находящийся в равновесии с твердой фазой, при температурах 3000–4000 °С состоит преимущественно из кластеров C_n , среди которых заметное место занимают такие кластеры, как C_{15} и выше по числу атомов углерода. Первое свидетельство этого восходит к давним временам исследований продуктов ядерного распада, выполненных Ганом и Штрассманом в Германии [12]. Они установили, что в высокочастотном дуговом разряде с графитовыми электродами, используемом для масс-спектрометрического анализа элементов, образуются кластерные ионы углерода вплоть до C_{15}^+ [13]. Аналогичные наблюдения примерно в это же время были сделаны в США в рамках исследований, связанных с осуществлением Манхэттенского проекта в период второй мировой войны [14]. К началу 50-х годов стало ясно, что число небольших кластеров в равновесном углеродном паре столь велико, что это оказывает существенное влияние на

результаты измерений теплоты газификации углерода, которая является одним из важнейших параметров химической термодинамики [15, 16]. В 1959 г. Питцер и Клементи [17, 18] выполнили первые серьезные квантово-механические расчеты углеродных структур с числом атомов вплоть до 20, ответственных за свойства пара, и пришли к заключению, что кластеры от C_2 до C_{10} имеют форму линейной цепочки, в то время как более крупные кластеры принимают форму моноциклического кольца — небольшого обруча "хула-хуп" из чистого углерода.

Это был весьма важный результат, хотя в свое время он толком не обсуждался. В данном случае углерод способен образовывать кластеры, которые настолько стабильны, что в газовой фазе даже при температурах 3000–4000 К являются преобладающей компонентой с концентрацией, значительно превышающей концентрацию C_1 , и при этом их координационное число равно только двум! Все другие тугоплавкие элементы, такие как платина, вольфрам или тантал, достигают своих высоких значений энергии когезии в процессе плотной упаковки внутри кристаллической структуры или жидкости с координационным числом от 8 до 12. Хотя кластеры этих металлов в газовой фазе также образуют компактные структуры [19], выстраивая вокруг каждого атома в трех измерениях столько других атомов, сколько возможно, но все же их энергия когезии не настолько высока, чтобы такие кластеры преобладали в равновесном паре. Напротив, пары этих металлов практически одноатомны. При температурах выше 1000 К пар любого элемента Периодической таблицы, кроме углерода, является преимущественно либо одноатомным, либо двухатомным. Углерод же образует так много достаточно больших кластеров, что это отражается на результатах измерения теплоемкости, причем химическая связь образуется не в трех, а в двух измерениях.

Оглядываясь теперь назад на имевшиеся в литературе к середине 1984 г. данные о газофазных кластерах чистого углерода, приходишь к выводу, что в то время не высказывалось более интересных предложений экспериментаторам, чем те, где речь шла об исследовании одномерных кластеров [20, 21]. Все имеющиеся данные представлялись достаточно хорошо объяснимыми в рамках модели линейных цепочек и моноциклических колец, и функция распределения кластеров по размерам в области $n = 20$ столь резко спадала с ростом числа атомов n , что никому и в голову не приходило рассуждать о том, что произойдет, если кластеры будут расти дальше. В свете того, что мы теперь знаем о фуллеренах, эта тема могла бы оказаться весьма плодотворной для обсуждения. Ведь на определенной стадии роста структура кластеров непременно должна была развиваться по двумерному либо даже трехмерному пути. На что она была бы похожа? Рассмотрение энергий висячих связей могло бы привести к предположению о возможности формирования графитовых слоев, способных свертываться в замкнутые клетки.

Однако, насколько мы можем теперь установить, никаких подобных рассуждений высказано не было. Хотя уже в середине 60-х годов Джонс [4] выдвинул гипотезу, что графитовый листок может сворачиваться, образуя "полуо молекулу", а Осава [2] уже в начале 70-х пользовался представлением о структуре углерода в виде футбольного мяча, и, наконец, Бочвар и Гальперн [6] в 1973 г. завершили первый из многих гюккелевских

¹ Баки-болл — "красное словцо" для полых молекул фуллеренов, идущее от первых букв имени архитектора Buckminster Fuller, использовавшего в своем творчестве ячеистые полые конструкции. (Примеч. ред.)

расчетов, показавших, что такая замкнутая полая молекула должна иметь большой зазор между НОМО- и ЛУМО-орбиталями. Никто из них при этом не предполагал, что эти объекты могут образовываться самопроизвольно при конденсации углеродного пара. Тайна баки-болла никогда бы не была столь загадочной, если бы она сводилась лишь к стабильности однажды образовавшейся молекулы. В конце концов, при этом не нарушаются никакие законы органической химии. Секрет, который предстояло раскрыть, заключался в том, что в атомах углерода генетически заложена способность к формированию химически пассивных двумерных структур — самообразующихся молекул фуллеренов и, в частности, C_{60} , с потрясающе высоким выходом из того хаоса, каким является углеродный пар при температурах в тысячи градусов.

Для развития этой концепции требовались новые данные. Данные о том, что происходит, когда при пересыщении углеродного пара он начинает конденсироваться и небольшие кластеры, находившиеся в равновесии с твердой фазой, начинают расти дальше. Для того чтобы собрать эти данные, необходимо было дождаться разработки новой техники наблюдений, позволявшей детально исследовать свойства углеродных кластеров и характер их роста в диапазоне размеров от 40 до 100 атомов, когда размерность химических связей фактически возрастает от 1 до 2. Нужно было дождаться 80-х годов, когда появились методы создания кластерных пучков с помощью лазерного испарения.

Техника создания сверхзвуковых кластерных пучков с помощью лазерного испарения была впервые разработана в университете Райса в 1980–1981 гг. для исследования кластеров практически любого элемента Периодической таблицы, в том числе тугоплавких металлов [22–26] и полупроводников, таких как кремний [27] и арсенид галлия [28]. Целью этого направления исследований было изучение состояния вещества, промежуточного между атомарным и кристаллическим. Данное направление возникло как результат длительного развития техники атомных и молекулярных пучков и, в частности, сверхзвуковых молекулярных пучков, используемых как средство "вымораживания" огромного количества вращательных и колебательных возбуждений, препятствующих детальному исследованию многоатомных молекул [29–32]. Наряду с исследованием обычных химически стабильных многоатомных молекул, эта техника позволила создавать сверххлажденные вандер-ваальсовские кластеры, образующиеся в результате объединения молекул друг с другом и с другими частицами, включая при этих очень низких температурах и кластеры гелия [33]. В результате использования мощного импульсного лазерного облучения внутри сверхзвукового сопла стало возможным исследование химически высокоактивных фрагментов молекул — свободных радикалов [34]. Прямым продолжением этой ранней работы со свободными радикалами стало развитие техники сверхзвуковых пучков в направлении получения затравочных пучков атомов тугоплавких элементов и кластеров.

Когда мы научились создавать пучки кластеров тугоплавких элементов, перед нами открылась новая широкая область исследований. Каждый кластер можно было представить как кристаллическую частицу нанометровых размеров, имеющую поверхность (в действи-

тельности большая часть частицы приходится на ее поверхность). Тем самым создание сверхзвуковых пучков кластеров металлов открыло новое направление исследований поверхности [35]. В моей исследовательской группе в университете Райса все очень увлеклись развитием этого нового направления. Мы разработали и применили новые методы изучения электронной структуры кластеров, основанные на сочетании одно- и двухфотонной лазерной фотоионизации с времяпролетным масс-спектрометрическим детектированием [25, 36, 37], фотодиссоциацией и фотоотрывом [38–40], а также ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопией [41]. Для исследования химических процессов на поверхности кластеров нанометровых размеров была разработана техника, в основе которой лежит использование быстрого прокачного реактора, присоединяемого к накопнику сверхзвукового сопла [42–44]. Мы разработали также серию методик, в которых заряженные кластерные ионы левитируют в магнитном поле и исследуются с помощью спектроскопии ионного циклотронного резонанса [45–47]. Начало 80-х годов оказалось для нашей исследовательской группы из университета Райса очень насыщенным, плодотворным временем, которое нас многому научило.

Фактически источник сверхзвукового пучка, образующегося в результате лазерного испарения, вместе с соответствующей техникой регистрации, которую мы разработали для исследования кластеров металлов и полупроводников в диапазоне размеров 2–200 атомов, представлял собой микроскоп нового типа. Он позволил совершенно по-новому, и весьма остро, "взглянуть" на некоторые особенности нанометровых атомных агрегатов. Когда мы изучали поведение кластера в сверхзвуковом пучке, то знали, что это истинные свойства кластера, свободно движущегося в пространстве. Разработанная нами техника привнесла в науку о поверхности определенное интеллектуальное напряжение: эксперимент стал настолько глубоким, что теоретики не спали ночами, пытаясь его интерпретировать. Хотя мы не имели обо всем этом ясного представления в то время, как в начале 80-х годов оказались вовлеченными в это увлекательное путешествие, нам удалось создать оборудование и разработать программу исследований, результатом осуществления которой могло стать открытие фуллеренов. Нам оставалось только ввести в этот новый "микроскоп" углерод, немного подправить его фокус и впервые напрямую "увидеть" фуллерены.

Случилось так, что не мы первые ввели углерод в новый микроскоп. В 1984 г. подобную аппаратуру (в действительности разработанную и построенную в университете Райса) использовала группа Эндрю Калдора из компании Эксон при исследовании кластеров углерода с целью изучения процесса образования кокса при катализе. Из хорошо известного теперь масс-спектра, показанного на рис. 5, стало очевидным существование кластеров углерода с числом атомов свыше 100 [48]. Тем самым приоткрылся целый новый мир интересных для науки кластеров углерода, которые раньше никто не наблюдал.

Упомянутый масс-спектр характеризовался тремя различными областями: во-первых, областью малых кластеров, содержащих менее 25 атомов и состоящих из цепочек и моноциклических колец [49], столь хорошо известных по результатам ранних исследований; во-

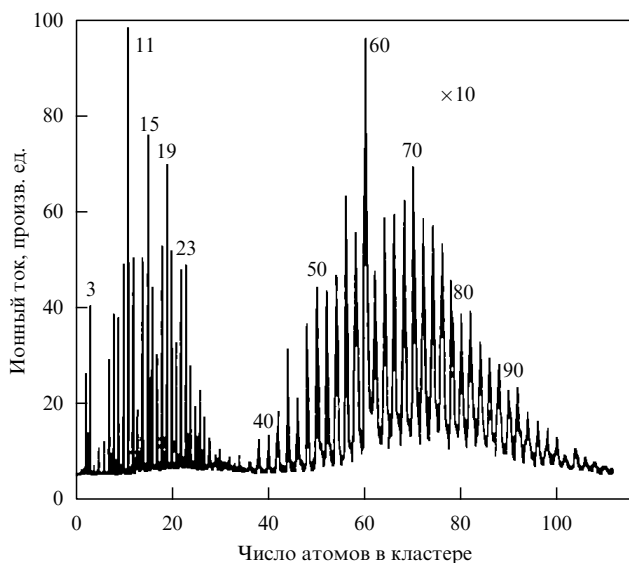


Рис. 5. Масс-спектр кластеров углерода в сверхзвуковом пучке, образующемся при лазерном испарении углеродной мишени в импульсном сверхзвуковом сопле в атмосфере гелия. Широкое распределение кластеров с четным числом атомов углерода, примерно от C_{40} до C_{100} , обусловлено фуллеренами. Это был первый опубликованный результат эксперимента, в котором наблюдалось распределение фуллереновых кластеров, хотя в то время он не воспринимался таким образом. Воспроизводится с разрешения авторов работы [48].

вторых, это была новая область между 25 и 35 атомами, в которой наблюдалось незначительное количество кластеров иного сорта — эту область в нашей группе назвали "запрещенной зоной"; в-третьих, имелось распределение кластеров с четным числом атомов, простирающееся от без малого 40 до свыше 150. К началу 1984 г. техника создания сверхзвуковых кластерных пучков с помощью лазерного испарения уже была применена к большому числу элементов Периодической таблицы. При этом было получено и исследовано множество распределений "магических чисел" кластеров [35], однако ничего, хотя бы отдаленно напоминающего упомянутое распределение четных чисел для углерода, не наблюдалось ни для какого другого элемента. Данное заключение продолжает оставаться верным и сегодня: углерод уникален.

Распределение четных чисел в масс-спектрах, наблюдавшееся группой исследователей из компании Эксон, было обусловлено фуллеренами. Я подозреваю, что они до сих пор сожалеют, что не обсудили более детально, почему пик C_{60} имеет примерно на 20 % более высокую интенсивность, чем его соседи. Однако справедливости ради отметим, что в то время мы также этого не сделали. Этот результат эксонской группы к лету 1984 г. получил широкую известность в растущем круге специалистов, занятых исследованиями кластеров металлов и полупроводников. Я познакомился с этими данными на конференции и довольно долго обсуждал их с Энди Калдором. Их видели Боб Керл, Гарри Крото, Вольфганг Крёммер и Дональд Хафман. Ни один из нас не задумался о том, по какой причине пик C_{60} несколько возвышается над другими кластерами с четным числом атомов. Он выделялся не столь существенно, чтобы привлечь внимание. Как оказалось, эксонская группа

просто недостаточно тщательно выполнила "фокусировку" нового кластерного пучкового микроскопа.

Примерно в это же время другая группа исследователей, в которую входил мой бывший дипломник Майкл Гойсик, также построила установку для получения сверхзвуковых кластерных пучков и приступила к экспериментам с селективными по массам кластерными ионами полупроводников [50]. Узнав о работе эксонской группы, они ввели в установку углерод и также наблюдали загадочное распределение больших кластеров по массам, содержащее только четные числа атомов. Они даже выделили ион C_{60}^+ для исследования фотодиссоциации. Однако, при используемых параметрах сопла, им также не удалось подобрать условия, при которых доминирует кластер C_{60} .

Необходимая "фокусировка" нового сверхзвукового кластерного пучкового "микроскопа" была, наконец, осуществлена в моей лаборатории в университете Райса в сентябре 1985 г. [1, 51]. Теперь преобладание кластеров C_{60} стало очевидным. Размышляя о том, что все это могло бы значить, мы в конце концов поняли, что C_{60} должна представлять собой замкнутую сфероидальную клетку. Никакое другое объяснение не согласовывалось с наблюдаемыми фактами. Объяснение того, что все распределение кластеров по массам с четным числом атомов обусловлено формообразованием углерода в виде полых геодезических куполов — фуллеренов, сложилось в течение последующего месяца в результате исследования реакционной способности этих кластеров [52] в реакторе с быстрым потоком, установленном на выходе из сверхзвукового сопла. В итоге образ молекулы C_{60} в виде футбольного мяча быстро сыграл роль "волшебной палочки", приведшей к открытию нового мира геодезических структур нанометровых размеров, построенных из чистого углерода.

Сам эпизод открытия настолько подробно описан в статьях [53, 54], монографиях [55, 56] и освещен в телевизионных репортажах, что вряд ли имеет смысл повторять здесь все детали. По меньшей мере по двум причинам нам удалось совершить то, в чем две другие группы потерпели неудачу. Во-первых, мы использовали лучшую версию "микроскопа". Основная специализация нашей группы была связана с разработкой техники создания и исследованием сверхзвуковых кластерных пучков, и мы все еще занимали лидирующее положение в последующем развитии и совершенствовании этой техники. Первоначальная установка, любовно названная студентами "AP2" и воспроизведенная на рис. 6, могла работать при гораздо более сильных газовых потоках и имела более совершенную конструкцию сверхзвукового сопла по сравнению с системами, используемыми в других лабораториях. Особенно важным оказалось использование вращающегося дискового устройства в источнике кластерного пучка, разработка которого была к тому времени как раз завершена в связи с проводившимися работами по изучению полупроводниковых кластеров кремния, германия [27] и арсенида галлия [28]. В рамках этого проекта было необходимо осуществить в максимально возможной степени отжиг полупроводниковых кластеров в сверхзвуковом сопле. Для упрощения интерпретации результатов нам были нужны такие условия, когда в распределении кластеров по размерам преобладают наиболее энергетически стабильные структуры. Для этой цели

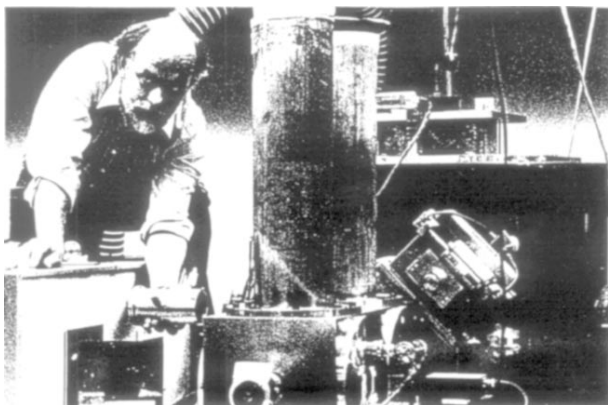


Рис. 6. Снимок восхождения автора на вершину установки AP2 — сверхзвукового источника кластерных пучков с лазерным испарением, с помощью которого осенью 1985 г. были открыты C_{60} и другие фуллерены.

сопло в нижней части потока было оснащено множеством ограничителей, образующих так называемую "интегрирующую чашу" (см. рис. 2 статьи Р. Керла, с. 332).

Наш опыт работы на "химической кухне", накопленный при работе с этой установкой, позволил нам уяснить, что отличие кластера C_{60} от других обусловлено особенностями кластерной химии. Нам стало понятно, что относительно малый вклад реакций последующей кластеризации с участием C_{60} объясняет повышенную (пятидесятикратно) интенсивность пика этой молекулы по сравнению с другими кластерами. Размышляя, каким образом можно расположить 60 атомов углерода, с тем чтобы избежать образования краев с повышенной реакционной способностью, мы пришли к заключению, что молекула C_{60} должна представлять собой усеченный икосаэдр.

Я считаю, что второй причиной нашего успеха была, говоря одним словом, карма. Сотрудничая с Бобом Керлом в области полупроводниковых кластеров, мы развили один из наиболее интеллектуально требовательных и глубоких стилей исследования, который я когда-либо наблюдал в научной лаборатории. Син О'Брайен как раз разработал подходящий вариант конструкции кластерного сопла, позволявший преодолеть проблемы, которые возникают при использовании полупроводниковых дисков, а Джим Хит развил в себе потрясающую способность к "научному везению" при работе на установке. Когда приехал Гарри Крото, его энергия и глубина научного кругозора проявились во всем блеске. Работа с молодежью, главным образом, по вечерам и ночами и проводя со мной ежедневные марафонские дискуссии, он держал в фокусе нашего внимания все результаты, получаемые на установке AP2 умелыми руками Хита и О'Брайена. Так или иначе, каждый член нашей группы годами копил свой вклад в наше общее дело, который оказался так необходим при открытии фуллеренов в те прекрасные сентябрьские дни 1985 г.

Вопреки мнению, изложенному в большинстве публикаций, я не верю, что открытие фуллеренов имело большое значение для решения стоящей перед астрофизикой проблемы установления механизма образования углеродных молекул в межзвездной среде. Хотя именно

эта проблема привела Крото в Техас и, несомненно, послужила причиной того, что мы при подготовке к его приезду впервые поместили углерод в установку AP2; в конце концов связь между этим направлением исследований [57, 58] и открытием фуллеренов была скорее случайной, нежели причинной. Открытие C_{60} и фуллеренов в любом случае было бы сделано в течение одного-двух лет на AP2 или другой подобной установке. Причины, по которым две другие исследовательские группы уже вводили углерод в источник сверхзвуковых кластерных пучков, были гораздо более земными. Как упоминалось выше, основная проблема, стоявшая перед эксонской группой, была связана с выяснением механизма выстраивания углерода при катализе, в то время как интересы группы из Лаборатории Белла в течение продолжительного времени были сосредоточены на полупроводниках и нанометрических масштабах.

Представление о том, что открытие фуллеренов явилось результатом исследования природы ряда молекул в космосе, очень нравится ученым. Трудно вообразить какое-либо направление научных исследований, которое имело бы меньшую вероятность воздействия на практическое развитие земных технологий, чем химия межзвездного пространства. Поэтому если окажется, что фуллерены станут источником технологического чуда, что, как считают некоторые вроде меня, в будущем должно произойти, то, вероятно, можно будет обоснованно утверждать, что *любой* исследовательский проект способен принести удачу, независимо от его изначальной связи с земными проблемами. Я пользовался этим аргументом в прошлом и продолжаю сейчас считать, что в нем заложен некоторый, пусть и небольшой, смысл. На самом деле открытие фуллеренов явилось результатом многолетних исследований и разработок методов, направленных на изучение вначале атомов, затем многоатомных молекул и, наконец, агрегатов нанометровых размеров. Это было глубоко обоснованное исследование, проведение которого почти на каждом этапе было оправдано связью с нашими реальными технологическими проблемами. По большому счету, многие давние пари по поводу практического значения фундаментальных исследований в действительности оказались уже оплаченными.

Хотя и приятно думать о чудесной роли случая в истории, нужно все же сказать пару слов о неизбежности открытия. Единственный подлинный герой этой истории — углерод. Ведь фуллерены образуются в процессе конденсации углерода. И нам остается только понять все это.

(Перевод с англ. А.В. Елецкого)

Список литературы

1. Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E *Nature* (London) **318** 162 (1985)
2. Osawa E *Kagaku* **25** 854 (1970)
3. Osawa E *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A - Phys. Sci. Eng.* **343** 1 (1993)
4. Jones D E H *New Scientist* **32** 245 (1966)
5. Jones D E H *The Inventions of Daedalus* (Oxford: W H Freeman, 1982)
6. Бочвар Д А, Гальперн Е Г *ДАН СССР* **209** 610 (1973)
7. Станкевич И В, Никеров М В, Бочвар Д А *Успехи химии* **53** 640 (1984)
8. Thess A et al. *Science* **273** 483 (1996)

9. Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, Green M L H *Nature* (London) **372** 159 (1994)
10. Hirsch A *The Chemistry of the Fullerenes* (New York: Thieme, 1994)
11. Mintmire J W, Dunlap B I, White C T *Phys. Rev. Lett.* **68** 631 (1992)
12. Hahn O, Strassmann F, Mattauch J, Ewald H *Naturwiss.* **30** 541 (1942)
13. Mattauch J, Ewald H, Hahn O, Strassmann F *Z. Phys.* **120** 598 (1943)
14. Brewer L, Gilles P W, Jenkins F A *J. Chem. Phys.* **16** 797 (1948)
15. Chupka W A, Inghram M G *J. Chem. Phys.* **21** 1313 (1953)
16. Chupka W A, Inghram M G *J. Phys. Chem.* **59** 100 (1955)
17. Pitzer K S, Clemente E J. *Am. Chem. Soc.* **81** 4477 (1959)
18. Strickler S J, Pitzer K S, in *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology* (Eds P O Lowdin, B Pullman) (New York: Academic Press, 1964) p. 281
19. Jarrold M F *J. Phys. Chem.* **99** 11 (1995)
20. Dornenburg E, Hintenburger H *Z. Naturforsch.* **14A** 765 (1959)
21. Dornenburg E, Hintenburger H *Z. Naturforsch.* **16A** 532 (1961)
22. Dietz T G, Duncan M A, Powers D E, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **74** 6511 (1981)
23. Michalopoulos D L et al. *Phys. Chem.* **86** 3914 (1982)
24. Powers D E et al. *J. Phys. Chem.* **86** 2556 (1982)
25. Powers D E et al. *J. Chem. Phys.* **78** 2866 (1983)
26. Hopkins J B, Langridge-Smith P R R, Morse M D, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **78** 1627 (1983)
27. Heath J R et al. *J. Chem. Phys.* **83** 5520 (1985)
28. O'Brien S C et al. *J. Chem. Phys.* **84** 4074 (1986)
29. Smalley R E et al. *J. Chem. Phys.* **61** 4363 (1974)
30. Smalley R E, Wharton L, Levy D H *J. Chem. Phys.* **63** 4977 (1975)
31. Smalley R E, Wharton L, Levy D H, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers* (Ed. C B Moore) (New York: Academic Press, 1977) pp. 1–43
32. Smalley R E, Wharton L, Levy D H *Accounts Chem. Res.* **10** 139 (1977)
33. Smalley R E, Levy D H, Wharton L *J. Chem. Phys.* **64** 3266 (1976)
34. Powers D E, Hopkins J B, Smalley R E *J. Phys. Chem.* **85** 2711 (1981)
35. Smalley R E, in *Comparison of Ab Initio Quantum Chemistry with Experiment for Small Molecules* (Ed. R J Bartlett) (Boston: D Reidel, 1985) pp. 53–65
36. Dietz T G, Duncan M A, Liverman M G, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **73** 4816 (1980)
37. Michalopoulos D L, Geusic M E, Langridge-Smith P R R, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **80** 3556 (1984)
38. Morse M D, Hopkins J B, Langridge-Smith P R R, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **79** 5316 (1983)
39. Brucat P J et al. *J. Chem. Phys.* **84** 3078 (1986)
40. Brucat P J et al. *J. Chem. Phys.* **85** 4747 (1986)
41. Cheshnovsky O et al. "Photoelectron Spectroscopy of Metal Cluster Ion Beams", in Proc. Symp. on the Physics and Chemistry of Small Clusters (Eds P Jena, S Kanna, B Rao) (Richmond, Virginia: Plenum Press, 1986)
42. Morse M D, Geusic M E, Heath J R, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **83** 2293 (1985)
43. Geusic M E, Morse M D, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **82** 590 (1985)
44. Geusic M E, Morse M D, O'Brien S C, Smalley R E *Rev. Sci. Instrum.* **56** 2123 (1985)
45. Alford J M, Williams P E, Trevor D J, Smalley R E *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **72** 33 (1986)
46. Alford J M, Weiss F D, Laaksonen R T, Smalley R E *J. Phys. Chem.* **90** 4480 (1986)
47. Elkind J L et al. *J. Chem. Phys.* **88** 5215 (1988)
48. Rohlfing E A, Cox D M, Kaldor A *J. Chem. Phys.* **81** 3322 (1984)
49. Yang S et al. *Chem. Phys. Lett.* **144** 431 (1988)
50. Bloomfield L A, Geusic M E, Freeman R R, Brown W L *Chem. Phys. Lett.* **121** 33 (1985)
51. Curl R F, Smalley R E *Science* **242** 1017 (1988)
52. Zhang Q L et al. *J. Phys. Chem.* **90** 525 (1986)
53. Hargittai I, in *The Chemical Intelligencer* Vol. 1 (1995) pp. 6–54
54. Smalley R E *The Sciences* **31** 22 (1991)
55. Baggott J *Perfect Symmetry: The Accidental Discovery of Buckminsterfullerene* (Oxford: Oxford University Press, 1994)
56. Aldersey-Williams H *The Most Beautiful Molecule: The Discovery of the Buckyball* (New York: Wiley, 1995)
57. Heath J R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **109** 359 (1987)
58. Kroto H W et al. *Astrophys. J.* **314** 352 (1987)
59. Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego: Academic Press, 1996)