

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Фуллерены и структуры углерода

А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов

*Представлен обзор современного состояния исследований фуллеренов — молекул, включающих в себя 60, 70, 76, 84 и т.д. атомов углерода, которые находятся на поверхности сферы или сфероида. Рассмотрена структура фуллеренов, методы их генерации, процессы, протекающие с их участием, а также образование фуллеренов в естественных газовых системах. Проанализированы свойства нанотрубок и методы их получения. Рассмотрены другие соединения углерода, подобные фуллеренам. Приводятся и обсуждаются результаты исследования поведения фуллеренов в растворах. Представлены свойства фуллеритов — кристаллов углерода, состоящих из фуллеренов, а также свойства их соединений.*

PACS numbers: 61.46. + w

## Содержание

1. Введение (977).
  2. Структура фуллеренов (980).
    - 2.1. Геометрия молекулы  $C_{60}$ .
    - 2.2. Строение фуллеренов.
    - 2.3. Структура металлокарбонатов.
  3. Получение фуллеренов (985).
    - 3.1. Генерация молекул  $C_{60}$ .
    - 3.2. Получение высших фуллеренов.
    - 3.3. Методы очистки и детектирования фуллеренов.
  4. Нанотрубки и эндодралы (988).
    - 4.1. Структура нанотрубок.
    - 4.2. Генерация и свойства нанотрубок.
    - 4.3. Эндодралы.
  5. Фуллерены в газовых системах (992).
    - 5.1. Термодинамика фуллеренов и процессы с их участием.
    - 5.2. Химия фуллеренов.
  6. Фуллерены в растворах (996).
    - 6.1. Растворимость фуллеренов.
    - 6.2. Особенности поведения фуллеренов в растворах.
    - 6.3. Кластерная природа растворимости фуллеренов.
    - 6.4. Диффузия фуллеренов в растворах.
  7. Фуллерены в конденсированных системах (1001).
    - 7.1. Структура фуллеритов.
    - 7.2. Электрические и механические свойства твердых фуллеренов.
    - 7.3. Новые сверхпроводники.
    - 7.4. Оптические свойства материалов на основе фуллеренов.
  8. Заключение (1006).
- Список литературы (1006).

## 1. Введение

Долгие годы считалось, что углерод может образовывать две кристаллические структуры — алмаз и графит [1]. Алмаз имеет пространственную структуру, в которой атомы углерода, образующие между собой сильные химические связи, ориентированы относительно друг друга не в плоскости, а в пространстве. Структура графита слоистая, т.е. каждый атом образует сильные химические связи с другими атомами, расположенными в одной с ним плоскости, в то время как химические связи с ближайшими атомами соседнего слоя относительно слабые. Поэтому разделить соседние слои относительно легче, чем разорвать каждый из слоев.

Склонность углерода к образованию поверхностных структур еще в большей степени проявилась в новых формах углерода — фуллеренах и нанотрубках, открытых во второй половине 80-х годов [2–5]. Это замкнутые поверхностные структуры углерода, которые проявляют специфические свойства как своеобразные материалы, как физические объекты и как химические системы. Создание в 1990 г. эффективной технологии синтеза, разделения и глубокой очистки фуллеренов [6, 7] привлекло к проблеме изучения фуллеренов тысячи исследователей — специалистов в области физики, химии, материаловедения и т.п. Интенсивные усилия этих специалистов, работающих в сотнях лабораторий различных стран, привели к открытию многих новых интересных свойств фуллеренов. Указанные свойства позволяют относиться к фуллеренам не только как к новому привлекательному объекту фундаментальной науки, но и как к основе для широкого круга прикладных разработок. Далее кратко остановимся на интересных физико-химических свойствах и потенциальных приложениях фуллеренов и фуллереносодержащих систем.

Электрические, оптические и механические свойства фуллеренов в конденсированном состоянии указывают как на богатое физическое содержание явлений, происходящих при участии фуллеренов, так и на значительные

А.В. Елецкий. Российский научный центр "Курчатовский институт"  
123182 Москва, пл. Курчатова 1  
Тел. (095) 196-72-80

Б.М. Смирнов. Институт высоких температур РАН,  
127412 Москва, ул. Ижорская 13/19,  
Тел./Факс (095) 190-42-22  
E-mail: smirnov@termo.msk.su

Статья поступила 18 ноября 1994 г.,  
после доработки 9 марта 1995 г.

перспективы использования этих материалов в электронике, оптоэлектронике и других областях техники. Кристаллические фуллерены и пленки представляют собой полупроводники с шириной запрещенной зоны 1,2–1,9 эВ и обладают фотопроводимостью при оптическом облучении [8–11]. Фуллерены в кристаллах характеризуются относительно невысокими энергиями связи, поэтому в таких кристаллах уже при комнатной температуре наблюдаются фазовые переходы, приводящие к ориентационному разупорядочению и размораживанию вращения молекул фуллеренов [12, 13]. Кристаллы  $C_{60}$ , легированные атомами щелочных металлов, обладают металлической проводимостью и переходят в сверхпроводящее состояние при температурах 19–33 К в зависимости от типа щелочного металла [14–17]. Указанные значения критической температуры сверхпроводимости являются рекордными для молекулярных сверхпроводников. Еще более высокая критическая температура сверхпроводимости (60–100 К) ожидается для сверхпроводников на основе высших фуллеренов [18].

Необычными физико-химическими свойствами обладают также растворы фуллеренов в органических растворителях. Так, температурная зависимость растворимости  $C_{60}$  в толуоле, гексане и  $CS_2$  имеет немонотонный характер, принимая максимальное значение при  $T = 280$  К [19]. Растворы фуллеренов характеризуются нелинейными оптическими свойствами, что проявляется, в частности, в резком снижении прозрачности раствора при превышении интенсивности оптического излучения некоторого критического значения [20]. Это открывает возможность использования фуллеренов в качестве основы для нелинейных оптических затворов, применяемых для защиты оптических устройств от интенсивного оптического облучения.

Открытие фуллеренов привлекло внимание специалистов в области синтеза искусственных алмазов. Уже первые эксперименты [21] показали, что пленка  $C_{76}$  является эффективным катализатором при нанесении искусственных алмазных покрытий из углеродной плазмы. Превращение кристаллического фуллерена в алмаз происходит при значительно более мягких условиях, чем в случае традиционно используемого для этой цели графита. При комнатной температуре указанное превращение наблюдается при давлении 20 ГПа [22], в то время как для аналогичного превращения графита его необходимо подвергнуть давлению 30–50 ГПа при температуре около 900 К [23]. Давление, необходимое для превращения твердого фуллерена в алмаз, снижается с ростом температуры. Так, например, при использовании в качестве катализаторов никеля и кобальта и нагреве до температур 1200–1850 °С для такого превращения достаточно давления 6,7 ГПа [24]. Обнадеживающими выглядят результаты опубликованных недавно экспериментов [25] по синтезу аморфного алмаза при ударном сжатии кристаллического фуллерена  $C_{60}$ . Важно подчеркнуть, что это достигается без какого-либо дополнительного нагрева образца. Закалка полученной таким образом алмазной структуры, температура которой в результате ударного сжатия до давлений в несколько десятков гигапаскаль достигает значения порядка 2000 К, осуществляется посредством быстрого охлаждения со скоростью, оцениваемой на уровне  $10^{10}$  К с<sup>-1</sup>.

Уже первые эксперименты по исследованию механических свойств фуллеренов подтвердили надежды исследователей на создание высокоэффективной твердой смазки на основе фуллеренов. Согласно этим экспериментам [26], поверхность твердых материалов, покрытых фуллереновой пленкой, имеет аномально низкий коэффициент трения.

С открытием фуллеренов специалисты связывают возможный переворот в органической химии. Молекулы фуллеренов, в которых атомы углерода связаны между собой как одинарными, так и двойными связями, являются трехмерными аналогами ароматических структур. Обладая высокой электроотрицательностью, они выступают в химических реакциях как сильные окислители. Присоединяя к себе радикалы различной химической природы, фуллерены способны образовывать широкий класс химических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами. Так, недавно получены пленки полифуллерена [27], в которых молекулы  $C_{60}$  связаны между собой не ван-дер-ваальсовским, как в кристалле фуллерена, а химическим взаимодействием. Эти пленки, обладающие пластическими свойствами, являются новым типом полимерного материала. Присоединение к  $C_{60}$  радикалов, содержащих металлы платиновой группы [28], позволяет получить ферромагнитный материал на основе фуллерена. Новые химические свойства обнаруживают соединения, структура которых получается в результате замены части атомов углерода в фуллеренах атомами металлов. К таким соединениям, называемым металлокарбонами или меткарами, относятся, например,  $Ti_8C_{12}$ ,  $V_8C_{12}$ ,  $Nf_8C_{12}$ ,  $Zr_8C_{12}$  [29]. Многого ожидают специалисты от результатов исследования физико-химических свойств эндоздральных соединений фуллеренов [30]. В этих соединениях, синтезированных недавно в макроскопических количествах, один или несколько атомов металла или другого элемента помещается внутрь сферической структуры фуллерена. Разнообразие физико-химических и структурных свойств соединений на основе фуллеренов позволяет говорить о химии фуллеренов как о новом перспективном направлении органической химии, развитие которого может привести к непредсказуемым результатам.

При частичном термическом разрушении слоев графита могут образовываться не только молекулы фуллеренов, имеющие замкнутую сферическую или сфероидальную структуру, но также длинные трубки, поверхность которых выполнена правильными шестиугольниками [4, 5]. Эти трубки длиной до нескольких микрометров и диаметром в несколько нанометров могут, в зависимости от условий получения, состоять из одного или нескольких слоев, иметь открытые или закрытые концы. Интерес к нанотрубкам значительно возрос после создания технологии их получения в количестве порядка грамма [31–33]. Этот интерес обусловлен результатами первых экспериментов с нанотрубками. При контакте открытого конца трубки с поверхностью расплавленного свинца трубка под действием капиллярного эффекта заполняется металлом, превращаясь в тончайший изолированный провод в оболочке [34]. Обработка трубок кислородом при высокой температуре позволяет получать однослойные трубки с открытыми концами [35, 36]. Эксперименты с фуллеренами и трубками продолжаются, и можно рассчитывать на новые удивительные открытия в этой области.

Начинают сбываться многочисленные оптимистические прогнозы о возможностях эффективного коммерческого использования разработок, основанных на свойствах фуллеренов. Так, в мае 1994 г. было распространено сообщение о первом крупномасштабном применении фуллеренов в электронике [37]. Согласно этому сообщению, источником которого служит крупнейшая Международная промышленная корпорация Мицубиши, фуллерены используются в качестве основы для производства аккумуляторных батарей. Эти батареи, принцип действия которых основан на реакции присоединения водорода, во многих отношениях аналогичны широко распространенным металлгидридным никелевым аккумуляторам, однако, как указывается в сообщении, обладают в отличие от последних способностью запасать примерно в пять раз большее удельное количество водорода. Кроме того, такие батареи характеризуются более высокой эффективностью, малым весом, а также экологической и санитарной безопасностью по сравнению с наиболее продвинутыми в отношении этих качеств аккумуляторами на основе лития.

Центральное место среди фуллеренов занимает молекула  $C_{60}$ , которая характеризуется наиболее высокой симметрией и, как следствие, наибольшей стабильностью. Структура этой молекулы представлена на рис. 1 и рис. 2. В этой молекуле, напоминающей по-

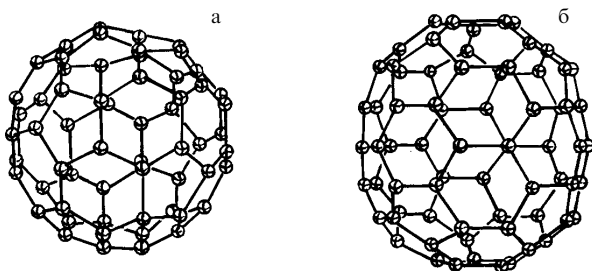


Рис. 1. Структура молекул фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [366]. В силу симметрии в молекуле  $C_{60}$  все атомы находятся в равнозначных условиях, тогда как в молекуле  $C_{70}$  имеется пять разных позиций атомов

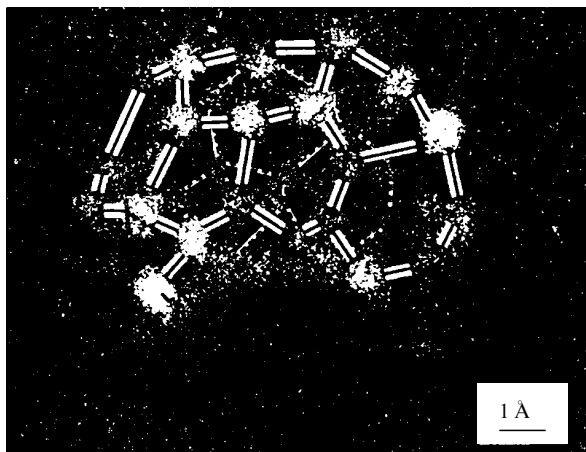


Рис. 2. Изображение структуры  $C_{60}$ , полученное с помощью полевого ионного микроскопа [80]. Напряжение на игле составляло 10,7 кВ, давление буферного газа (He) — 0,04 Па

крышку футбольного мяча и имеющей структуру правильного усеченного икосаэдра, атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, так что каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Таким образом, каждый атом углерода в молекуле  $C_{60}$  находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и принципиально не отличим от других атомов углерода.

Происхождение термина "фуллерен" связано с именем американского архитектора Букминстера Фуллера, который применял такие структуры при конструировании куполообразных зданий. Эти архитектурные конструкции напоминают структуру молекулы фуллерена  $C_{60}$ . Фуллерены в конденсированном состоянии называют фуллеритами, а фуллериты, легированные металлическими или другими присадками, называются фуллеридами.

Проблема существования углерода в форме молекул с замкнутой поверхностью неоднократно обсуждалась в литературе (см. [38–43]) задолго до надежного экспериментального обнаружения молекулы  $C_{60}$ . Однако целенаправленное исследование фуллеренов началось с работы [3], в которой молекула  $C_{60}$  была зарегистрирована как кластер с магическим числом атомов в нем. Это послужило началом для исследования различных свойств данного кластера [44–50]. В результате указанных исследований была надежно установлена замкнутая сферическая структура молекулы  $C_{60}$ , объясняющая ее повышенную стабильность. Наряду с этим было показано, что повышенной стабильностью обладает также молекула  $C_{70}$ , имеющая форму замкнутого сфероида. Принципиальное значение работы [3] для физики фуллеренов состояло в том, что в ней была предложена структура молекулы  $C_{60}$ , как аналогичная структуре крышки футбольного мяча. При такой структуре система  $C_{60}$  является молекулой, а не кластером, что отражается на ее основных свойствах. Остановимся на этом подробнее.

Рассмотрим свойства кластера, содержащего  $n$  атомов. Такие его параметры, как энергия связи присоединяемого атома, потенциал ионизации, энергия сродства к электрону, энергия электронного возбуждения, температура плавления и т.д., не являются монотонными функциями числа атомов. Эти параметры имеют экстремумы при так называемых магических числах, которые соответствуют наиболее стабильным конфигурациям атомов в кластере. В частности, к таким наиболее стабильным конфигурациям относятся кластеры с заполненными оболочками. Однако в силу пространственной структуры атомов в кластере кластер  $A_{2n}$  по своим параметрам отличается от двух слабо взаимодействующих кластеров  $A_n$ . Это означает, что слипание двух кластеров  $A_n$  приводит к образованию кластера  $A_{2n}$ , свойства которого отличаются от свойств кластера  $A_n$ .

Эти аргументы не работают для фуллеренов, поскольку атомы в молекулах фуллеренов располагаются на замкнутой поверхности. Поэтому взаимодействие между атомами разных фуллеренов слабее, чем между ближайшими атомами одного фуллерена. Это означает, что взаимодействие двух молекул фуллерена не приведет к их слипанию, как в случае взаимодействия двух клас-

теров с пространственным расположением атомов. В этом случае образуется система двух слабо взаимодействующих молекул фуллерена, где каждая молекула фуллерена сохраняет свою индивидуальность. Таким образом, фуллерены представляют собой особую форму углерода, которая хотя и имеет много общего с графитом, отлична как от графита, так и от алмаза.

Указанные выше соображения показывают, что предположение об аналогии структуры молекулы  $C_{60}$  с крышкой футбольного мяча, высказанное в работе [3], имело принципиальное значение, поскольку такое описание выделило фуллерены в новую форму углерода. Таким образом, работа [3] дала толчок для изучения фуллеренов. Не менее принципиальное значение имела разработанная в 1990 г. относительно простая и эффективная технология производства фуллеренов в макроскопических количествах [6, 51–56]. Эта технология основана на переработке графита в фуллерен и обеспечивает производительность порядка  $1 \text{ г ч}^{-1}$  для  $C_{60}$ , что достаточно для проведения широких исследований. Производительность синтеза фуллерена  $C_{70}$  оказывается примерно на порядок ниже, однако и в этом случае фуллерен  $C_{70}$  производится в достаточных количествах, чтобы обеспечить исследование не только тонких пленок, но и поликристаллов, изготовленных из молекул данного сорта. Отметим, что проведенные к тому времени исследования фуллеренов помогли созданию технологии их получения. Четыре линии поглощения молекулы  $C_{60}$  в инфракрасной области спектра служили индикатором в процессе становления новой технологии.

Одним из мощных стимулов, привлечших к исследованию фуллеренов значительный интерес, послужило предположение Крото и др. [3], согласно которому источниками диффузных полос, испускаемых межзвездной материей в ближнем ИК-диапазоне, являются молекулы фуллеренов. Происхождение этих полос, открытых более 60 лет назад, до сих пор точно не установлено. Первые эксперименты, направленные на измерение спектров поглощения  $C_{60}$  в газе, не подтвердили это предположение. Однако позднее Крото [57] уточнил данную гипотезу, резонно предположив, что более вероятным источником диффузных полос может служить не молекула  $C_{60}$ , а ион  $C_{60}^+$ , присутствие которого в межзвездной среде представляется более оправданным. В опубликованной недавно работе [58] (см. также [59]), где измерены ИК-спектры поглощения иона  $C_{60}^+$ , заключенного в кристаллическую матрицу неона, указанное предположение, похоже, подтвердилось.

Важную роль в интенсификации исследований фуллеренов сыграло открытие в 1991 г. явления сверхпроводимости, которое наблюдается для поликристаллического  $C_{60}$ , легированного атомами щелочных металлов при температурах ниже 33 К [14–17, 60–62]. Эти соединения являются в настоящее время наиболее высокотемпературными молекулярными сверхпроводниками.

К настоящему времени опубликован ряд обзорных работ, посвященных исследованиям фуллеренов [63–69]. Основу данного обзора составляет предыдущий обзор авторов [69], однако интенсивные исследования последних двух лет изменили представление о проблеме. Цель данного обзора — описать современное состояние рассматриваемой проблемы, проанализировать физическую картину отдельных свойств рассматриваемых систем.

## 2. Структура фуллеренов

### 2.1. Геометрия молекулы $C_{60}$

Молекула  $C_{60}$  имеет структуру усеченного икосаэдра. Далее мы проанализируем эту структуру. Сам икосаэдр представляет собой правильную геометрическую фигуру, поверхность которой состоит из 20 правильных треугольников [70, 71]. Эти треугольники имеют 12 общих вершин и 20 общих сторон. Икосаэдр является оптимальной структурой для кластеров с парным взаимодействием атомов, поскольку эта структура обеспечивает максимальное число связей между атомами. В частности, не очень большие кластеры инертных газов имеют структуру икосаэдра. Отметим, что в отличие от фуллеренов кластер со структурой икосаэдра характеризуется объемным заполнением. Например, простейший кластер-икосаэдр содержит 13 атомов так, что 12 атомов находятся на поверхности, а один в центре. Тем самым икосаэдр как геометрическая фигура не имеет прямого отношения к фуллеренам. Он может быть основой для фигуры усеченного икосаэдра, который моделирует молекулу фуллерена  $C_{60}$ .

Все вершины икосаэдра как правильной фигуры лежат на одной сфере, однако радиус этой сферы  $R$  несколько меньше длины стороны треугольника  $L$ :

$$R = 0,951 L. \quad (1)$$

Построим икосаэдр следующим способом. Проведем сферу радиуса  $R$  и ось через ее центр. Две точки пересечения оси со сферой сделаем вершинами икосаэдра. Далее проведем две плоскости перпендикулярно оси на расстоянии  $\pm l/2$ . Выбрав  $l = 0,851 L$ , получим, что радиус  $r$  окружностей пересечения сферы и плоскостей совпадает с  $l$  ( $l = r$ ). В эти окружности впишем правильные пятиугольники так, чтобы их проекции были повернуты относительно друг друга на угол  $\pi/5$ . Если соединить ближайшие точки фигуры, получим икосаэдр. Каждая вершина этой фигуры имеет пять ближайших соседей на поверхности, и рассматриваемая ось является осью пятого порядка, т.е. поворот относительно нее на угол  $2\pi/5$  сохраняет фигуру. Икосаэдр имеет шесть таких осей симметрии, проходящих через центр и противоположные вершины фигуры. Еще десять осей симметрии икосаэдра перпендикулярны плоскостям треугольников, проходят через центр фигуры и центры противоположных треугольников. Поскольку поворот вокруг любой из этих осей на угол  $2\pi/3$  сохраняет фигуру, эти оси являются осями третьего порядка.

Перейдем от икосаэдра к усеченному икосаэдру, который моделирует молекулу фуллерена  $C_{60}$ . Для этого проведем новую сферу с центром в центре икосаэдра так, чтобы она рассекла каждую сторону икосаэдра на три равные части. Точки пересечения являются вершинами новой фигуры. Число точек пересечения равно удвоенному числу сторон икосаэдра, т.е. 60. Соединив ближайшие вершины, получим усеченный икосаэдр. Каждая вершина этой фигуры имеет трех ближайших соседей. Можно проделать эту операцию, рассуждая по-другому. Разделим каждую сторону первоначального икосаэдра на три равные части и соединим ближайшие вершины. Тем самым от каждой вершины икосаэдра отсекается правильная пятиугольная пира-

мида, основанием которой служит правильный пятиугольник. В результате этой операции каждый правильный треугольник поверхности икосаэдра превращается в правильный шестиугольник поверхности усеченного икосаэдра, сторона которого  $a$  втрое меньше стороны первоначального треугольника ( $a = L/3$ ). Таким образом, данная операция ведет к отсечению двенадцати правильных пятиугольных пирамид от икосаэдра, и образующая фигура имеет поверхность, содержащую 12 правильных пятиугольников и 20 правильных шестиугольников. Все 90 сторон усеченного икосаэдра имеют одинаковую длину  $a$ .

Обозначим через  $R'$  радиус сферы, на поверхности которой лежат вершины усеченного икосаэдра, через  $h$  — расстояние от центра сферы до центра шестиугольника (или треугольника в первоначальном икосаэдре) и через  $h'$  — расстояние от центра сферы до центров пятиугольников. Эти величины связаны следующими соотношениями:

$$R' = 2,478a, \quad (2)$$

$$h = 2,267a, \quad (3)$$

$$h' = 2,327a. \quad (4)$$

Кроме того, как следует из формулы (1), связь между радиусом первоначального икосаэдра и длиной стороны усеченного икосаэдра имеет вид

$$R = 2,853a. \quad (5)$$

Полученные соотношения будут полезны для анализа структуры молекулы фуллерена  $C_{60}$ .

Подчеркнем высокую симметрию рассматриваемых фигур. Как икосаэдр, так и усеченный икосаэдр, моделирующий молекулу фуллерена  $C_{60}$ , характеризуются десятью осями симметрии третьего порядка. Это означает, что поворот вокруг указанных осей на угол  $2\pi/3$  сохраняет эти фигуры. Оси третьего порядка проходят через центр фигуры и центры поверхностных треугольников в случае икосаэдра или же через центр фигуры и центры поверхностных шестиугольников в случае усеченного икосаэдра. Кроме того, каждая из рассматриваемых структур характеризуется шестью осями симметрии пятого порядка. В случае икосаэдра эти оси проходят через центр фигуры и его вершины, а в случае усеченного икосаэдра они соединяют центр фигуры и центры поверхностных пятиугольников.

## 2.2. Строение фуллеренов

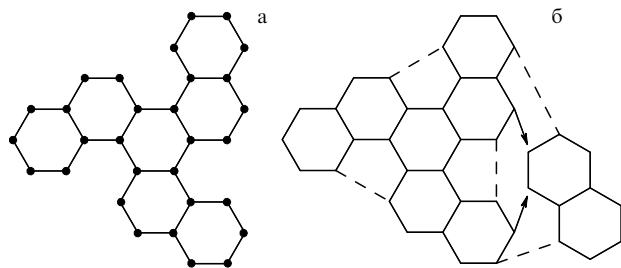
Электронная оболочка  $s^2p^2$  атома углерода обеспечивает оптимальную структуру углерода, когда соседние атомы образуют пятиугольники и шестиугольники. Такая структура имеет место и в наиболее распространенных в природе модификациях твердого углерода — алмазе и графите. Эта структура является оптимальной и для наиболее устойчивых кластеров углерода, образующихся в результате термического распыления графита. Стабильные молекулы углерода имеют структуру замкнутой поверхности, на которой находятся атомы углерода. Эта замкнутая поверхность выложена шестиугольниками и пятиугольниками. Шестиугольник, в вершине которого расположены атомы углерода, является элементом структуры как фуллеренов, так и графита. Поскольку наиболее эффективные способы получения

фуллеренов основаны на термическом разрушении графита, естественно заключить, что шестиугольники, которыми выложена сферическая или сфероидальная поверхность молекул фуллеренов, имеют те же размеры, что и шестиугольники, входящие в состав графита. Далее мы воспользуемся указанной аналогией и с этих позиций проанализируем структуру  $C_{60}$ .

Графит состоит из слоев, которые выложены правильными шестиугольниками со стороной 0,142 нм и разделены расстоянием 0,335 нм [74]; причем атомы соседних слоев расположены не друг над другом, а смещены на половину постоянной решетки. Вычислим радиус молекулы фуллерена  $C_{60}$ , полагая, что в ее состав входят те же шестиугольники, что и в состав графита. Используя модель усеченного икосаэдра для молекулы  $C_{60}$ , получим для радиуса молекулы в соответствии с формулой (2)  $R = 2,48a = 0,35$  нм, где  $a$  — расстояние между ближайшими соседями.

Ранее, моделируя молекулу  $C_{60}$  усеченным икосаэдром, мы тем самым считали все связи в молекуле фуллерена эквивалентными. Соответственно в рамках этой модели они имеют одинаковую длину, совпадающую с длиной связи в слое графита. В действительности в структуре  $C_{60}$  имеются два типа связей, одна из которых (двойная) является общей стороной двух шестиугольников, а другая (одинарная) является общей стороной пятиугольника и шестиугольника. Результаты различных экспериментов [75–77] показывают, что длины указанных связей составляют  $0,139 \pm 0,001$  и  $0,144 \pm 0,001$  нм соответственно. Поэтому шестиугольники, составляющие структуру  $C_{60}$ , несколько отличаются от правильных, и представленная выше оценка размеров фуллерена справедлива с точностью до 1–2 %. Более точное значение радиуса молекулы  $C_{60}$  в соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа [55] составляет 0,357 нм. При этом отметим, что все атомы углерода в молекуле  $C_{60}$  находятся в равнозначном положении, так что каждый атом принадлежит одновременно двум шестиугольникам и одному пятиугольнику. Это подтверждается видом спектров ядерного магнитного резонанса молекулы  $C_{60}$ , содержащей изотоп  $^{13}\text{C}$ . Для чистого образца  $C_{60}$  этот спектр содержит только один резонанс.

Общие элементы структуры графита и молекулы фуллерена  $C_{60}$  определяют характер образования фуллерена при разложении графита. При умеренном нагревании графита разрывается связь между отдельными слоями графита и испаряемый слой разбивается на отдельные фрагменты. Эти фрагменты представляют собой комбинацию шестиугольников, и из них идет далее построение кластера. Можно предложить разные способы для сборки молекулы фуллерена из фрагментов (рис. 3). Для построения рассматриваемой молекулы  $C_{60}$  простейшим способом, казалось бы, можно взять 10 шестиугольников, содержащих 60 атомов, и объединить их в замкнутую структуру. Однако для этого необходимо разрезать некоторые шестиугольники. Поскольку замкнутая поверхность не может быть построена только из шестиугольников, то фрагменты, из которых собирается молекула фуллерена  $C_{60}$ , должны быть меньших размеров. Например, ее можно собрать из шести независимых двойных шестиугольников, каждый из которых содержит по десять атомов. Это, видимо, является простейшим способом сборки молекулы фуллерена  $C_{60}$ . Такой

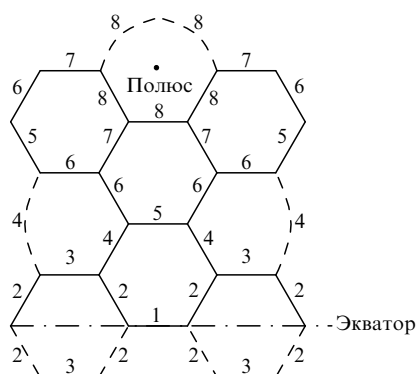


**Рис. 3.** Возможный путь синтеза молекулы  $C_{60}$  из фрагментов графита [68, 69]. а — Фрагмент графита, который может быть основой для синтеза половины фуллера  $C_{60}$ . б — Возможный способ формирования части замкнутого кластера углерода из фрагментов графита. Показано объединение двух фрагментов. Большой фрагмент, состоящий из семи шестиугольников (30 атомов), сворачивается в объемную структуру, так что штриховые линии замыкают соответствующие стороны пятиугольника. Далее фрагмент, состоящий из двух шестиугольников (10 атомов), образует с большим фрагментом шестиугольник (замыкается стрелками) и два пятиугольника (замыкаются штриховыми линиями). Таким способом из данных фрагментов создается часть кластера  $C_{60}$ , содержащая 40 атомов и включающая в себя шесть замкнутых пятиугольников и десять замкнутых шестиугольников. Фуллерен  $C_{60}$  можно получить из этого фрагмента путем добавления к нему еще двух фрагментов, представляющих собой двойные шестиугольники

способ может быть модифицирован, если собирать молекулу из фрагментов, содержащих двойные шестиугольники. В частности, на рис. 3а представлен один из таких фрагментов. Возможный способ синтеза молекулы  $C_{60}$  из двух таких фрагментов показан на рис. 3б. Представленный механизм сборки фуллеренов был предложен авторами [68]. Далее этот подход был развит в работе [367].

Прямое наблюдение структуры фуллеренов стало возможным в результате создания и усовершенствования полевого ионного микроскопа [78, 79]. Данный прибор позволяет локализовать в пространстве положение отдельных атомов, составляющих молекулу, используя явление автоионизации атомов буферного газа в сильно неоднородном электрическом поле вблизи исследуемой молекулы. На рис. 2 представлено полученное таким образом изображение молекулы  $C_{60}$  [80]. При этом в качестве буферного газа использовался гелий при давлении  $4 \cdot 10^{-2}$  Па.

Молекула  $C_{70}$  (рис. 1 и рис. 4) получается из молекулы  $C_{60}$  введением пояса из десяти атомов углерода в экватор-



**Рис. 4.** Структура и связи молекулы  $C_{70}$

**Таблица 1.** Характеристики различных типов С–С-связей в молекуле  $C_{70}$  [81]

Номер связи	Число связей данного типа	Категория связей	Длина связи, нм
1	5	шестиугольник–шестиугольник	$0,141^{+0,003}_{-0,001}$
2	20	шестиугольник–шестиугольник	$0,139 \pm 0,001$
3	10	шестиугольник–пятиугольник	$0,147^{+0,001}_{-0,003}$
4	20	шестиугольник–пятиугольник	$0,146 \pm 0,001$
5	10	шестиугольник–шестиугольник	$0,137 \pm 0,001$
6	20	шестиугольник–пятиугольник	$0,147 \pm 0,001$
7	10	шестиугольник–шестиугольник	$0,137 \pm 0,001$
8	10	шестиугольник–пятиугольник	$0,1464 \pm 0,0009$

риальную область сферы и последующим ее растяжением. Такое представление о структуре  $C_{70}$  согласуется, в частности, с характером спектра ЯМР этой молекулы, который в отличие от спектра  $C_{60}$  состоит из пяти пиков. Геометрические параметры молекулы  $C_{70}$  восстановлены на основании измерений спектра потерь энергии электронов при упругом рассеянии на молекулах  $C_{70}$  в газообразном состоянии [81]. Общее число связей между атомами этой молекулы равно 105, среди них выделяется восемь групп различных связей, которые отмечены на рис. 4, а их длины даны в табл. 1. Как следует из данных табл. 1, длины связей 3, 4, 6, 8 в обозначениях рис. 4 близки к  $0,146$  нм. Эти связи расположены на границе пятиугольника и шестиугольника и соединяют два шестиугольника. Связи 5, 7 расположены на границе двух шестиугольников и соединяют два пятиугольника. Длина этих связей близка к  $0,137$  нм. Связи 1, 2 находятся на границе двух шестиугольников и соединяют два шестиугольника. Длина этих связей равна примерно  $0,14$  нм и по своей природе соответствует связи между ближайшими атомами углерода в графите (длина равна  $0,142$  нм). Таким образом, хотя в молекуле  $C_{70}$  имеется восемь различных связей, характеризующихся определенной симметрией в молекуле, в первом приближении эти связи можно свести к трем группам в соответствии с типом фигур, которые они разделяют или соединяют. В этом приближении мы имеем три длины связей в молекуле  $C_{70}$ . Связь типа 1, не искаженная близостью пятиугольников, аналогична С–С-связи в слое графита. Длина этой связи ( $0,141 + 0,003(-0,001)$  нм) практически совпадает с соответствующим значением для графита ( $0,142$  нм). Связь типа 2, соединяющая вершины пятиугольника и шестиугольника в экваториальной области  $C_{70}$ , имеет длину  $0,139 \pm 0,001$  нм, промежуточную между длинами связей, соединяющих вершины двух шестиугольников и двух пятиугольников соответственно.

Полная высота молекулы  $C_{70}$ , определяемая как расстояние между пятиугольными гранями, расположенными в двух взаимно противоположных полярных областях, составляет для покоящейся молекулы  $0,780 \pm 0,001$  нм. Диаметр экваториальной окружности, проходящей через центры атомов углерода, составляет  $0,694 \pm 0,005$  нм. Сравняя это значение с диаметром

окружности ( $0,699 \pm 0,005$  нм), проходящей через центры атомов, которые соединены связями типа 3, т.е. отстоящей на один слой от экваториальной плоскости, авторы [81] делают вывод о том, что структура молекулы  $C_{70}$  характеризуется перетяжкой в экваториальной плоскости, хотя в рамках точности используемых данных этот вывод не представляется надежным.

Молекула  $C_{70}$  обладает более низкой симметрией, чем молекула  $C_{60}$ . Если считать, что ее атомы находятся на поверхности эллипсоида вращения, причем полярные шапки образуют пятиугольники, перпендикулярные плоскости симметрии, то молекула  $C_{70}$  характеризуется одной осью симметрии пятого порядка, совпадающей с большой осью эллипсоида. К этой оси симметрии следует добавить зеркальную плоскость, которая перпендикулярна этой оси и проходит через центр фигуры, а также вытекающую из этих симметрий соответствующую симметрию инверсии.

Еще более низкой симметрией по сравнению с молекулой  $C_{70}$  характеризуется молекула фуллерена  $C_{76}$  (рис. 5). ЯМР-спектр этой молекулы включает 19 различных линий примерно равной интенсивности [82]. Это указывает на то, что атомы углерода в молекуле  $C_{76}$  могут занимать 19 различных положений, причем каждая из 19 таких групп состоит из четырех атомов. Поверхность молекулы  $C_{76}$  выложена 12 пятиугольниками и 28 шестиугольниками. Такая молекула может быть получена, если две "полярные шапки"  $C_{60}$ , представляющие собой пятиугольники, окруженные шестиугольниками, окружить попеременно пятиугольниками и шестиугольниками, после чего соединить друг с другом, изолируя пятиугольники от контакта друг с другом с помощью шестиугольников. Замкнутая структура получается в результате добавления еще пары пятиугольников и пары шестиугольников. На рис. 5 показана структура молекулы  $C_{76}$ , ориентированной перпендикулярно каждой из трех осей симметрии молекулы [82]. Размеры молекулы  $C_{76}$  вдоль направлений ее осей симметрии составляют 0,879, 0,764 и 0,668 нм соответственно.

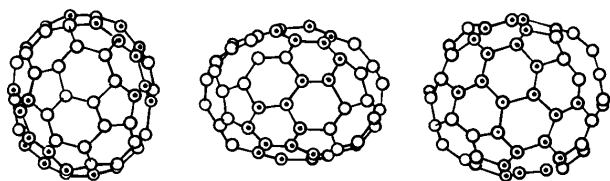


Рис. 5. Структура молекулы  $C_{76}$ , ориентированной перпендикулярно каждой из трех ее осей симметрии. Разные кружки соответствуют различным положениям атомов в структуре [82]

Дополнительная информация о структурах углерода может быть получена из анализа подвижности заряженных кластеров углерода  $C_n^+$ , измеренной для разных размеров кластеров [83–86]. Как видно из данных, представленных на рис. 6, наблюдается несколько семейств таких зависимостей, так что одному и тому же размеру кластера  $n$  может соответствовать несколько значений подвижности. Это свидетельствует о существовании нескольких различных изомерных форм кластеров  $C_n$ , которым соответствуют и разные подвижности для

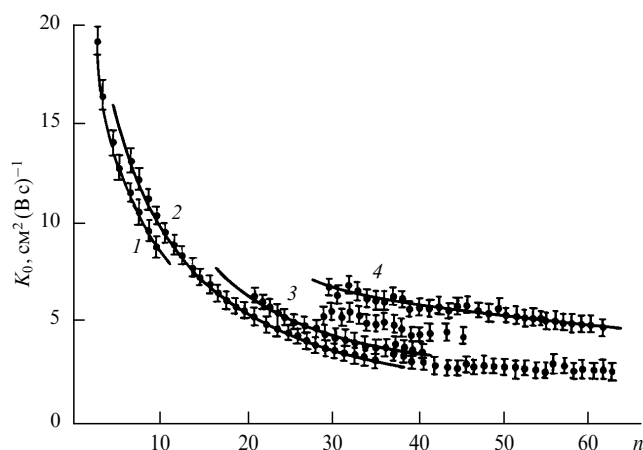


Рис. 6. Зависимость подвижности кластеров  $C_n^+$  в Ne от их размера  $n$  [83–86]. Значения подвижности приведены к нормальным условиям

одинаковых  $n$ . Это позволяет выделить разные семейства структур кластерных ионов углерода, разделяемые по их подвижностям. Монотонный характер каждой из этих зависимостей указывает на плавное изменение размера кластера данной формы по мере увеличения числа атомов в нем. Так, темные точки, объединенные кривой 1, соответствуют линейной структуре кластера  $C_n^+$ . Такая структура реализуется при  $3 \leq n \leq 10$ . Кривая 2, как следует из результатов анализа [83], соответствует кластерам, имеющим плоскую замкнутую структуру, которая реализуется при  $6 \leq n \leq 36$ . Естественно, что подвижность изомера  $C_n^+$ , имеющего замкнутую циклическую структуру, превышает подвижность кластера с линейной структурой и с тем же числом атомов. Кривая 3, включающая кластеры с  $21 \leq n \leq 61$ , весьма близка к кривой 2. Она приписывается авторами [83] плоской замкнутой структуре кластера, содержащей два замкнутых циклических образования. Кривая 4, объединяющая кластеры с  $30 \leq n \leq 61$ , приписывается фуллеренам и кластерам с объемной замкнутой структурой. Это следует из величины их подвижности, которая заметно превышает подвижность кластеров с тем же числом атомов и плоской структурой. Тем самым кластеры кривой 4 должны быть наиболее компактными. Кроме того, на рис. 6 приведена подвижность кластера  $C_{60}^+$ , которая более или менее ложится на кривую 4. Отметим, что указанные закономерности относятся также к отрицательным ионам углерода.

### 2.3. Структура металлокарбонов

Фуллерены составляют целый класс молекул углерода, атомы которых находятся на замкнутой поверхности. Атомы углерода в таких молекулах-кластерах составляют шестиугольники и пятиугольники, причем согласно теореме Эйлера для получения замкнутой поверхности каждая из этих фигур должна содержать двенадцать пятиугольников, в то время как число шестиугольников может быть различным. Учитывая, что каждый поверхностный атом имеет три ближайших соседа, получаем связь между числом атомов в молекуле фуллерена  $n$  и числом поверхностных шестиугольников  $m$ :

$$n = 20 + 2m.$$

Отсюда, в частности, следует, что молекулы фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$  содержат соответственно 20, 25, 28 и 32 поверхностных шестиугольников. Простейшая из рассматриваемых структур, в которой шестиугольники отсутствуют, содержит 20 атомов углерода. Поверхность этой молекулы  $C_{20}$  содержит 12 пятиугольников, все вершины которых расположены на сфере.

Простой способ построения этой структуры состоит в следующем. Поместим 20 атомов в вершины четырех пятиугольников, плоскости которых параллельны, а вершины находятся на поверхности сферы. Стороны верхнего и нижнего пятиугольников равны  $a$  — расстоянию между ближайшими соседями фигуры; стороны двух других пятиугольников составляют  $2a \sin(\pi/5) = 1,661a$ . Поскольку все вершины пятиугольников лежат на сфере, это означает, что расстояние от центра до плоскостей больших пятиугольников равно  $0,263a$ , а расстояние до плоскостей малых пятиугольников равно  $1,174a$ . Соответственно радиусы окружностей — сечений сферы, в которые вписаны пятиугольники, — составляют  $0,851a$  и  $1,376a$ . Радиус сферы, на которой лежат вершины пятиугольников, составляет  $1,401a$ .

Как было отмечено, если соединить ближайшие вершины пятиугольников, лежащих на поверхности сферы, получим поверхность фигуры, состоящую из двадцати правильных пятиугольников. Полученная фигура, как и икосаэдр, характеризуется шестью осями симметрии пятого порядка, которые проходят через центр фигуры и центры поверхностных пятиугольников, а также десятью осями симметрии третьего порядка, проходящими через центр и вершины фигуры. При повороте вокруг этих осей на угол  $2\pi/3$  ребра, выходящие из вершины фигуры, которая расположена на оси, переходят друг в друга. Как видно, рассматриваемая фигура обладает высокой симметрией.

В силу высокой симметрии рассматриваемая молекула  $C_{20}$  должна обладать большей энергией связи и быть более стабильной по сравнению с молекулами и структурами, число атомов в которых немного отличается от двадцати. Однако возможность сборки такой молекулы представляется проблематичной. Действительно, в случае сборки молекулы  $C_{60}$  из графита заранее имелись отдельные элементы этой молекулы. Они могли быть получены разбиением плоскости графита на отдельные фрагменты, состоящие из шестиугольников, которые далее могли быть соединены в эти молекулы. Поскольку молекула  $C_{20}$  не включает в себя шестиугольники, ее сборка должна вестись из отдельных атомов, что и делает реальное получение молекул  $C_{20}$  проблематичным.

Хотя описанная выше структура фуллерена  $C_{20}$  на практике не реализована, Кастреманом с сотрудниками в Пенсильванском университете [29, 87, 88] были синтезированы сходные с ней структуры типа  $M_8C_{12}$ , где  $M$  — атом металла. Эти молекулы являются аналогами простейших фуллеренов. Общая схема эксперимента [87–90] состояла в создании ионизованного пучка паров металлов путем облучения поверхности металла сфокусированным лазерным излучением. Сформированный таким образом пучок металлической плазмы смешивался с потоком гелия, содержащего углеводороды, такие как метан, этилен, ацетилен, пропилен и бензол. В каждом случае в масс-спектре продуктов процесса обнаруживался резкий пик, отвечающий соединению  $M_8C_{12}$ , при-

чем в качестве металла использовались такие переходные металлы как Ti, V, Hf, Zr. Полученные соединения были отнесены к классу металлокарбонатов или сокращенно меткаров. Молекулы металлокарбонатов являются более стабильными молекулами по сравнению с другими соединениями углерода с металлом [91–94]. Наряду с нейтральными меткарами, в смеси ионизованных газов также эффективно образуются стабильные отрицательные и положительные ионы этих молекул, которые фиксируются масс-спектрометром.

Атомы в молекулах металлокарбонатов образуют сильные связи. Например, энергия связи, приходящаяся на один атом молекулы  $Ti_8C_{12}$ , составляет 6,1 эВ [91, 92]. Для сравнения, эта величина в молекуле фуллерена  $C_{60}$  равна 7,4–7,6 эВ [93, 94]. Структура простейшего фуллерена  $C_{20}$  — додекаэдр — является фигурой, у которой все атомы расположены на сфере, а ее поверхность, полученная соединением ближайших атомов, состоит из двенадцати правильных пятиугольников. Для анализа структуры молекул металлокарбонатов (рис. 7) следует выделить симметрию додекаэдра, которая сохраняется в этих соединениях. Выделим восемь из двадцати атомов додекаэдра так, чтобы ни одна пара этих атомов не образовывала связей, т.е. ни одна из пар не соединялась стороной пятиугольника, лежащего на поверхности фигуры. Тогда эти атомы образуют куб, причем к нему относятся по два несоседних атома пятиугольников поверхности додекаэдра. Назовем эти атомы атомами металла, а оставшиеся — атомами углерода. Тогда атомы углерода в рассматриваемой структуре находятся в виде молекул  $C_2$ , которые расположены над соответствующими плоскостями куба так, что их оси параллельны плоскостям куба, а проекции делят эти плоскости пополам. Такая структура молекулы сохраняется при последующем ее преобразовании, которое заключается как в изменении длины ребра куба, так и в изменении длины связи в молекуле углерода. Одновременно возможно и подобное преобразование размеров молекулы. Отметим, что в то время как в молекуле фуллерена  $C_{20}$  каждый атом углерода имеет трех ближайших соседей, в молекулах металлокарбона каждый атом металла в качестве соседей имеет три атома углерода, каждый атом углерода — два атома металла и один атом углерода. Кроме того, все атомы углерода, как и все атомы металла, занимают одинаковые позиции

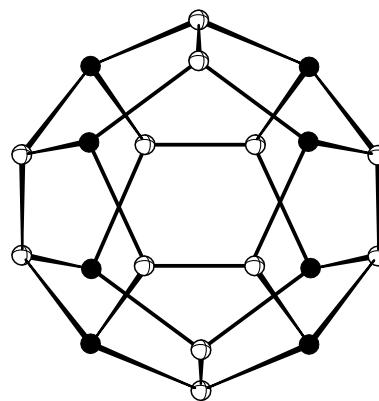


Рис. 7. Структура молекулы  $Ti_8C_{12}$  [91]. Титан отмечен темными кружками, углерод — светлыми



в молекуле. Это свидетельствует о высокой симметрии молекул металлокарбонов.

Рассматриваемый способ построения молекулы металлокарбона позволяет зафиксировать ее симметрию, которая является и дополнительной симметрией для молекулы  $C_{20}$ . Именно, представим молекулу в виде большого куба, в вершинах которого находятся атомы, не являющиеся ближайшими соседями. Далее над каждым из поверхностных квадратов куба поместим по молекуле  $C_2$ , центр которой расположен над центром квадрата, а ось параллельна сторонам квадрата. Оси молекул, находящихся над соседними гранями куба, взаимно перпендикулярны. Тем самым поверхности металлокарбонов характеризуются тремя зеркальными плоскостями симметрии, которые проходят через центр фигуры и параллельны поверхностным квадратам куба. Зеркальное отражение фигуры относительно этих плоскостей (и соответствующие инверсии относительно центра) сохраняет фигуру. Эта симметрия является дополнительной для молекулы фуллера  $C_{20}$  и сохраняется при преобразованиях, приводящих к переходу от этой молекулы к молекулам металлокарбонов. Эта симметрия объясняет стабильность молекул металлокарбонов.

Обозначим длину связи между двумя атомами углерода через  $a$ , длину связи металл–углерод через  $b$ , а расстояние между двумя атомами металла, т.е. длину стороны куба, через  $c$ . На основе данной структуры молекулы металлокарбона можно получить следующее соотношение между этими параметрами:

$$b^2 \geq \frac{1}{4}(c-a)^2 + \frac{1}{4}c^2; \quad (6)$$

причем равенство отвечает случаю, когда молекулы углерода расположены на плоскостях куба. Расчеты [91] показывают, что расстояние между атомами металла в молекуле металлокарбона  $Ti_8C_{12}$  примерно вдвое превышает длину связи между двумя атомами углерода, а длина связи металл–углерод примерно на 30 % превышает длину углеродной связи. Такая структура может быть получена из додекаэдра уменьшением на 20 % длины связей между соседними атомами углерода. Полученная таким образом структура молекулы  $Ti_8C_{12}$  представлена на рис. 7 [91]. Аналогичную структуру имеют также и другие молекулы металлокарбонов.

Таким образом, металлокарбоны представляют собой новый класс химических соединений, структура которых аналогична структуре фуллеренов. Эти соединения образуются достаточно эффективно в ионизированной смеси и поэтому представляют интерес как в научном, так и в прикладном плане.

### 3. Получение фуллеренов

#### 3.1. Генерация молекул $C_{60}$

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита в соответствии с ранее рассмотренной схемой сборки молекулы фуллера. При оптимальных условиях генерации молекул фуллеренов нагревание графита должно быть умеренным, в результате чего продукты его распада будут состоять из фрагментов, являющихся элементами структуры молекул фуллера. При этом разрушаются связи

между отдельными слоями графита, но не происходит разложения испаряемого углерода на отдельные атомы. При этих условиях испаряемый графит состоит из фрагментов, включающих шестиугольные конфигурации атомов углерода. Из этих фрагментов и происходит сборка молекулы  $C_{60}$  и других фуллеренов.

Для разложения графита при получении фуллеренов используется как электрический нагрев графитового электрода [54], так и лазерное облучение поверхности графита [52]. Эти процессы проводятся в буферном газе, в качестве которого обычно используется гелий. Основная роль гелия, по-видимому, связана с охлаждением фрагментов, которые имеют высокую степень колебательного возбуждения, что препятствует их объединению в стабильные структуры. Кроме того, атомы гелия уносят энергию, выделяющуюся при объединении фрагментов. Преимущество гелия перед другими типами буферного газа связано с характерной для этого атома высокой эффективностью тушения колебательно возбужденных молекул. Ясно, что существует оптимальное давление буферного газа, ибо при высоких давлениях затруднена агрегация фрагментов углерода. Опыт показывает, что оптимальное давление гелия находится в диапазоне 50–100 тор.

Наиболее удобный и широко распространенный метод экстракции фуллеренов из продуктов термического разложения графита (фуллереносодержащей сажи), а также последующей сепарации и очистки фуллеренов основан на использовании растворителей и сорбентов. Этот метод, впервые реализованный в работах [6, 54–56], включает в себя несколько стадий. На первой стадии фуллереносодержащая сажа обрабатывается с помощью неполярного растворителя, в качестве которого используется бензол, толуол и другие вещества. При этом фуллерены, обладающие значительной растворимостью в указанных растворителях, отделяются от нерастворимой фракции, содержание которой в фуллереносодержащей фазе составляет обычно 70–80 %. Типичное значение растворимости фуллеренов в растворах, используемых для их синтеза, составляет несколько десятых долей мольного процента. Количественные данные о растворимости фуллеренов в различных растворителях приводятся в табл. 4.

Выпаривание полученного таким образом раствора фуллеренов приводит к образованию черного поликристаллического порошка, представляющего собой смесь фуллеренов различного сорта. Типичный масс-спектр подобного продукта [6] показывает, что экстракт фуллеренов на 80–90 % состоит из  $C_{60}$  и на 10–15 % — из  $C_{70}$ . Кроме того, имеется небольшое количество (на уровне долей процента) высших фуллеренов, выделение которых из экстракта представляет довольно сложную техническую задачу.

Сепарация фуллеренов, входящих в состав экстракта, основана на идеях жидкостной хроматографии. Экстракт фуллеренов, растворенный в одном из растворителей, пропускается через сорбент, в качестве которого может быть использован алюминий, активированный уголь либо другой материал с высокими сорбционными характеристиками. Фуллерены сорбируются этим материалом, а затем экстрагируются из него с помощью чистого растворителя. Эффективность экстракции определяется сочетанием сорбент–фуллерен–растворитель и обычно при использовании определенного сорбента и

растворителя заметно зависит от типа фуллера [95]. Поэтому растворитель, пропущенный через сорбент с сорбированными в нем фуллеренами, экстрагирует из сорбента поочередно фуллерены различного сорта, которые тем самым легко могут быть отделены друг от друга.

Дальнейшее развитие описанной технологии получения, сепарации и очистки фуллеренов, основанной на электродуговом синтезе фуллереносодержащей сажи и ее последующем разделении с помощью сорбентов и растворителей [6, 54–56], привело к созданию установок, позволяющих синтезировать  $C_{60}$  в количестве порядка одного грамма в час [7, 96]. В качестве примера рассмотрим схему установки [7] для производства фуллеренов. Камера представляет собой охлаждаемый водой кожух в форме цилиндра, внутри которого находится пара графитовых электродов. Один из них является плоским диском, а другой заточенным стержнем, который прижимается к диску с помощью мягкой пружины. Дуговой разряд зажигается между этими двумя электродами и вызывает распыление стержня. Натяжение пружины регулируется таким образом, чтобы основная часть подводимой мощности выделялась в дуге, а не в стержне. Камера заполняется гелием при давлении порядка 100 тор. Параметры разряда следующие: сила переменного тока 100–200 А, напряжение на электродах 10–20 В. Разряд обеспечивает скорость испарения графитового стержня порядка  $10 \text{ г ч}^{-1}$ . После нескольких часов горения дуги поверхность охлаждаемого водой медного кожуха покрывается углеродной сажей, которая аккуратно соскабливается с поверхности и в течение примерно трех часов подвергается воздействию кипящего толуола. Образованная при этом темно-бурая жидкость выпаривается во вращающемся испарителе, в результате чего получается черная пудра, вес которой составляет около 10 % веса исходной углеродной сажи. Как показывает спектральный анализ, эта пудра практически полностью состоит из фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в отношении примерно 10 : 1. Таким образом, описанная технология позволяет получать фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в граммовых количествах.

Изменение параметров процесса и конструкции установки ведет к изменению эффективности процесса и состава продукта. Так, некоторая модернизация описанной технологии [97] позволила получить угольный конденсат, выделение которого из раствора в толуоле привело к образованию практически чистого  $C_{60}$ , без заметных примесей других фуллеренов. В этом случае в качестве электродов были использованы два остро заточенных графитовых стержня, обращенных друг к другу остриями, а также более низкие энергетические клады (напряжение 5–8 В, ток 100–180 А) и более высокое давление гелия (180 тор). Производительность описанной установки составляет около  $50 \text{ мг ч}^{-1}$  чистого  $C_{60}$ . Высокое качество продукта подтверждается как масс-спектрометрическими измерениями, так и диагностикой, использующей метод ядерного магнитного резонанса.

### 3.2. Получение высших фуллеренов

Если для получения чистого  $C_{60}$  можно ограничиться использованием электродугового разрядника, то получение высших фуллеренов требует последующей достаточно сложной процедуры экстракции, основанной на идеях жидкостной хроматографии [98]. Этот способ позволяет не только отделить  $C_{60}$  от  $C_{70}$  [98], но и

накопить более редко встречающиеся фуллерены  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$  и  $C_{94}$ . Эти процессы идут параллельно получению фуллера  $C_{60}$ , отделение которого позволяет обогатить смесь высшими фуллеренами. Так, например, в работе [99] из угольного конденсата, полученного путем термического испарения графитового электрода под действием электрической дуги, чистый фуллерен  $C_{60}$  выделялся при обработке смесью гексана с толуолом в отношении 95 : 5. Это приводило к вымыванию и последующему выделению чистого  $C_{60}$ . Увеличение содержания толуола в растворе до 50 % позволяло выделить чистый  $C_{70}$ , а дальнейшее постепенное его увеличение выделяло четыре желтоватые фракции. Повторное хроматографирование этих фракций на алюминиевой поверхности дало возможность получить достаточно чистые фуллерены  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$  и  $C_{94}$ . Обработка первой из указанных фракций, адсорбированной на алюминиевой поверхности, смесью гексана с толуолом в отношении 95 : 5 привела к полному растворению молекул  $C_{70}$  в смеси. Оставшийся желтоватый конденсат практически полностью состоял из молекул  $C_{76}$ , что подтверждали данные жидкостного хроматографического анализа.

Таким образом, жидкостная хроматография высокого давления является надежным методом получения высших фуллеренов. Отметим, что весовая доля высших фуллеренов  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$  и  $C_{94}$  в исходном углеродном конденсате, который используется для получения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , не превышает 3–4 %. Данный метод позволяет вымыть из этого конденсата фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и получить таким способом экстракт, содержащий высшие фуллерены определенного состава в миллиграммовых количествах. Последующая модернизация хроматографической методики разделения фуллеренов, основанная на перегонке раствора фуллереносодержащей сажи в условиях кипения растворителя [100, 101], позволяет примерно на порядок сократить расход растворителя и повысить степень очистки фуллеренов.

Несмотря на очевидные успехи хроматографической технологии сепарации и очистки фуллеренов, следует отметить, что проблема получения высших фуллеренов в макроскопических количествах, достаточных для полного и всестороннего исследования их свойств в конденсированном состоянии, пока далека от своего решения. Производительность лучших хроматографических установок не превышает нескольких миллиграммов в час, что явно недостаточно для обеспечения потребностей исследований. Стоимость высших фуллеренов ( $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ) на мировом рынке составляет тысячи долларов за грамм, что делает их труднодоступными для научных лабораторий. В связи с этим идет интенсивный поиск новых, более дешевых методов получения высших фуллеренов. Так, обнадеживающими выглядят результаты недавно опубликованной работы [102], где предпринята попытка соединения электродуговой и жидкостной стадий получения высших фуллеренов. В этой работе раствор фуллеренов в толуоле или бензоле получался в результате пропуска разряда постоянного тока в дуге с графитовыми электродами, погруженными в соответствующий растворитель. При этом, как показал последующий масс-спектрометрический анализ, раствор заполнялся кластерами  $C_n$  с числом атомов, изменяющимся в пределах от 4 до 76. Значительный интерес представляет тот факт, что, в отличие от масс-спектра электротермического разложения графита в атмосфере

гелия, в указанном масс-спектре фуллерен  $C_{60}$  отнюдь не преобладает. Навысшей концентрацией характеризуются кластеры  $C_{50}$ , количество которых в 3–8 раз превышает количество фуллеренов  $C_{60}$ . В то же время концентрация высших фуллеренов с  $n > 60$  того же порядка, что и концентрация  $C_{60}$ . Это указывает на потенциальную возможность снижения стоимости и трудоемкости производства высших фуллеренов до соответствующего уровня, характеризующего  $C_{60}$ .

Графит является оптимальным материалом для получения фуллеренов благодаря тому, что его структура имеет много общего со структурой фуллеренов. Тем не менее фуллерены могут быть получены и из других углеродных материалов. Примером тому является использование в качестве источника  $C_{60}$  жидкокристаллической мезофазы [103], полученной при пиролизе ряда углеродсодержащих соединений при температурах 370–500 °C [104]. Использованная в работе [103] жидкокристаллическая мезофаза представляла собой смолистое вещество — продукт непрерывной гидрогенизации бурого угля при давлении водорода  $\sim 100$  атм в течение 2,5 часов. После удаления летучих фрагментов при температуре 400 °C в камере с пониженным давлением формировалась мезофаза с ароматичностью 0,82, состоящая из 92,7 % углерода, 4,8 % водорода, 1 % азота и 1,5 % кислорода. Лазерное облучение поверхности мезофазы приводило к образованию легкой фракции с большим содержанием  $C_{60}$ . По-видимому, использование пиролиза углей и углеродсодержащих соединений является одним из перспективных направлений для производства фуллеренов.

Еще одним поучительным примером нетрадиционного подхода к проблеме получения фуллеренов может служить опубликованная недавно работа Р. Тейлора и др. [105]. В этой работе продемонстрирована возможность эффективного синтеза  $C_{60}$  в результате пиролиза нафталина. Пиролиз нафталина осуществлялся в кремниевой трубке, нагретой с помощью пропановой горелки до  $T \approx 1300$  К. Масс-спектрометрический анализ продуктов пиролиза указывает на значительное содержание (порядка процента) фуллерена  $C_{60}$ . Кроме того, исследование масс-спектра продуктов пиролиза позволяет восстановить механизм синтеза  $C_{60}$  и других фуллеренов. Молекула нафталина, формула которой  $C_{10}H_8$ , составлена из двух ароматических колец углерода и, как показано в ранних работах [68, 69], может служить готовым элементом для синтеза молекулы  $C_{60}$ . Способы синтеза молекулы  $C_{60}$  из двойных ароматических колец  $C_{10}$  представлены на рис. 3 данной статьи. Как следует из анализа масс-спектра продуктов пиролиза нафталина [105], среди продуктов присутствуют все промежуточные стадии сборки  $C_{60}$  из  $C_{10}$ , приведенные на рис. 3. Это дает прямое экспериментальное доказательство механизма синтеза  $C_{60}$  из элементов  $C_{10}$ , предложенного в [68, 69]. Более детальные обзоры последних достижений в области технологии производства фуллеренов содержатся в публикациях [106, 107].

### 3.3. Методы очистки и детектирования фуллеренов

Спектральный анализ составляет основу достоверной информации о характере процесса образования фуллеренов и детектирования продукта. Он является и способом отождествления фуллеренов. Например, бедный спектр инфракрасного поглощения молекул  $C_{60}$  является пря-

мым указанием на высокую симметрию этой молекулы и, в конечном счете, служит неопровержимым доказательством ее структуры [6, 54, 108]. В ИК-спектре поглощения молекул  $C_{60}$  выделяются четыре сильные линии поглощения с центрами при энергиях 1429, 1183, 577 и 528  $cm^{-1}$  и ширинами, изменяющимися в диапазоне 3–10  $cm^{-1}$ . Если молекулы фуллерена присутствуют в атмосфере в небольшом количестве, их наличие фиксируется этими полосами поглощения. Именно этот факт сыграл определяющую роль в создании современной технологии производства фуллеренов, ибо авторы наблюдали двухгорбую структуру в спектре поглощения пыли и стремились усилить ее. Если фуллерен  $C_{60}$  состоит из изотопа  $^{13}C$ , линии поглощения смещаются в красную область. Указанные энергии переходов в спектре ИК-поглощения фуллерена  $C_{60}$  примерно совпадают с результатами расчетов [23, 109–113], выполненных в предположении, что структура  $C_{60}$  представляет собой усеченный икосаэдр.

Благодаря высокой симметрии молекула  $C_{60}$  имеет бедный спектр поглощения, но богатый спектр комбинационного рассеяния. Детальное исследование комбинационного спектра молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  выполнено в работе [51], где спектральное разрешение составляло 9  $cm^{-1}$ . Типичные спектры комбинационного рассеяния угольной пыли, нанесенной на вольфрамовую фольгу, получены в работе [51]. Линии с частотами 1568, 1232, 1185, 1062 и 260  $cm^{-1}$  относятся к молекуле  $C_{70}$ , тогда как линии с частотами 1469, 497 и 172  $cm^{-1}$  приписываются молекуле  $C_{60}$ . Это устанавливается путем изменения содержания фуллерена  $C_{70}$  в исследуемом образце.

Таким образом, спектр комбинационного рассеяния является удобным методом для анализа фуллеренов. В табл. 2 представлены частоты, относительные интенсивности и идентификация линий комбинационного рассеяния сажи. Для наиболее сильных линий указана степень деполаризации  $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$  рассеянного излучения. Здесь  $I_{\perp}$ ,  $I_{\parallel}$  — интенсивности рассеянного излучения с поляризацией, перпендикулярной и параллельной поляризации

**Таблица 2.** Комбинационные частоты, относительные интенсивности и коэффициенты деполаризации линий комбинационного рассеяния фуллеренсодержащей угольной сажи [51]. Значения  $I_{\perp}$  и  $I_{\parallel}$  соответствуют различным условиям получения сажи

$\nu$ , $cm^{-1}$	$I_{\perp}$	$I_{\parallel}$	$\rho (\pm 0,02)$	Идентификация
260	7	34		$C_{70}$
273	17	17		$C_{60}, H_g$
413		9		
435	5	6		
457		9		
497	27	27	0,16	$C_{60}, A_g$
571	2	9		
705		13		
711	4			
739		13		
773	6	13		
1062	2	14	0,23	$C_{70}$
1185	4	34	0,19	$C_{70}$
1232	4	36	0,19	$C_{70}$
1336		11		
1370		11		
1430	13			
1448		32		
1469	100	100	0,11	$C_{60}, A_g$
1513	3	15		
1568	15	88	0,24	$C_{70}$

падающего излучения. Высокая степень поляризации рассеянного излучения двух наиболее сильных линий  $C_{60}$  (497 и  $1469\text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует о том, что указанные линии относятся к полностью симметричным типам колебаний данной молекулы.

Отдельно остановимся на линии с частотой  $\nu = 273\text{ см}^{-1}$  согласно эксперименту [51]. Эта линия была предметом многих расчетов, выполненных до указанного эксперимента. Согласно расчетам этот переход в рамках модели усеченного икосаэдра для молекулы  $C_{60}$  соответствует преобразованию сферы в эллипсоид вращения ("тыквенная" мода  $P_n$ ) и характеризуется частотой  $273 \pm 10\text{ см}^{-1}$  [17–19, 30, 31]; причем указанный разброс представляет собой результат статистического усреднения данных различных авторов. Это свидетельствует о достоинствах модели усеченного икосаэдра для молекулы  $C_{60}$ . Переход  $1469\text{ см}^{-1}$  согласно расчетам соответствует растяжке и сжатию пятиугольных граней икосаэдра, а переход  $467\text{ см}^{-1}$  относится к "дышащим" колебаниям. Расчетные значения частот этих переходов плохо согласуются между собой и составляют  $1627\text{--}1830$  и  $510\text{--}660\text{ см}^{-1}$  соответственно.

Исследование спектра неупругого рассеяния медленных нейтронов на молекулах  $C_{60}$  [114–116] дает наиболее полную информацию о колебательных спектрах этой молекулы, поскольку при неупругом рассеянии медленного нейтрона на молекуле возможно эффективное возбуждение всех типов колебаний молекулы, независимо от их симметрии. Согласно анализу [117], из 174 возможных типов колебаний молекулы  $C_{60}$  можно выделить 46 фундаментальных мод, из которых две имеют симметрию  $A_g$ , одна —  $A_u$ , три —  $T_{1g}$ , четыре —  $T_{1u}$ , пять —  $T_{2u}$ , шесть —  $G_g$ , шесть —  $G_u$ , восемь —  $H_g$  и семь —  $H_u$ . Все четыре колебания с симметрией  $T_{1u}$  активны в оптических спектрах поглощения, десять колебаний с симметрией  $H_g$  и  $A_g$  активны в спектрах комбинационного рассеяния, остальные колебания не проявляются в оптических спектрах. В табл. 3 представлены значения частот, соответствующих резонансам в спектрах потери энергии нейтронов, рассеиваемых на молекулах  $C_{60}$  при температуре 20 К [115]. Эти значения [115, 116], идентифицированные в соответствии с симметрией молекулярных колебаний, сравниваются с данными, следующими из измерений методами ИК-поглощения и комбинационного рассеяния. Как видно, наиболее полную информацию о колебательном спектре молекулы содержат данные о неупругом рассеянии нейтронов. Неожидательные пики потери энергии нейтронов связаны, по-видимому, с возбуждением составных тонов и обертонов.

Получение высших фуллеренов в макроскопических количествах [99] позволило проанализировать спектральные характеристики молекул этих фуллеренов, хотя и не столь подробно, как в случае молекулы  $C_{60}$ . Спектры ИК-поглощения этих молекул оказываются более сложными (см., например, [8, 82, 99, 118, 119]). В частности, полосы поглощения молекулы  $C_{76}$  соответствуют длинам волн 230, 286, 328, 350, 378, 405, 455, 528, 564, 574, 642, 709, 768 нм [8, 99]. В спектре поглощения молекулы  $C_{84}$  выделяются полосы 280, 320, 380, 393, 476, 566, 616, 668, 760 и 912 нм. Результаты детального исследования спектров комбинационного рассеяния молекулы  $C_{76}$  приводятся и анализируются в работах [82, 119].

**Таблица 3.** Сравнение частот колебаний молекулы  $C_{60}$ , измеренных методом неупругого рассеяния нейтронов, оптического поглощения и комбинационного рассеяния [115]

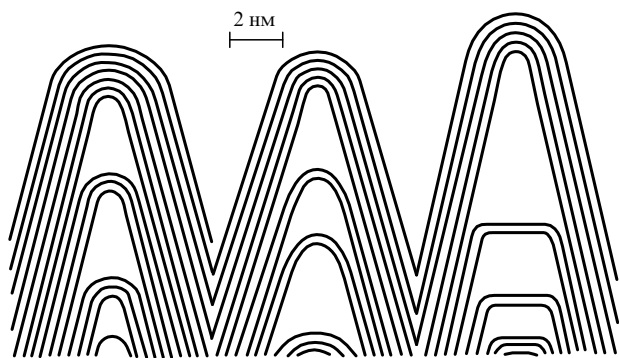
Идентификация	Частота, $\text{см}^{-1}$		
	Нейтронное рассеяние	Оптическое рассеяние	Комбинационное рассеяние
Колебания решетки	96,6	—	—
Колебания решетки	145	—	—
—	234	—	—
$H_g$	266	—	273
$T_{2u}, G_u$	346, 354	—	—
$H_u$	403	—	—
$H_g$	443	—	437
$G_g, A_g$	483	—	496
$T_{1u}$	531	523	—
$T_{1u}$	572	572	—
—	620	—	—
—	669	—	—
$H_g$	708	—	710
—	740	—	—
$H_g$	773	—	774
—	837	—	—
—	877	—	—
—	919	—	—
—	960	—	—
—	1000	—	—
—	1060	—	—
$H_g$	1100	—	1100
—	1120	—	—
$T_{1u}$	1180	1180	—
—	1200	—	—
$H_g$	1260	—	1250
—	1350	—	—
$H_g, T_{1u}$	1420	1430	1430
$A_g$	1480	—	1470
$H_g$	1580	—	1570

## 4. Нанотрубки и эндоэдры

### 4.1. Структура нанотрубок

В процессе образования фуллеренов из графита образуются также различные структуры, составленные, как и в случае графита, из шестичленных колец углерода. Эти структуры являются замкнутыми и полыми внутри. Среди них выделяются наночастицы [4, 120] и нанотрубки [4, 5]. Наночастицы — замкнутые структуры, подобные фуллеренам, но значительно превышающие их по размеру. В отличие от фуллеренов, они могут содержать несколько слоев. Такие многослойные сфероидальные структуры получили особое название — онионы (onions) — луковицы. Нанотрубки — вытянутые структуры, состоящие в основном из шестичленных колец углерода.

На рис. 8 представлена структура нанотрубок, которые образуются на основе дугового разряда с температурой порядка 3000 К в области, где протекают процессы формирования фрагментов рассматриваемых структур. Снимок, полученный с помощью электронного микроскопа, позволяет различать отдельные слои структуры, расстояние между которыми равно, как и в графите, 0,34 нм. На приведенной схеме отражены наиболее распространенные формы нанотрубок. Это протяженные многослойные структуры с закругленными концами. Один конец присоединен к поверхности, а другой



**Рис. 8.** Снимок сечения свободного конца нанотрубок, полученный с помощью электронного микроскопа [5]. Каждая линия соответствует отдельному слою, состоящему из шестиугольников (на прямолинейном участке) или шестиугольников и пятиугольников (на закругленном участке). Расстояние между соседними слоями 0,34 нм

свободен. При некоторых условиях возможно также образование однослойных нанотрубок с диаметром, изменяющимся в диапазоне от 1 до 6 нм [33, 121]. Очевидно, эффективное образование нанотрубок возможно при наличии протяженных фрагментов графита, которые сильно отличаются от фрагментов, представленных на рис. 3 и составляющих исходный материал для формирования фуллеренов. Один из путей создания протяженных фрагментов из графита рассмотрен в работе [123]. При возбуждении графита на его плоскостях могут образовываться  $sp^3$ -дефекты на  $sp^2$ -сетке графита. Возникновение этих дефектов, направленных вдоль линий сетки графита, наблюдалось с помощью атомного микроскопа и сканирующего туннельного микроскопа в работе [123] при сгибе и разрыве плоскостей графита. Возможно, что разрывы плоскостей графита по подобным линиям дефектов приведут к образованию протяженных фрагментов.

Последующее превращение протяженных фрагментов — продуктов термического разрушения графита — в замкнутые структуры — нанотрубки — должно происходить при специальных условиях. Следует иметь в виду, что наряду с протяженными фрагментами графита имеется гораздо большее число малых фрагментов, которые далее объединяются в фуллерены. Их взаимодействие с протяженными фрагментами мешает образованию нанотрубок. Опыт показывает, что оптимальные условия для образования нанотрубок реализуются в дуговом разряде. В нем в силу высоких радиальных градиентов температуры, по-видимому, наиболее удачно реализуется взаимное расположение областей, где протяженные фрагменты графита скручиваются в трубки и закаляются. Из этой грубой схемы видно, что вероятность образования нанотрубок из графита невелика, т.е. относительное содержание нанотрубок в продуктах переработки графита мало. При оптимальных условиях синтеза оно не превышает нескольких процентов.

Особенности строения нанотрубки включают в себя элементы строения графита и фуллерена. Основу нанотрубки составляют отдельные фрагменты графита, представляющие собой некоторый набор шестиугольников. Для соединения шестиугольных фрагментов в объемную замкнутую структуру необходимо присутствие опреде-

ленного числа пятиугольников, которые ответственны за поворот шестиугольной сетки в пространстве и превращают эту сетку из плоской в объемную. Углеродные нанотрубки отражают многообразие форм углерода, образующихся при высокотемпературных неравновесных процессах.

Поскольку нанотрубки образуются при скручивании протяженных фрагментов графита, многие особенности структуры графита должны сохраниться в структуре нанотрубки. В частности, для многослойной нанотрубки расстояние между ее слоями должно быть близко к расстоянию между плоскостями графита, которое составляет 0,3354 нм. Измерения, выполненные в работе [124], дают для среднего расстояния между соседними слоями нанотрубки диаметра 7 нм значение  $0,344 \pm \pm 0,001$  нм. Очевидно, смещение среднего расстояния между слоями нанотрубки зависит от радиуса трубки, числа слоев, а также окружения. Если нанотрубка лежит на подложке, то расстояние между соседними слоями зависит от сорта подложки. Кроме того, из-за взаимодействия с подложкой цилиндрическая форма нанотрубки искажается. То же относится и к взаимодействию двух нанотрубок [125].

Нанотрубка может быть образована в результате скручивания протяженного фрагмента графита в трубку так, что ее протяженные края соединяются. Объединение сторон фрагмента может быть реализовано разными способами. В простейшем случае образующаяся нанотрубка имеет цилиндрическую симметрию, так что линия, проходящая вдоль сторон шестиугольников фрагмента и перпендикулярная линии разрыва, после свертывания фрагмента в трубку может быть вписана в окружность. Однако возможны и другие способы соединения протяженных сторон фрагмента, которые отличаются от указанного выше относительным смещением соединяемых сторон на конечное число шестиугольников. Полученная таким способом нанотрубка характеризуется хиральной симметрией.

Сворачивание протяженного фрагмента графита в нанотрубку создает напряжения в шестиугольных элементах структуры. Это влияет на свойства нанотрубки, которые могут зависеть как от диаметра нанотрубки, так и от ее хиральности. В частности, нанотрубка может обладать полупроводниковой или металлической проводимостью в зависимости от диаметра и хиральности [122, 126–129]. Очевидно, чем меньше диаметр нанотрубки, тем большее напряжение создается при ее образовании. Тем не менее, наблюдаются нанотрубки с диаметром, изменяющимся в широком диапазоне вплоть до диаметра молекулы фуллерена  $C_{60}$  [130].

#### 4.2. Генерация и свойства нанотрубок

Нанотрубка может быть получена из протяженных фрагментов графита, которые далее скручиваются в трубку, как это было описано выше. Для образования протяженных фрагментов необходимы специальные условия нагрева графита. Опыт показывает, что оптимальные условия генерации нанотрубок реализуются в дуговом разряде при использовании электролизного графита в качестве электродов. Дуговой разряд создается в инертном газе при давлении около 1 атм, напряжение между электродами составляет десятки вольт при расстоянии между ними порядка 1 см. Разрядный ток порядка 100 А обеспечивает нагревание газа в

положительном столбе разряда до температуры около 3000 К. Под действием разрядного тока происходит испарение анода. Среди других продуктов термического распыления графита анода имеются и нанотрубки, которые частично прикрепляются к холодным поверхностям установки, частично осаждаются на поверхности вместе с сажей. Описанная общая схема получения нанотрубок используется во всех экспериментах, начиная с работ [4, 5].

В результате описанных выше процессов преимущественно образуются многослойные нанотрубки, причем среди полученного продукта при оптимальных условиях нанотрубки составляют небольшую часть — их выход не превышает нескольких процентов. Остальное приходится на фуллерены, наночастицы и другие частицы сажи. Наибольшую ценность в плане получения нанотрубок представляют последующие процессы, позволяющие обогащать содержание нанотрубок в смеси, "раздевать" их, превращая из многослойных в однослойные, а также вскрывать их концы. Многообещающим является заполнение открытых нанотрубок другим материалом, приводящее к получению принципиально новых объектов. Далее мы вкратце остановимся на этих методах.

Одна из проблем получения нанотрубок относится к формированию их однослойности. Как было обнаружено, этого можно достичь включением в анод переходных металлов. Показано, что однослойные нанотрубки образуются при добавлении в анод небольшой примеси Fe [32], Co [33], Ni [131] и Gd [132]. В другом способе получения однослойных нанотрубок используют их окисление. Этот метод интересен и тем, что позволяет разделить нанотрубки и другие компоненты сажи. Для этой цели на первой стадии используются стандартные методы — те же, что и при разделении фуллеренов, — фильтрация растворов сажи, ее центрифугирование, хроматографическое разделение. Все эти методы дают возможность разделить нанотрубки от фуллеренов, но не позволяют разделить нанотрубки и наночастицы. Окисление сажи-депозита дает возможность в большой степени отделить нанотрубки от наночастиц и, кроме того, снять верхние слои с многослойной трубки и открыть ее концы [36].

Метод окисления использует различие в реакционных способностях нанотрубок и наночастиц. Для наночастиц она выше, и поэтому при значительном разрушении углеродного продукта в результате окисления доля нанотрубок в оставшейся его части увеличивается. Согласно измерениям [36], наночастицы уничтожаются практически полностью при окислении 99 % продукта, а при его 95 %-ном окислении однослойные нанотрубки составляют 10–20 % оставшегося материала. С целью окисления нанотрубок используется либо обработка кислородом при умеренном нагреве [36], либо обработка кипящей азотной кислотой [133], причем в последнем случае происходит удаление пятичленных графитовых колец, приводящее к открытию концов трубок.

Наряду с удалением других компонентов продукта и снятием слоев нанотрубки процесс окисления позволяет открыть нанотрубку. Очевидно, этого можно достичь и другими химическими реакциями, используя разную скорость участия в них углерода, находящегося в разных местах нанотрубки. Например, для этой цели можно использовать реакцию углерода с горячим углекислым

газом [35], в результате которой углерод превращается в газообразную окись углерода, отбирая один атом кислорода у молекулы двуокиси. Оказывается, атомы углерода, находящиеся в пятиугольных звеньях, обладают повышенной химической активностью. Эти атомы углерода вступают в химическую реакцию с двуокисью углерода и переходят в газовую фазу. Поскольку пятиугольные звенья находятся на концах нанотрубки, этот процесс ведет к раскрытию ее концов.

Нанотрубка с открытыми концами как физический объект характеризуется новыми интересными свойствами. Такая нанотрубка может работать как капилляр, всасывая в себя атомы, размеры которых сравнимы с внутренним диаметром нанотрубки. Этот эффект, теоретически предсказанный в работе [134], был обнаружен экспериментально [34]. В этой работе наблюдалось, как расплавленный свинец был втянут в некоторые нанотрубки и заполнял их внутренность. Таким способом создается нанопроволока с оболочкой диаметром менее 1,5 нм. Отметим, что свойства металла внутри трубки из-за малости ее размера отличаются от свойств макроскопического металла, а взаимодействие с углеродом ведет к дополнительному изменению его свойств.

Еще одним впечатляющим примером, характеризующим богатые перспективы использования нанотрубок в материаловедении, может служить опубликованная недавно работа [183], автору которой удалось образовать внутри углеродных нанотрубок сверхпроводящие кристаллы TaC. При получении образцов использовался дуговой разряд постоянного тока  $\sim 30$  А при напряжении около 30 В в атмосфере гелия (давление 100–300 тор) с электродами, представляющими собой прессованную смесь таллиевой пудры с графитовым цементом в весовом отношении 0,6. Межэлектродное расстояние составляло 2–3 мм. С помощью туннельного электронного микроскопа в продуктах термического разложения материала электродов было обнаружено значительное количество кристаллов TaC, капсулированных в нанотрубки. Характерный поперечный размер кристалликов составлял около 7 нм, типичная длина нанотрубок — более 200 нм. Нанотрубки представляли собой многослойные цилиндры с расстоянием между слоями  $3,481 \pm 0,009$  Å, близким к соответствующему значению для графита. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости образцов показали, что капсулированные нанокристаллы, как и макроскопические кристаллы TaC, переходят в сверхпроводящее состояние при  $T = 10$  К. Возможность получения сверхпроводящих кристаллов, капсулированных в нанотрубки, позволяет изолировать их от вредного воздействия внешней среды и, в частности, окисления, открывая тем самым путь к более эффективному развитию соответствующих нанотехнологий.

Таким образом, развитие технологии, связанной с нанотрубками, ведет к созданию новых физических объектов, свойства которых представляют как научный, так и прикладной интерес.

### 4.3. Эндоздралы

Уже в работе [3], где впервые было высказано утверждение, что структура кластеров  $C_{60}$  представляет собой правильный усеченный икосаэдр, обсуждалась возможность внедрения внутрь таких кластеров атомов различного сорта. Вскоре после этой публикации появились и

первые сообщения о наблюдении соединений подобного типа в масс-спектрах продуктов лазерного термического распыления графита, структура которого содержала внедренный порошок лантана. При достаточно высокой интенсивности лазерного облучения ( $1-2 \text{ мДж см}^{-2}$ ) в масс-спектре наблюдались пики, которые авторы приписали соединению  $\text{LaC}_{60}$ , в котором атом лантана заключен внутри клетки фуллера. В дальнейшем соединения такого типа получили название эндоэдральных соединений или комплексов и стали обозначаться символом  $\text{M}@C_{2n}$  [139] в отличие от обычных химических соединений типа  $\text{MC}_{2n}$ , где присоединенный атом М расположен вне клетки фуллера. Долгое время возможность существования эндоэдралов подвергалась в литературе сомнению [136, 137], что объясняется в первую очередь низким содержанием эндоэдралов в фуллеренсодержащей саже и трудностью их экспериментального отождествления. В настоящее время опубликовано значительное число экспериментальных работ, посвященных получению эндоэдральных комплексов и исследованию их свойств. Анализ этих публикаций не оставляет сомнений в существовании таких соединений. Список элементов, атомы которых внедрены в клетку фуллера, непрерывно растет и в настоящее время составляет примерно треть таблицы Менделеева [37]. Детальный обзор современного состояния проблемы эндоэдралов содержится в работе [138]. Ниже дано краткое обсуждение этой проблемы с использованием некоторых материалов цитированного обзора [138].

Наиболее эффективная технология получения эндоэдральных комплексов основана на тех же подходах, что и описанная выше технология получения фуллеренов. Сажа, содержащая, наряду с фуллеренами, также и эндоэдральные комплексы, может быть получена в результате термического распыления графита, к которому подмешан металлический порошок или порошок окиси металла, внедряемого или интеркалируемого в фуллерен [139, 140]. При этом в оптимальных условиях выход эндоэдралов не превышает нескольких процентов от выхода фуллеренов. Дальнейшее повышение эффективности синтеза эндоэдралов и расширение списка получаемых при этом соединений достигались в результате использования графитовых электродов в виде полых цилиндрических трубок, заполненных смесью металлического порошка (или окиси металла) с графитовой пылью [141–143], плазменного факела с электродами, изготовленными из смеси активированного угля с окислом металла [144], дуги с графитовыми электродами, горящей в атмосфере  $\text{He} + \text{Fe}(\text{CO})_5$  [145, 146]. Хорошие результаты в смысле выхода эндоэдралов достигаются также при использовании в качестве исходного материала карбидов металлов [147]. При использовании фуллеренсодержащей сажи с примесью эндоэдралов обнаружено, что, хотя относительная доля эндоэдралов в саже возрастает с ростом относительного содержания металла в исходном материале, эта доля никогда не поднимается выше нескольких процентов. Рост доли эндоэдралов в продуктах термического разложения графита обычно сопровождается падением общего выхода фуллеренов в саже [148].

В условиях, благоприятных для образования эндоэдралов, обычно наблюдается достаточно широкий набор молекул такого типа. Среди продуктов термиче-

ского разложения графита с примесью скандия [30] наблюдаются эндоэдралы, отличающиеся друг от друга не только размером фуллереновой оболочки, но и количеством заключенных в ней атомов скандия. При этом в масс-спектре преобладают эндоэдралы  $\text{Sc}_2@C_{82,84,86}$ , содержащие по два атома скандия. Среди эндоэдралов, содержащих по одному и три атома скандия, преобладают такие, как  $\text{Sc}@C_{82}$  и  $\text{Sc}_3@C_{82}$ .

Общий список различных типов эндоэдралов, обнаруженных в масс-спектрах фуллеренсодержащей сажи, весьма велик и непрерывно пополняется новыми молекулами. Так, наряду с молекулами, упомянутыми выше, в этот список входит целая группа молекул типа  $\text{Y}@C_{2n}$ ,  $30 < n < 50$ ,  $\text{Y}_2@C_{82}$  [149],  $\text{U}@C_{28}$ ,  $\text{U}@C_{60}$  [150],  $\text{Ne}@C_{2n}$  и  $\text{Ne}@C_{60}$  [151],  $\text{CO}@C_{60}$  [152],  $\text{CN}@C_{60}$  [153],  $\text{Ca}@C_{60}$ ,  $\text{Sr}@C_{60}$ ,  $\text{Sm}@C_{60}$ ,  $\text{Eu}@C_{60}$  и  $\text{Yb}@C_{60}$  [154],  $\text{Gd}@C_{82}$  и  $\text{Gd}_2@C_{82}$  [155],  $\text{Pr}@C_{82}$  и  $\text{Lu}@C_{82}$  [156] и др. При этом следует иметь в виду, что присутствие того или иного типа эндоэдрального комплекса в масс-спектре фуллеренсодержащей сажи еще не означает, что такой комплекс может существовать в стабильной форме и может быть выделен в чистом виде. Так, например, эндоэдральные комплексы, образуемые фуллереном  $C_{60}$  с атомами Ca, Sr, Sm, Eu и Yb хорошо видны на соответствующих масс-спектрах, однако попытка выделить эти соединения методом сублимации и последующей термодесорбции приводила к их распаду [154]. Можно полагать, что стабильность эндоэдральных комплексов растет с ростом размера соответствующей фуллереновой оболочки.

Для разделения и очистки эндоэдралов используют те же подходы, которые применяют для разделения и очистки фуллеренов. Эти подходы, основанные на различной сорбционной активности различных эндоэдралов в растворах по отношению к определенным сорбентам, представляют собой разновидности жидкостной хроматографии. Для реализации таких подходов необходимо прежде всего, чтобы эндоэдрал, подлежащий выделению, обладал достаточной растворимостью в тех растворителях, которые могут быть использованы в жидкостных хроматографах. Исследования, выполненные в последние годы [138, 142, 143, 157–165], показывают, что растворимость эндоэдральных комплексов  $\text{Sc}@C_{82}$ ,  $\text{Y}@C_{82}$ ,  $\text{La}@C_{82}$ ,  $\text{La}_2@C_{80}$ ,  $\text{La}_2@C_{82}$ ,  $\text{Y}_2@C_{80}$ ,  $\text{Y}_2@C_{82}$  в толуоле, пиридине и  $\text{CS}_2$  того же порядка, что и растворимость высших фуллеренов в указанных растворителях. Это позволяет выделить перечисленные соединения в чистом виде и исследовать физико-химические свойства как отдельных молекул, так и конденсированных тел, составленных на их основе.

Технология разделения и очистки эндоэдральных комплексов, основанная на жидкостной хроматографии высокого давления, характеризуется чрезвычайно низкой производительностью. Наиболее эффективные установки позволяют получать чистые эндоэдральные комплексы с производительностью на уровне десятков микрограммов в час. По этой причине исследования эндоэдральных соединений, начатые практически одновременно с исследованиями фуллеренов, и по сей день находятся, по существу, на зачаточной стадии. Основным результатом этих исследований можно считать получение экспериментальных доказательств структуры этих соединений. Остановимся на этих доказательствах подробнее. Один из способов доказательства того, что

атом определенного сорта помещен внутри структуры фуллерена, состоит в исследовании каналов термического распада соответствующих соединений [166]. Как показал эксперимент [166], термический распад  $\text{LaC}_{82}$  сопровождается отщеплением фрагментов  $\text{C}_2$ , а не  $\text{La}$ , как можно было бы ожидать в случае, если бы этот атом располагался с внешней стороны фуллереновой клетки. Аналогичным образом ведет себя эта молекула в термоиницированных химических реакциях. Еще одно экспериментальное подтверждение своеобразной структуры эндоэдральных соединений было получено при изучении столкновений молекулы  $\text{LaC}_{82}$  с твердой поверхностью [167]. Как следует из результатов эксперимента, столкновения с энергией меньше или порядка 200 эВ не приводят к потере атома металла. Трудно предположить, что подобная стабильность молекулы, характерная для фуллеренов, была бы возможна при расположении атома металла вне клетки фуллерена. Аналогичные результаты получены в работах [168–177], где исследовались соударения эндоэдральных комплексов фуллеренов с атомами инертных газов. Рассматривая экспериментальные факты, подтверждающие эндоэдральную структуру некоторых металлофуллереновых комплексов, целесообразно остановиться на результатах работы [178], где соединение иттрия с  $\text{C}_{60}$  получено в двух модификациях. Сравнивая реакционные способности этих модификаций по отношению к реакции с  $\text{N}_2\text{O}$ , автор обнаружил, что молекула  $\text{YC}_{60}$ , принадлежащая к первой модификации, легко вступает в реакцию с  $\text{N}_2\text{O}$ , образуя в качестве конечного продукта соединение  $\text{YO}$ , в то время как молекулы второй модификации в реакцию практически не вступают. Это свидетельствует об эндоэдральной структуре молекул второй модификации.

Однако наиболее убедительные доказательства эндоэдральной структуры металлофуллереновых комплексов были получены с помощью современных методов физического анализа — ЭПР-, фотоэлектронной и мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения. ЭПР-спектроскопия позволяет получить детальную информацию об электронной структуре и химическом состоянии атомов в некоторых металлофуллеренах, что дает возможность сделать вывод об их эндоэдральной структуре. Так, в спектре ЭПР молекулы  $\text{LaC}_{82}$ , измеренном в работе [140], наблюдается восемь равноотстоящих линий сверхтонкого расщепления ядра  $^{139}\text{La}$ , что указывает на ионную структуру этого соединения вида  $\text{La}^{3+}\text{C}_{82}^{3-}$ . Как следует из анализа электронной структуры отрицательного иона  $\text{C}_{82}^{3-}$ , подобная структура может быть реализована только в случае эндоэдрального расположения атома лантана в решетке фуллерена. Рентгеновская спектроскопия позволяет, измеряя край полосы поглощения рентгеновского излучения, установить химическое состояние атомов, входящих в состав химического соединения. Использование этой методики для изучения металлофуллерена  $\text{YC}_{82}$  позволило авторам [179] установить, что в исследуемой молекуле атом иттрия находится вне решетки фуллерена. Эти данные, однако, оказались в противоречии с результатами эксперимента [149], в котором методом фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии была установлена эндоэдральная структура фуллеренов  $\text{LaC}_{2n}$ ,  $\text{YC}_{2n}$  и  $\text{Y}_2\text{C}_{2n}$ . Данный вывод следует из того факта, что, согласно измерениям, валентность атома металла в исследуемом соединении равна +3. К аналогичному

выводу пришли авторы работы [150], которые, исследуя энергетический спектр рентгеновских фотоэлектронов соединения  $\text{UC}_{28}$ , установили, что валентность атома урана в этом соединении равна +4 и поэтому он находится внутри решетки фуллерена. Подобная же ситуация наблюдается в случае  $\text{CaC}_{60}$ , фотоэлектронные спектры которого исследовались и анализировались в работе [180].

Дальнейший прогресс в исследовании эндоэдралов, а также возможность использования этих соединений в научных и прикладных целях определяются в первую очередь развитием технологии синтеза и глубокой очистки указанных материалов. Ожидается, что такие соединения окажутся сверхпроводящими материалами [14, 15]. Отмеченная Смоли химическая инертность атомов металлов, заключенных внутри эндоэдральных фуллеренов, открывает перспективу хранения ядовитых и радиоактивных материалов. Обсуждается возможность создания твердотельных лазеров на основе эндоэдральных соединений [138]. Внедрение внутрь фуллереновой решетки атомов тугоплавких металлов, например урана, может оказаться одним из эффективных способов получения растворимых или летучих соединений таких металлов без их фторирования [30]. Эндоэдральные фуллерены, содержащие полярные молекулы, могут оказаться основой для новых ферроэлектрических материалов [181, 182].

## 5. Фуллерены в газовых системах

### 5.1. Термодинамика фуллеренов и процессы с их участием

Прежде чем рассматривать термодинамические характеристики фуллеренов в газообразном состоянии, приведем некоторые параметры молекулы  $\text{C}_{60}$ . Это электроотрицательная молекула, имеющая сродство к электрону 2,65 эВ [184] и потенциал ионизации 7,61 эВ [185]. Энергия связи, рассчитанная на один атом углерода в этой молекуле, составляет 7 эВ [186], а поляризуемость, согласно расчетам [187], близка к  $80 \text{ \AA}^3$ .

При нормальных условиях фуллерены находятся в конденсированном состоянии и обычно имеют кристаллическую структуру. Давление насыщенного пара при комнатной температуре ничтожно и принимает ощутимые значения в области температур 600–800 К. Как следует из результатов измерений [188], температурная зависимость давления насыщенного пара в этой области температур хорошо описывается выражением Аррениуса

$$\log_{10} \left( \frac{p}{p_a} \right) = -\frac{A}{T} + B,$$

где  $B = 11,582 \pm 0,126$ ,  $A = 9777 \pm 138$  К. Как видно, давление насыщенного пара в указанном температурном диапазоне изменяется примерно от  $10^{-5}$  до 0,2 Па. Энергия сублимации  $\text{C}_{60}$  при  $T = 700$  К составляет  $43,3 \pm 0,5$  ккал моль $^{-1}$  или 1,9 эВ. Эти данные соответствуют результатам работы [189], согласно которым теплота сублимации  $\text{C}_{60}$  превышает 39 ккал моль $^{-1}$ . Еще менее летучим оказывается более тяжелый фуллерен  $\text{C}_{70}$ , для которого давление насыщенного пара над чистым материалом при  $T = 800$  К составляет около 0,1 Па, а параметры в выражении Аррениуса для



температурной зависимости  $A = 10219 \pm 78$  К [188] и  $9848 \pm 229$  К [213];  $B = 11,596 \pm 0,065$  [188] и  $11,224 \pm 0,071$  [213]. Более низкая летучесть  $C_{70}$  по сравнению с  $C_{60}$  обусловлена не только более высокой массой этой молекулы, но в первую очередь более высокой теплотой сублимации, которая, как следует из измерений [188], составляет около 46 ккал моль<sup>-1</sup> при  $T = 760$  К. Интересно отметить, что парциальные давления насыщенного пара  $C_{60}$  и  $C_{70}$  над твердым раствором заметно отличаются от соответствующих значений над кристаллическим фуллеритом того же парциального состава [188].

Резкая температурная зависимость давления насыщенного пара фуллеренов лежит в основе технологии тонкой очистки этих материалов от летучих примесей и от молекул фуллеренов другого сорта [190, 191]. Следует отметить, что молекулы фуллеренов, так же как и алмаз, представляют собой метастабильную модификацию углерода. Энергия, необходимая для образования молекулы  $C_{60}$  из графита, составляет в расчете на один атом углерода 0,4 эВ, в то время как для алмаза этот параметр составляет 0,02 эВ [67]. Разумеется, энергетический барьер, преодоление которого необходимо для подобного изменения структуры углерода, значительно выше указанных значений.

Высокая энергия связи атомов углерода в молекулах фуллеренов и свойства симметрии этих молекул определяют их аномально высокую термическую стабильность. Так, из результатов численного моделирования, основанного на методах молекулярной динамики [192, 193], следует, что молекулы  $C_{60}$  теряют свою химическую структуру лишь при нагреве до температур выше 3000 К.

Результаты исследований процессов с участием  $C_{60}$  и других фуллеренов также свидетельствуют об аномально высокой стабильности этих соединений углерода. К такому заключению привели уже первые эксперименты, в которых кластер  $C_{60}$  проявил себя как кластер с магическим числом атомов. Исследование мономолекулярного распада кластеров углерода с  $n \geq 30$  показывает, что стабильность кластеров с четными значениями  $n$  значительно превышает стабильность кластеров с нечетными значениями  $n$ . При этом, как в случае мономолекулярного распада [49], так и в случае фотодиссоциации [194], основной канал распада молекул  $C_n$  с четными значениями  $n$  связан с отщеплением фрагмента  $C_2$ . Этот факт сам по себе вызывает удивление, поскольку энергия связи фрагмента  $C_2$  меньше соответствующего значения для  $C_3$  [195]. При распаде кластеров  $C_n$  ( $n$  — нечетное) наиболее вероятно отщепление атома углерода. Тем самым складывается ситуация, способствующая выживанию кластеров с четными значениями  $n$ , а доля кластеров с нечетными  $n$  не превышает 1 % [194]. Приведенные экспериментальные факты могут служить указанием на структурные особенности кластеров  $C_n$  с большим значением  $n$ , которые заключаются в отсутствии острых углов и граней [49, 196–198].

Исследование характера распада фуллеренов, подвергнутых ультрафиолетовому облучению, проливает дополнительный свет на природу стабильности этих соединений. В этом плане заслуживает внимания опубликованная недавно серия работ [199, 200], где получен масс-спектр нейтральных продуктов распада кластера  $C_{60}$ , подвергнутого одновременному облучению фотонами с  $\lambda = 308$  нм и 118 нм. В данной серии работ

использовалась достаточно сложная экспериментальная установка, включающая в себя, в частности, три источника лазерного излучения различных длин волн. Излучение второй гармоники неодимового лазера с модулированной добротностью ( $\lambda = 532$  нм) использовалось для испарения молекул  $C_{60}$ , напыленных на подложку из нержавеющей стали. Для фотодиссоциации  $C_{60}$  в газовой фазе использовалось излучение ХеСl-лазера с  $\lambda = 308$  нм. Ионизация нейтральных фрагментов фотораспада  $C_{60}$  производилась с помощью излучения с  $\lambda = 118$  нм, которое получали в результате двукратного утроения частоты неодимового лазера. Как показывает анализ времяпролетных масс-спектров нейтральных продуктов фотораспада  $C_{60}$ , распад происходит в результате поглощения молекулой некоторого количества ( $\sim 10$ ) квантов лазерного излучения с  $\lambda = 308$  нм. Энергия электронного возбуждения образующегося при поглощении молекулой лазерного кванта быстро преобразуется в энергию молекулярных колебаний, которая статистическим образом распределяется по большому числу степеней свободы молекулы. Как показывают выполненные недавно расчеты [201], для того чтобы молекула  $C_{60}$ , имеющая минимальную энергию диссоциации  $\sim 4,6$  эВ, смогла испытать распад за время пролета в масс-спектрометре ( $\sim 10^{-5}$  с), ее внутренняя энергия должна превышать 30 эВ. Это соответствует результатам рассмотренного эксперимента, в котором наряду с  $C_2$  в качестве фрагментов распада были зарегистрированы более крупные кластеры углерода с четным числом атомов.

На повышенную стабильность фуллеренов, имеющих замкнутую симметричную структуру, указывают также результаты экспериментов, где исследовались парные столкновения с участием этих молекул. Так, в работе [202] установлено, что из большого числа кластеров углерода  $C_n^{z+}$  с  $n = 60-124$ ,  $z = 2, 3$  только кластеры  $C_{60}^{2+}$ ,  $C_{70}^{2+}$  и  $C_{84}^{2+}$  сохраняют свою структуру при перезарядке на молекуле  $C_7H_8$ . Столкновения этих ионов с атомами Хе при энергии 392 эВ приводят к образованию ионов  $C_{60}^{2+}$ , для столкновительного разрушения которых требуется энергия больше или порядка 1 кэВ [49, 194, 197, 203].

Разрушение кластера  $C_{60}^{+}$  при столкновениях с молекулой  $O_2$  с энергией 7–8 кэВ исследовалось в работе [204]. При этом в результате столкновений наряду с кластерами меньшего размера образовывались многозарядные кластеры  $C_{60}^{z+}$ , где  $z = 2-4$ . Это указывает на возможность столкновительной ионизации кластера  $C_{60}^{+}$  без его фрагментации. Такая возможность также подтверждает аномально высокую стабильность фуллеренов.

Ионно-молекулярная реакция кластера  $C_{60}$  с ионом  $C^+$  в диапазоне энергий столкновения 2–78 эВ изучалась в работе [205], где в целях идентификации каналов реакции использовался ион изотопа  $^{13}C^+$ . Как показали измерения, при энергиях столкновения выше 10 эВ основной канал реакции связан с образованием долгоживущего комплекса  $C_{61}^+$ , время распада которого превышает  $10^{-3}$  с. Дальнейший распад этого комплекса может сопровождаться перезарядкой, т.е. вылетом нейтрального атома углерода. При этом наиболее вероятно перезарядка, сопровождающаяся изотопным обменом, в результате которого в качестве фрагмента оказывается атом углерода, первоначально находившийся в структуре  $C_{60}$ .

Интересные особенности поведения фуллеренов были обнаружены при исследовании столкновений этих моле-

кул с поверхностью твердого тела [206–209]. Так, например, в работе [206] было установлено, что столкновения заряженных фуллеренов  $C_{60}^{\pm}$ ,  $C_{70}^{\pm}$  и  $C_{84}^{\pm}$  с поверхностями очищенного графита и кремния при энергии, изменяющейся в диапазоне от нуля до 200 эВ, приводят к потере значительной части кинетической энергии, однако не сопровождаются разрушением фуллеренов. К аналогичным выводам пришли также авторы работы [209], где энергия соударения заряженных кластеров  $C_{60}^+$  с поверхностью очищенного графита изменялась в диапазоне от 150 до 450 эВ. При этом было установлено, что угол рассеяния ионов соответствует почти зеркальному отражению от поверхности, в то время как кинетическая энергия рассеянных ионов вне зависимости от энергии соударения составляет 10–20 эВ.

## 5.2. Химия фуллеренов

По своей структуре фуллерены могут рассматриваться как трехмерные аналоги ароматических соединений. Это позволяет относиться к химии фуллеренов как к одному из наиболее перспективных направлений органической химии. Основные концептуальные положения химии фуллеренов, а также наиболее важные практические достижения в области синтеза новых фуллереносодержащих соединений детально изложены в опубликованных недавно обзорах [210–212]. Отсылая читателя к этим публикациям за более детальной информацией, обсудим вкратце основные тенденции развития химии фуллеренов и основные проблемы, стоящие на пути этого развития.

Как уже упоминалось, фуллерены отличаются высокой химической инертностью по отношению к процессу мономолекулярного распада. Так, согласно измерениям [214], молекула  $C_{60}$  сохраняет свою термическую стабильность при температурах до 1700 К, а константа скорости мономолекулярного распада в температурном диапазоне 1720–1970 К изменяется в пределах  $10\text{--}300\text{ с}^{-1}$ . Это соответствует значению энергии активации распада  $4,0 \pm 0,3\text{ эВ}$ . Однако в присутствии кислорода, в частности на открытом воздухе, окисление этой формы углерода, сопровождающееся образованием СО и  $CO_2$ , наблюдается уже при значительно более низких температурах. Как следует из результатов калориметрических измерений [189, 215], интенсивное окисление  $C_{60}$  наблюдается уже при температурах порядка 500 К. Процесс, продолжающийся несколько часов, приводит к образованию аморфной структуры, в которой на одну исходную молекулу  $C_{60}$  приходится 12 атомов кислорода. При этом молекула  $C_{60}$  практически полностью теряет свою форму. Дальнейшее повышение температуры до 700 К сопровождается интенсивным образованием СО и  $CO_2$  и приводит к окончательному разрушению упорядоченной структуры фуллерена. Полная теплота окисления  $C_{60}$ , определенная калориметрическим методом, составляет примерно  $53\text{ ккал моль}^{-1}$ , а энергия активации процесса окисления —  $58,2\text{ ккал моль}^{-1}$  [189]. Как следует из экспериментальных данных, энергия присоединения атома кислорода к молекуле  $C_{60}$  составляет около  $90\text{ ккал моль}^{-1}$ , что примерно вдвое превышает соответствующее значение для графита [216]. Сравнение приведенных значений позволяет определить энергию, необходимую для образования молекул фуллерена  $C_{60}$  из графита с тем же числом атомов углерода, —  $\Delta H = 540\text{--}600\text{ ккал моль}^{-1}$ . Это по порядку величины

соответствует результату теоретической оценки  $\Delta H \sim 800\text{ ккал моль}^{-1}$  [217].

При комнатной температуре окисление  $C_{60}$  происходит только при условиях облучения фотонами с энергией в диапазоне 2–1200 эВ или 0,5–5 эВ [218]. Авторы [218] связывают это с необходимостью образования отрицательных ионов  $O_2^-$ , обладающих повышенной реакционной способностью при комнатной температуре.

Поскольку молекулы фуллеренов обладают сродством к электрону, в химических процессах они проявляют себя как слабые окислители [210]. Данное свойство фуллеренов обнаружилось уже в одном из первых экспериментов по их химическому превращению [99], где была осуществлена гидрогенизация  $C_{60}$ . Продуктом гидрогенизации оказалась молекула  $C_{60}H_{36}$ . Такой результат представляется достаточно удивительным, поскольку структура молекулы  $C_{60}$  включает в себя 30 двойных связей, каждая из которых могла бы участвовать в присоединении двух атомов водорода. Исходя из этого следовало бы ожидать образования соединения  $C_{60}H_{60}$ . По-видимому, некоторые из двойных связей в структуре  $C_{60}$  остаются без атомов водорода. В соответствии с предположением [99] между каждой из этих пар двойных связей на поверхности сферы расположены две одинарные связи.

Следует отметить, что проблема гидрогенизации фуллеренов имеет принципиально важное значение в химии фуллеренов. Это связано с перспективой использования фуллеренов в качестве эффективного хранилища для молекулярного водорода [219], а также с развитием новых типов аккумуляторных батарей на основе фуллеренов [37]. Синтез гидридов фуллеренов был осуществлен различными способами в целом ряде лабораторий. Среди публикаций на эту тему следует в первую очередь упомянуть работу [220], где соединение  $C_{60}H_{36}$  с небольшой примесью  $C_{60}H_{18}$  было получено в результате осуществления реакции восстановления по Берчу. Это же соединение было получено в работе [221], где для этой цели использовалась реакция передачи атома водорода между  $C_{60}$  и молекулой 9,10-дигидроантрацена. В работе [222] соединения  $C_{60}H_{36}$  и  $C_{70}H_{36}$  были получены из фуллеренов при использовании в качестве источника атомарного водорода иодэтана, нагретого до температуры 673 К, а также при обработке холодных фуллеренов водородом при высоком давлении (около 70 атм). Как следует из результатов экспериментов [223], молекула  $C_{60}$  при определенных условиях способна, подобно губке, впитывать атомы водорода, поглощая обратимым образом одновременно до 17 атомов. Простейшее водородсодержащее соединение фуллерена,  $C_{60}H_2$  было синтезировано в работе [224], где реакция  $C_{60}$  с  $VH_3$  осуществлялась в растворе в смеси тетрагидрофурана с толуолом. По-видимому, наиболее прямой способ гидрогенизации фуллеренов связан с проведением реакции в твердой фазе при высоком давлении водорода (до 850 атм) и повышенных температурах (порядка 600 К) [219] (см. также [243]). В качестве продуктов реакции были зарегистрированы соединения типа  $C_{60}H_x$  и  $C_{70}H_y$ , где  $x = 2\text{--}18$ , а  $y = 4\text{--}30$ .

Одна из перспективных проблем химии фуллеренов относится к синтезу водорастворимых соединений этих молекул. Решение этой проблемы позволит создать новый класс биологически активных веществ для фармакологии. Важным шагом на этом пути явился синтез

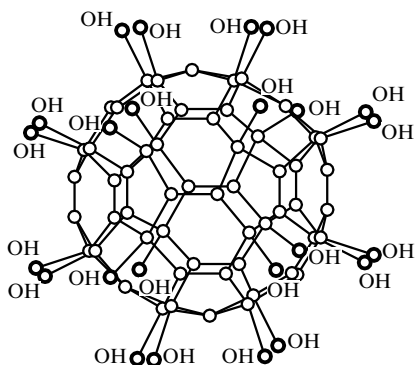


Рис. 9. Химическое строение водорастворимого фуллера, представляющего собой молекулу  $C_{60}$  с присоединенными к ней радикалами OH [368]

соединения молекулы фуллера с большим количеством (примерно 26) гидроксильных групп. Схема этой молекулы, которая, по существу, является фуллереновым спиртом, представлена на рис. 9. Синтез этого соединения был выполнен в водном растворе NaOH с использованием гидроксида тетрабутиламмония в качестве катализатора [368].

Еще одна важная проблема химии фуллеренов, привлекающая значительный интерес специалистов, связана с синтезом стабильных фторсодержащих соединений фуллеренов. Этот интерес в известной степени поддерживается надеждами исследователей на создание на основе фторированных фуллеренов твердых смазочных материалов, подобных тефлону, которые, как полагают, должны обладать высокими характеристиками при сколь угодно низких температурах. Несмотря на значительную активность экспериментальных и теоретических исследований [190, 225–235], об окончательной ясности в этом вопросе говорить пока преждевременно. Вскоре после публикации сообщения [225] о получении полностью фторированного фуллера  $C_{60}F_{60}$  была установлена чрезвычайно низкая химическая стабильность этого соединения [228, 229], которое, несмотря на присущие фторидам гидрофобные качества, легко вступает в реакцию с водой с образованием HF. Это сопровождается разрушением фуллереновой структуры молекул. В последующих экспериментах [190, 226] в результате фторирования фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  были синтезированы соединения  $C_{60}F_{36}$  и  $C_{70}F_{44}$ . При этом уже предварительные результаты [190, 226] указывают на применимость таких соединений в качестве смазочных материалов. Из сравнения результатов многих экспериментальных работ следует, что состав продуктов фторирования фуллеренов в существенной степени определяется условиями процесса. Так, в результате реакции  $C_{60}$  с NaF при  $T = 500\text{--}550\text{ K}$  образуется преимущественно  $C_{60}F_{46}$  с примесью 10–15 %  $C_{60}F_{48}$  [232, 233]. Увеличение температуры и времени фторирования приводит к преобладанию в продуктах фторирования структуры  $C_{60}F_{48}$  [235], которая, по-видимому, имеет максимальную стабильность.

В результате хлорирования  $C_{60}$  образуется соединение, содержащее либо 12 [236], либо 24 [237] атомов хлора. Привлекательная особенность хлорсодержащих соединений фуллеренов связана с возможностью замещения атомов хлора в таких соединениях метоксигрупп-

пами [237], что расширяет класс фуллереносодержащих соединений. Эта особенность, хотя и в меньшей степени, проявляется также в случае фторированных фуллеренов [228, 229]. Нагрев хлорсодержащих соединений фуллеренов сопровождается восстановлением молекулы  $C_{60}$ . Соединение, образующееся при реакции  $C_{60}$  с бромом, содержит до 28 атомов брома [238, 239].

Уже первые эксперименты по синтезу органических соединений с участием фуллеренов продемонстрировали их чрезвычайно широкое многообразие. Так, в работе [240] описано 12 соединений  $C_{60}$ , синтезированных группой Вудла. Среди таких "фуллероидов" можно отметить продукты присоединения радикалов водорода, фосфора, галогенов, металлов и их оксидов, одианарных и двойных бензольных колец и их производных,  $NO_2$  [210], алкильных радикалов [241]. Особый интерес специалистов вызвала работа [242] (см. также обзор [243]), где в результате реакции  $C_{60}$  с  $OsO_4$  было получено металло-содержащее органическое соединение  $C_{60}(OsO_4)(4\text{-tert-бутил-пиридин})_2$ , обладающее ферромагнетизмом. Структура этого соединения, установленная в результате серии изящных экспериментов, представлена на рис. 10. Последующие работы других авторов подтвердили предположение [244] о богатых перспективах развития металлоорганической химии фуллеренов. Имеются сообщения о получении и исследовании таких металлоорганических комплексов, как  $[(C_6H_5)_3P]_2X(C_{60})$  [245],  $[(C_6H_5)_3P]_2(CO)ClX(C_{60})$  [246],  $\{[(C_2H_5)_3P]_2X\}_6C_{60}$  [245], где символом X обозначены металлы платиновой группы Pt, Ir, Pd. Как показали результаты работы [244], присоединение к фуллерену металлсодержащего органического радикала уменьшает сродство этой молекулы к электрону. Это изменяет электрические свойства фуллеренов, открывая возможность создания нового класса органических полупроводников с параметрами, изменяющимися в широком диапазоне.

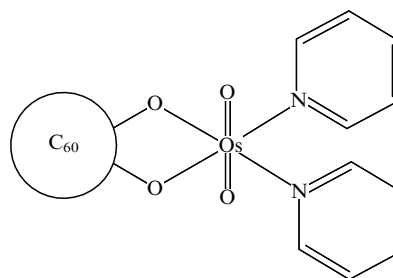


Рис. 10. Структура осмированного  $C_{60}$  [242]

Еще одно приоритетное направление развития химии фуллеренов связано с возможностью синтеза полимеров на их основе [210]. При этом молекулы  $C_{60}$  могут играть двойную роль — либо в качестве основы полимерной цепочки, либо в качестве соединительного элемента. В первом случае, для которого используется образное название "нить жемчуга", соединение фуллеренов осуществляется с помощью бензольных колец. Второй случай, которому соответствует термин "браслет", пока не реализован и является предметом дискуссий в литературе. Однако наибольший интерес с точки зрения возможных приложений представляет проблема создания полимеров, полностью составленных из молекул

фуллеренов. При этом, в отличие от кристаллического фуллерита, где молекулы фуллерена связаны между собой, подобно различным слоям графита, слабыми ван-дер-ваальсовскими связями, в таких полимерах должна осуществляться химическая связь.

Результаты первых экспериментов по полимеризации фуллеренов выглядят вполне обнадеживающими [27, 247–256]. В работе [247] полимерная пленка  $C_{60}$  образовывалась в результате ультрафиолетового облучения пленки фуллерена. Полученная таким образом пленка обладала пластичностью и могла отделяться от подложки. При этом среднее расстояние между молекулами фуллеренов в пленке оказалось примерно на 0,1 Å меньше соответствующего значения в кристалле фуллерита. В одной из недавних работ [256] ультрафиолетовое облучение использовалось для фотоиндуцированной полимеризации пленки  $C_{70}$ . При этом в качестве источника излучения служила дуговая ртутная лампа мощностью 300 Вт. При облучении пленки образуются димеры и тримеры фуллеренов, регистрируемые с помощью масс-спектрометра. Другой способ полимеризации фуллеренов связан с воздействием на поверхность пленки  $C_{60}$  с примесью  $C_{70}$  плазмы высокочастотного газового разряда [248]. В результате такого воздействия образуется полимерная пленка, обладающая в температурном диапазоне 300–500 К свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны 2,1 эВ. На поверхности пленки, имеющей аморфную структуру, наблюдаются агрегаты диаметром до 300 Å. В связи с проблемой полимеризации фуллеренов следует упомянуть также опубликованную недавно работу [27], где полимеризация пленки  $C_{60}$  достигалась в результате воздействия на нее пучком электронов с энергией 3 или 1500 эВ. Наиболее важный вывод цитированной работы состоит в том, что процесс полимеризации оказался обратимым — отжиг полимерной пленки при  $T = 470$  К в течение двух часов приводит к полному разрушению химических связей между молекулами фуллерена и восстановлению кристаллической структуры фуллерита. Успешный синтез металлоорганических полимеров типа  $(C_{60}Pd)_n$ ,  $(C_{60}Pd_2)_n$ ,  $(C_{60}Pd_3)_n$  был осуществлен в работе [250].

## 6. Фуллерены в растворах

### 6.1. Растворимость фуллеренов

Интерес к поведению фуллеренов в растворах связан прежде всего с тем, что наиболее распространенный способ получения, разделения и очистки фуллеренов использует растворители [54–56]. Возможность эффективного выделения фуллеренов из фуллереносодержащей сажи, образующейся в результате термического распыления графита, обусловлена достаточно высокой (по сравнению с другими компонентами сажи) растворимостью фуллеренов во многих органических растворителях. Наиболее эффективный способ разделения фуллеренов основан на различии растворимостей различных фуллеренов в ряде растворителей, а также на различной эффективности их вымывания из сорбентов с помощью растворителя. Принципы, лежащие в основе наиболее эффективных методов разделения и очистки фуллеренов, аналогичны тем, которые составляют основу жидкостной хроматографии.

**Таблица 4.** Растворимость  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в различных растворителях при комнатной температуре

Растворитель	Растворимость, мг мл <sup>-1</sup>	
	$C_{60}$	$C_{70}$
<i>Алканы</i>		
<i>n</i> -пентан	0,005 [257]; 0,004 [258]	0,002 [258]
циклопентан	0,002 [257]	
<i>n</i> -гексан	0,043 [257]; 0,04 [258]	0,013 [258]
<i>n</i> -декан	0,07 [257]; 0,07 [258]	0,053 [258]
додекан	0,091 [258]	0,098 [258]
тетрадекан	0,126 [258]	
<i>m</i> -декалин	4,6 [257]	
<i>cis</i> -декалин	2,2 [257]	
<i>trans</i> -декалин	1,3 [257]	
<i>Галоалканы</i>		
дихлорметан	0,26 [257]; 0,25 [258]	0,08 [258]
хлороформ	0,16 [257]	
тетрахлорметан	0,32 [257]; 0,45 [258]	0,12 [258]
1,2-дибромэтан	0,50 [257]	
трихлорэтилен	1,4 [257]	
тетрахлорэтилен	1,2 [257]	
дихлордифторэтан	0,020 [257]	
1,1,2-трихлортрифторэтан	0,014 [257]	
1,1,2,2-тетрахлорэтан	5,3 [257]	
<i>Полярные растворители</i>		
метанол	0,000 [257]	
этанол	0,001 [257]	
изопропанол		0,0021 [258]
нитрометан	0,000 [257]	
нитроэтан	0,002 [257]	
ацетон	0,001 [257]	0,0019 [258]
ацетонитрил	0,000 [257]	
<i>n</i> -метил-2-пиридон	0,89 [257]	
<i>Бензолы</i>		
бензол	1,7 [257]; 1,44 [258]	1,3 [258]
толуол	2,8 [257]; 2,15 [258]	1,4 [258]
ксилол	5,2 [257]	
мезитилол	1,5 [257]; 1,0 [258]	1,47 [258]
тетралин	16 [257]	
о-крезол	0,014 [257]	
бензонитрил	0,41 [257]	
фторбензол	0,59 [257]	
нитробензол	0,80 [257]	
бромбензол	3,3 [257]	
анизол	5,6 [257]	
хлорбензол	7,0 [257]	
1,2-дихлорбензол	27 [257]	
о-дихлорбензол		36,2 [258]
1,2,4-трихлорбензол	8,5 [257]	
<i>Нафталины</i>		
1-метилнафталин	33 [257]	
диметилнафталин	36 [257]	
1-фенилнафталин	50 [257]	
<i>Другие растворители</i>		
дисульфид углерода	7,9 [257]; 5,16 [258]	9,9 [258]
тетрагидрофуран	0,000 [257]	
тетрагидротиофен	0,030 [257]	
2-метилтиофен	6,8 [257]	
пиридин	0,89 [257]	
диоксан	0,041 [258]	

В табл. 4 представлены результаты измерения растворимости фуллеренов при комнатной температуре в ряде растворителей [257, 258]. Как видно из представленных данных,  $C_{60}$  практически не растворим в полярных растворителях типа спиртов, в ацетоне, тетрагидрофуране и т.п. Он слабо растворим в алканах типа пентан, гексан и декан, причем с ростом числа атомов углерода растворимость в алканах возрастает. Как показывает анализ, выполненный авторами [257], фуллерены лучше

всего растворяются в таких растворителях, для которых значение удельной энтальпии испарения, отнесенное к удельному объему молекулы растворителя, близко к соответствующему значению для молекулы  $C_{60}$  (примерно  $100 \text{ кал см}^{-3}$ ). Тем самым находит свое количественное выражение старинное эмпирическое правило "подобное растворяется в подобном". Сложный характер поведения фуллеренов в растворе проявляется, в частности, в данных по растворимости  $C_{60}$  в декалине. Как следует из этих измерений, растворимость фуллерена в нормальном декалине, представляющем собой смесь цис- и трансформы в отношении 3 : 7, заметно превышает соответствующие значения растворимости для каждой из форм в отдельности.

### 6.2. Особенности поведения фуллеренов в растворах

Уже в первых экспериментах по исследованию поведения фуллеренов в растворах проявились их необычные свойства. Так, в работе [259], где исследовались нелинейные оптические свойства раствора  $C_{60}$  в бензоле, обнаружена аномальная зависимость восприимчивости третьего порядка от концентрации. Результаты измерений, выполненных с помощью неодимового лазера с длиной волны  $1,064 \text{ мкм}$ , энергией импульса  $5 \text{ мДж}$  и длительностью импульса  $50 \text{ пс}$ , представлены на рис. 11. Насыщенность зависимости с ростом концентрации раствора указывает на образование в растворе агрегатов, состоящих из некоторого числа фуллеренов. По мере увеличения концентрации раствора средний размер агрегатов возрастает, а значение нелинейной восприимчивости растворенных фуллеренов приближается к значению, соответствующему кристаллу фуллерена.

На возможность образования агрегатов в растворах фуллеренов указывают также осмометрические данные по среднему молекулярному весу  $C_{60}$ , растворенных в хлорбензоле и толуоле [260]. Эти измерения основаны на законе Рауля, согласно которому давление насыщенного пара растворителя, содержащего растворенное вещество, меньше соответствующего значения для чистого растворителя на величину, пропорциональную концентрации растворенных частиц в растворе. Как показала обработка соответствующих экспериментальных данных [260], средняя масса молекул  $C_{60}$  в растворе хлорбензола при  $T = 340 \text{ К}$  и весовой концентрации раствора на уровне  $1 \text{ г кг}^{-1}$  примерно на 30 % превышает массу изолированной молекулы  $C_{60}$ . Это указывает на образование в растворе комплексов, состоящих по меньшей мере из двух молекул фуллерена. Следует отметить, что аналогичный эффект в растворе толуола обнаружен не был.

Еще одна интересная особенность поведения растворов фуллеренов была продемонстрирована при измерении оптических спектров электронного поглощения  $C_{70}$ , растворенного в смеси ацетонитрила и толуола [261]. Согласно этим измерениям, результаты которых представлены на рис. 12, характер спектра критически зависит от состава растворителя. Так, при объемном содержании ацетонитрила в растворителе более 60 % спектр электронного поглощения  $C_{70}$  проявляет дополнительные особенности, которые отсутствуют при более низкой концентрации ацетонитрила. Возникает полоса сильного поглощения в диапазоне  $550\text{--}800 \text{ нм}$ , в то время как тонкая структура спектра в области  $300\text{--}400 \text{ нм}$  практически исчезает. Отмеченные особенности поведения спектров  $C_{70}$  в растворах авторы [261] также связы-

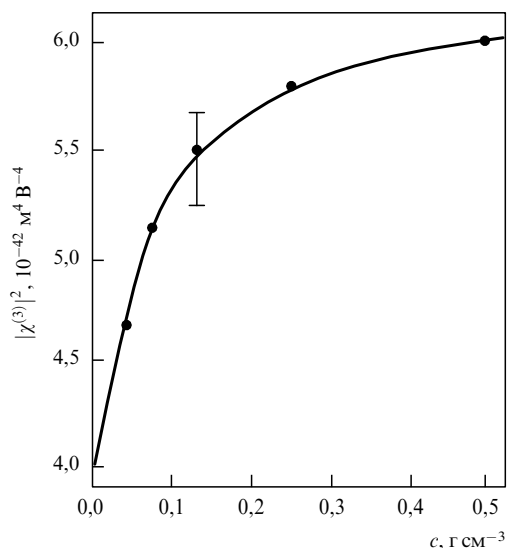


Рис. 11. Зависимость нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка  $C_{60}$ , растворенного в бензоле, от концентрации раствора, измеренная на длине волны  $1,064 \text{ мкм}$  [259]

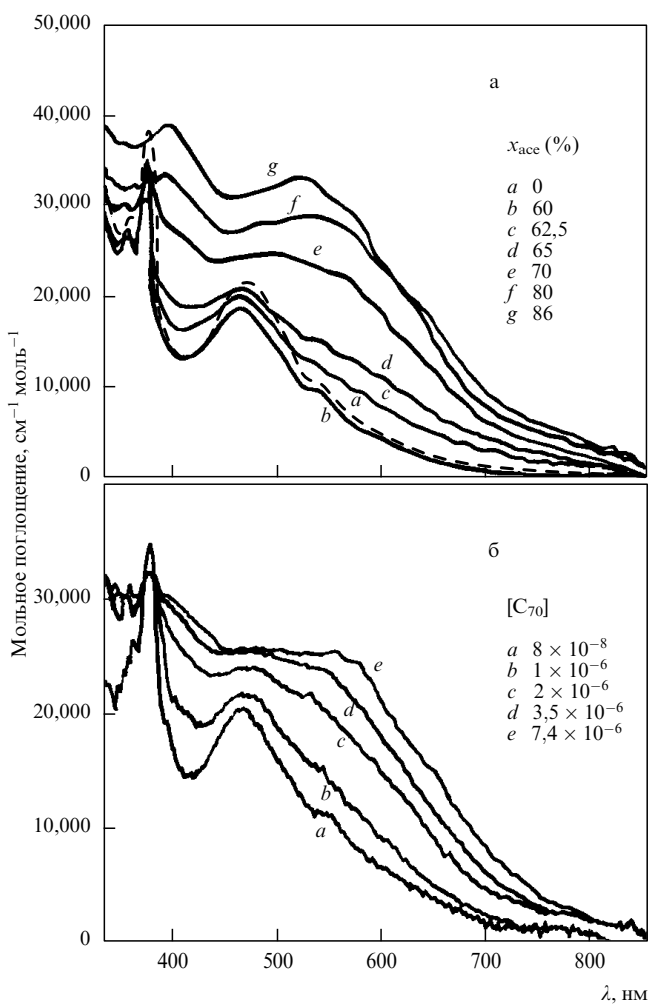


Рис. 12. Спектры поглощения  $C_{70}$ , растворенного в смеси ацетонитрила с толуолом, измеренные при различных концентрациях ацетонитрила в смеси  $x_{\text{acc}}(A)$  (мольная концентрация фуллерена  $[M] = 6,6 \cdot 10^{-6}$ ) и различных концентрациях раствора (B) ( $x_{\text{acc}} = 70 \%$ ) [261]

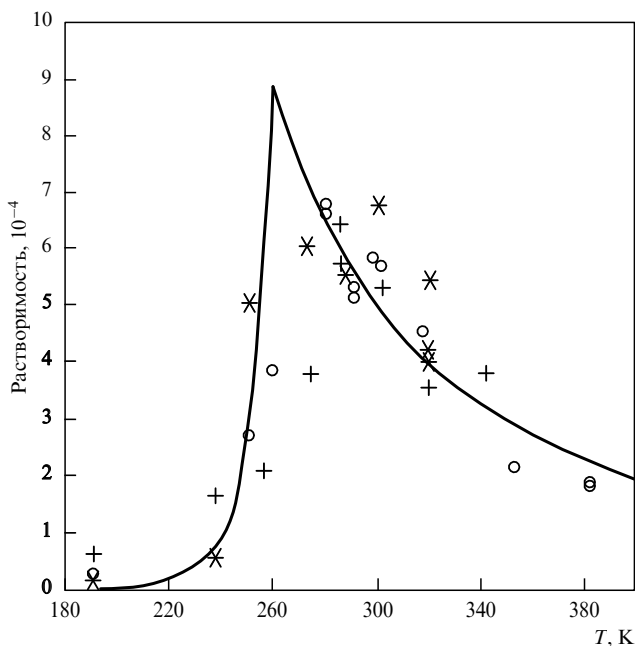


Рис. 13. Температурная зависимость растворимости  $C_{60}$  в гексане (+, умножено на 55), толуоле (o, умножено на 1,4) и  $CS_2$  (\*) [19]. Сплошная линия — расчет [262] с учетом агрегации фуллеренов в растворе

вают с возможностью образования в растворе кластеров, состоящих из некоторого количества молекул фуллеренов.

Наиболее интересная особенность поведения фуллеренов в растворах связана с температурной зависимостью растворимости. На рис. 13 представлены результаты измерений температурной зависимости растворимости  $C_{60}$  в гексане, толуоле и  $CS_2$ , полученные группой Руоффа [19]. Как видно из представленных данных, относительный ход температурной зависимости растворимости практически не зависит от типа растворителя в широком диапазоне изменения температуры, хотя абсолютные значения растворимости для различных растворителей отличаются в пределах двух порядков величины. Еще более удивительным представляется немонокотный характер температурной зависимости растворимости фуллеренов, наблюдаемый на эксперименте. Максимальное значение растворимости достигается при температуре около 280 К. Дальнейшее повышение температуры сопровождается значительным спадом растворимости, которая снижается практически на порядок при температуре около 400 К. Данная особенность поведения фуллеренов в растворах, так же как и другие особенности, описанные выше, может быть объяснена явлением образования в растворах кластеров, состоящих из нескольких молекул фуллеренов [262, 263]. При этом падающий характер температурной зависимости растворимости фуллеренов обусловлен термическим распадом кластеров и, как следствие увеличения поверхности взаимодействия растворенного вещества с растворителем, выпадением в осадок некоторого количества растворенных фуллеренов.

### 6.3. Кластерная природа растворимости фуллеренов

Экспериментальные факты, изложенные выше, позволяют считать, что возможность образования в растворе

фуллеренов кластеров, включающих в себя некоторое число молекул, должна существенно отражаться на свойствах растворов фуллеренов. Это требует детального анализа физических факторов, определяющих возможность образования кластеров в растворах фуллеренов, и установления параметров этих кластеров. Термодинамический подход к решению этой задачи использован в работах [262, 263], где представлена теория растворимости фуллеренов с учетом возможности образования кластеров. В основу этого подхода положена капельная модель кластера, справедливая при условиях, когда характерное значение числа молекул фуллерена в кластере  $n \gg 1$ . Как следует из анализа экспериментальных данных, в ситуации, когда реализуется немонотонная температурная зависимость растворимости фуллеренов, данное условие неплохо выполняется.

Поставим задачу об установлении температурной зависимости растворимости фуллеренов с учетом возможности образования кластеров, состоящих из некоторого количества фуллеренов. Согласно капельной модели кластера, свободная энергия кластера в растворе складывается из двух частей: объемной, величина которой пропорциональна числу молекул  $n$  в кластере, и поверхностной, пропорциональной  $n^{2/3}$  [264, 265]. Это соответствует предположению, что кластеры, состоящие из  $n \gg 1$  частиц, имеют форму сферической капли. Это позволяет представить функцию распределения кластеров по размерам  $f_n$  в следующем виде:

$$f_n = g_n \exp\left(-\frac{An + Bn^{2/3}}{T}\right). \quad (7)$$

Здесь параметр  $A$  представляет собой разность энергий взаимодействия молекулы фуллерена, находящейся в твердой фазе и в объеме кластера, со своим окружением; параметр  $B$  соответствует аналогичной разности энергий для молекул фуллерена, расположенных на поверхности кластера,  $g_n$  — статистический вес кластера с числом частиц  $n$ ,  $T$  — температура (при этом параметры  $A$  и  $B$  традиционно выражаются в единицах измерения температуры). Данная форма записи основана на структурных особенностях молекул фуллеренов. По существу, фуллерен представляет собой однородную поверхностную структуру, которая, в отличие от плоских или продолговатых молекул, взаимодействует со своим окружением практически независимо от ориентации. Большое число однородных элементов поверхности фуллерена позволяет представлять энергию взаимодействия этой молекулы в виде произведения удельной поверхностной энергии взаимодействия на площадь поверхности молекулы. Эта особенность структуры фуллеренов может быть использована также при описании взаимодействия кластеров, составленных из фуллеренов, с растворителем. Такое взаимодействие имеет чисто поверхностный характер, и поскольку энергия взаимодействия фуллеренов друг с другом как в кластере, так и в твердом теле относительно невелика по сравнению с энергией связи атомов углерода в молекуле фуллерена, можно считать, что удельная поверхностная энергия взаимодействия молекул фуллерена друг с другом и с молекулами растворителя слабо чувствительна к взаимной ориентации молекул фуллеренов в кластере.

Растворимость фуллера  $C$  пропорциональна сумме:

$$C \propto \sum n f_n, \quad (8)$$

которая с учетом условия  $n \gg 1$  может быть заменена интегралом:

$$C \approx \bar{g}_n \int_1^{\infty} n \exp\left(-\frac{An + Bn^{2/3}}{T}\right) dn. \quad (9)$$

Здесь  $\bar{g}_n$  — значение статистического веса кластера, усредненное по области значений  $n$ , вносящей определяющий вклад в интеграл (9). Этот параметр, учитывающий энтропийный фактор и определяющий абсолютное значение растворимости, вообще говоря, может принимать различные значения в зависимости от типа растворителя. При этом, естественно, предполагается, что зависимость  $\bar{g}_n$  от  $n$  и от  $T$  существенно более слабая, чем экспоненциальная функция (7). Коэффициенты  $A$  и  $B$ , соотношение между которыми определяет температурную зависимость растворимости, также должны зависеть от типа растворителя, однако наблюдаемое в эксперименте [19] подобие относительных температурных зависимостей растворимости  $C_{60}$  в гексане, толуоле и  $CS_2$  указывает на близкие значения упомянутого соотношения для этих растворителей.

Проанализируем возможность использования выражения (9) для описания представленной на рис. 13 температурной зависимости растворимости фуллеренов в неполярных растворителях, наблюдавшейся в [19]. Легко убедиться в том, что немонотонная температурная зависимость  $C(T)$  может иметь место только при условиях  $B < 0$ ,  $A > 0$ . При этом интеграл (9) как функция температуры может иметь только один экстремум, представляющий собой минимум. В самом деле, вторая производная от функции  $C(T)$  в точке, где  $dC/dT = 0$ , положительна. Отсюда следует, что выражение (9) не может иметь максимума по температуре. В итоге оказывается, что факт образования фуллереновых кластеров недостаточен для объяснения наблюдаемой экспериментально немонотонной температурной зависимости растворимости фуллеренов.

Однако, как отмечено авторами [19], причиной изменения характера температурной зависимости растворимости с растущего на падающий может служить фазовый переход ориентационного разупорядочения, который происходит в кристалле  $C_{60}$  при  $T = 255$  К [67]. В результате этого перехода простая кубическая решетка в низкотемпературном кристалле  $C_{60}$  сменяется на решетку гранцентрированного куба, характеризующуюся плотной упаковкой. Кроме того, при этом "размораживается" вращение молекул фуллеренов вокруг своей оси. Как показывают результаты экспериментальных исследований [67], рассматриваемый переход эндотермический, относится к фазовым переходам первого рода и характеризуется теплотой перехода  $\Delta h = 850$  К. Это приводит к существенно различной роли кластеров в растворе фуллера и, как следствие, к различному характеру температурной растворимости фуллеренов в области температур ниже и выше критической. В самом деле, при  $T < T_c$  параметр  $A_{sc} = A_{fcc} + \Delta h$ , где  $A_{sc}$ ,  $A_{fcc}$  — значения параметра  $A$  при температурах

ниже и выше критической температуры для фазового перехода. Это означает, что в области температур  $T < T_c$  функция распределения кластеров по размерам (7) падает с номером  $n$  существенно более резко, чем при  $T > T_c$ . Максимум этой функции при низких температурах соответствует значениям  $n \sim 1$ , так что роль кластеров в растворе при  $T < T_c$  малосущественна. Тем самым качественно объясняется растущий характер температурной зависимости растворимости при  $T < T_c$ .

Температурная зависимость растворимости  $C_{60}$  в  $CS_2$ , вычисленная на основании изложенного выше термодинамического подхода с учетом образования кластеров, сравнивается на рис. 13 с результатами эксперимента [19]. При этом наилучшее согласие расчета и эксперимента достигается при следующих значениях параметров:  $B = 970$  К,  $A_{fcc} = 320$  К,  $c_0 = 5 \cdot 10^{-8}$  (молярная концентрация  $C_{60}$ ). Как видно, наблюдается удовлетворительное согласие с экспериментом. Более близкого согласия ожидать вряд ли следовало бы, поскольку параметры кристалла, в том числе относительная доля фазы "fcc" по отношению к фазе "hcp" (гексагональная плотная упаковка), зависят от способа его приготовления, что может повлиять на результат.

Применимость используемой в данном подходе капельной модели кластера определяется средним числом  $n^*$  молекул фуллера, приходящихся на один кластер. Как следует из результатов выполненных расчетов, значение указанного параметра монотонно возрастает с температурой от  $n^* = 3$  при  $T = 190$  К до  $n^* = 11$  при  $T = 260$  К. Дальнейшее увеличение температуры до 380 К практически не изменяет значение  $n^*$ . Таким образом, в области температур, соответствующей максимуму растворимости фуллеренов, удовлетворяется условие  $n \gg 1$ , что оправдывает применимость капельной модели и подтверждает сформулированное выше предположение о влиянии больших кластеров на температурную зависимость растворимости фуллеренов.

Таким образом, предположение о кластерной природе растворимости фуллеренов, которое следует из анализа результатов экспериментов, выполненных в последние годы [19, 259–261], позволяет дать количественное описание немонотонной температурной зависимости растворимости  $C_{60}$  в различных растворителях, которая наблюдалась в [19]. Спад растворимости с температурой наблюдается в той области изменения температуры, где термодинамически выгодным является существование в растворе кластеров, состоящих из большого числа молекул фуллеренов. Этот спад связан с термическим разрушением наиболее крупных кластеров с ростом температуры. Дальнейшее повышение температуры, естественно, должно было бы привести к росту растворимости, однако, как следует из результатов расчетов, при найденных выше значениях параметров  $A$  и  $B$  минимум растворимости достигается при  $T \sim 4000$  К, когда уже не существует ни растворителя, ни фуллеренов. При низких температурах ( $T < 260$  К) роль кластеров малосущественна, что связано с другой кристаллической структурой фуллера в твердой фазе и с более высоким значением энергии взаимодействия молекул фуллеренов с их окружением.

Следует отметить, что обсуждаемое здесь явление образования кластеров в растворах фуллеренов недавно нашло свое прямое экспериментальное подтверждение. В соответствии с результатами измерений [270], выполнен-

ных методом рассеяния света, кластеры  $(C_{60})_n$  эффективно образуются в растворе фуллерена в бензоле. При этом увеличение среднего размера кластера происходит непрерывно в течение всего времени наблюдений (около 50 суток). При легком встряхивании сосуда, заполненного раствором, кластеры разрушаются, после чего возобновляется процесс их формирования. Как следует из оцененного экспериментально соотношения между средним размером кластера и его массой, кластеры имеют фрактальную структуру, которая характеризуется фрактальной размерностью, близкой к 2,09. Отсюда следует, что используемая обычно для описания термодинамических характеристик кластеров фуллеренов в растворах капельная модель кластера является слишком грубым приближением и нуждается в существенном уточнении с учетом фрактальной структуры кластеров.

#### 6.4. Диффузия фуллеренов в растворах

Важным параметром, характеризующим поведение фуллеренов в растворе, является коэффициент диффузии. Значение этого параметра определяет оптимальные условия кристаллизации фуллеренов в растворах, а также возможность их сепарации и очистки. Результаты измерения коэффициента диффузии  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в некоторых растворителях представлены в табл. 5. Интересно сравнить эти данные с результатом простой оценки, которая может быть получена на основании формулы Стокса, описывающей диффузию сферической частицы в вязкой жидкости:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_s} \quad (10)$$

Здесь  $T$  — температура жидкости,  $\eta$  — ее вязкость,  $r_s$  — радиус частицы. Значения радиуса  $r_s$ , восстановленные на основании формулы Стокса из экспериментальных данных для коэффициента диффузии фуллеренов в различных растворителях, приведены в предпоследнем столбце табл. 5. Как видно, указанные значения существенно превышают истинный радиус молекулы  $C_{60}$ , равный 3,5 Å. Кроме того, бросается в глаза различие в значениях радиуса, восстановленных для различных растворителей. Это различие можно объяснить явлением агрегации фуллеренов в растворах, подробно рассмот-

Таблица 5. Коэффициент диффузии фуллеренов в растворах

Растворитель	Коэффициент диффузии, $10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	$T$ , К	$r_s$ , Å	Ссылка
Хлорбензол	$3,7 \pm 0,7$	295	7,4	[266]
1,2-дихлорбензол	$1,1 \pm 0,2$	295	7,7	[266]
Пиридин	$3,1 \pm 0,6$	295	7,1	[266]
Пиридин/ацетонитрил, 9 : 1	$3,4 \pm 0,7$	295	7,5	[266]
Пиридин/ацетонитрил, 8 : 2	$3,8 \pm 0,7$	295	7,4	[266]
Пиридин/ацетонитрил, 6 : 4	$4,1 \pm 0,8$	295	8,3	[266]
Пиридин/ацетонитрил, 4 : 6	$5,1 \pm 1,0$	295	8,2	[266]
Бензонитрил	$1,4 \pm 0,3$	295	12,4	[266]
Дихлорметан	$4,4 \pm 0,9$	295	11,1	[266]
Тетрагидрофуран	$1,6 \pm 0,3$	295	25,0	[266]
Бензол	9,1	298		[267]
$CS_2$	18,5	298		[267]
$C_{70}$ в $CS_2$	15,6	298		[267]
Бензол	$8,3 \pm 7$	298		[268]

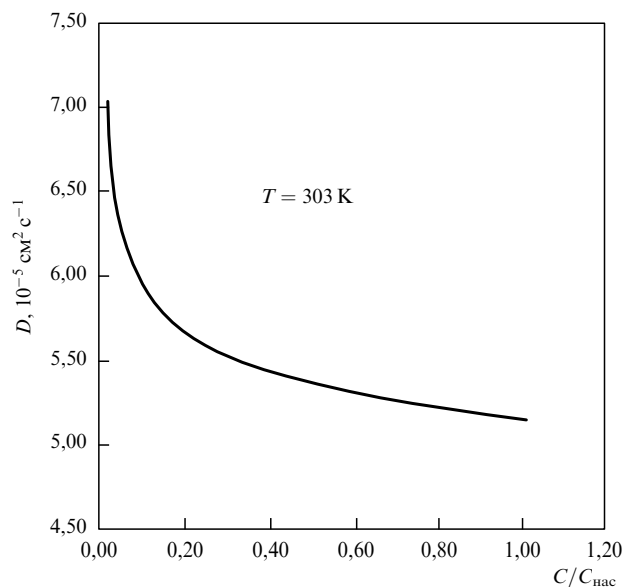


Рис. 14. Коэффициент диффузии  $C_{60}$  в толуоле, вычисленный с учетом образования кластеров [269]

ренным выше. По-видимому, это явление имеет универсальный характер, хотя из представленных в таблице данных следует значительное различие характерного размера кластера фуллеренов в различных растворителях.

Существование фуллеренов в растворах в виде кластеров, средний размер которых зависит от концентрации раствора, наводит на мысль о зависимости коэффициента диффузии фуллеренов в растворе от их концентрации. В самом деле, при малой концентрации раствора кластеры почти не образуются, и коэффициент диффузии определяется соответствующим значением для единичной молекулы фуллерена. С ростом концентрации фуллеренов в растворе растет средний размер кластера, а следовательно, падает коэффициент диффузии фуллерена. Результаты расчета зависимости коэффициента диффузии фуллерена  $C_{60}$  в растворах от концентрации, выполненного с учетом образования кластеров в работе [269], представлены на рис. 14. При этом для расчета функции распределения кластеров по размерам использовался описанный выше термодинамический подход, основанный на капельной модели кластера. Как следует из этих данных, коэффициент диффузии фуллеренов в растворах, близких к насыщенным, примерно на 30 % ниже соответствующего значения для отдельных молекул, что связано с возможностью образования в растворе кластеров из молекул фуллеренов.

Зависимость коэффициента диффузии фуллеренов от их концентрации может быть использована для диффузионного обогащения раствора, содержащего фуллерены двух типов с сильно различающимися концентрациями. В этом случае фуллерен, представляющий собой малую примесь в растворе, должен иметь более высокий коэффициент диффузии, чем фуллерен, концентрация которого близка к насыщенной. В нестационарных условиях на расстоянии порядка нескольких длин диффузии  $L_d \sim (D\tau)^{1/2}$  от твердого источника смеси фуллеренов должно наблюдаться заметное обогащение раствора по отношению к малой примеси фуллерена. Здесь  $\tau$  — характерное время процесса удаления раствора.



Возможно, данный эффект может быть использован для выделения и очистки высших фуллеренов, содержание которых в фуллеренсодержащей саже обычно весьма мало.

## 7. Фуллерены в конденсированных системах

### 7.1. Структура фуллеритов

Твердое состояние связанных молекул фуллерена называют фуллеритом. Рассмотрим сначала систему такого рода, состоящую из молекул  $C_{60}$ . Эта система представляет собой типичный молекулярный кристалл, в котором взаимодействие между атомами углерода внутри молекулы  $C_{60}$  существенно сильнее, чем между атомами соседних молекул. Отдельные молекулы  $C_{60}$  следует рассматривать как инертные молекулы, сохраняющие свою индивидуальность во взаимодействиях с другими подобными молекулами. Отсюда следует, что структура конденсированной системы во многом подобна структуре твердых инертных газов, элементами которой также являются сферически-симметричные атомные частицы. Поэтому можно ожидать, что кристалл фуллерена будет иметь структуру плотной упаковки, подобную кристаллам инертных газов. В этой структуре [271–274] каждая молекула (атом) имеет 12 ближайших соседей. Существуют две таких структуры — гранцентрированная кубическая и гексагональная, причем выбор между ними связан с деталями взаимодействия молекул, в том числе с условиями выращивания кристалла.

Согласно экспериментальным данным при относительно высоких температурах для описания кристалла фуллерена, состоящего из молекул  $C_{60}$ , применима модель жестких шаров, отвечающая структурам плотной упаковки. При температурах порядка комнатной наблюдаются обе структуры плотной упаковки, как гранцентрированная кубическая, так и гексагональная [6, 51, 52, 275–280], хотя гранцентрированная кубическая структура является предпочтительной. Расстояние между ближайшими соседями при комнатной температуре, согласно этим измерениям, составляет  $1,001 \pm 0,001$  нм, причем погрешность связана с использованием разных подложек для напыления образцов. В рамках структуры плотной упаковки это соответствует плотности кристалла рассматриваемого фуллерена  $\rho = 1,69$  г см<sup>-3</sup>.

Построим структуру кристалла фуллерена с плотной упаковкой, опираясь на параметры парного взаимодействия молекул фуллерена. Для этого примем диаметр шаров равным диаметру молекулы, т.е. расстоянию между диаметрально противоположными атомами молекулы, а потенциал взаимодействия будем считать зависящим от расстояния между шарами. В соответствии с ранее приведенной информацией радиус шаров равен 0,67 нм, а расстояние между шарами равно около 0,33 нм. Такая модель относится к случаю высоких температур, когда каждая молекула может свободно вращаться в своем узле кристаллической решетки. При низких температурах становится существенной структура поверхности молекулы  $C_{60}$ , так что свойства кристалла зависят от анизотропии потенциала взаимодействия, т.е. от того, какими частями молекулы повернуты друг к другу. Принимая это во внимание, рассмотрим характер взаимодействия двух молекул  $C_{60}$ . Потенциал

взаимодействия двух молекул фуллерена  $C_{60}$  может быть построен из двух частей [326–328]. Первая часть является суммой парных потенциалов взаимодействия между каждыми парами атомов углерода, принадлежащих разным молекулам. Вторая часть определяется зарядами, распределенными на поверхности молекул фуллеренов в соответствии с образуемыми химическими связями. В простейшей модели этот заряд распределен так, что на каждой из 30 средин двойных связей сосредоточен заряд  $-q$ , а в каждом из центров пятиугольников заряд  $5q/2$ , причем  $0,23e < q < 0,28e$  ( $e$  — заряд электрона). Вращение молекул фуллерена, которое имеет место при температурах выше 259 К, приводит к усреднению второй части потенциала взаимодействия молекул, которая тем самым оказывается равной нулю, поскольку средний заряд молекулы равен нулю. Параметры потенциала взаимодействия двух молекул фуллеренов, усредненного по ориентациям молекул, соответствуют равновесному расстоянию между молекулами 10,06 Å и глубине ямы 0,32 эВ.

Фазовый переход в кристалле фуллерена  $C_{60}$  имеет место при температуре 257 К [12, 282, 283] и является переходом первого рода. При высоких температурах молекулы  $C_{60}$  могут "свободно" вращаться, тогда как при низких температурах свободное вращение прекращается и становится существенной анизотропия взаимодействия соседних молекул фуллерена. Это приводит к небольшому изменению расстояния между ближайшими молекулами, и поскольку переход происходит скачком, он соответствует фазовому переходу первого рода. Происходящее при этом изменение постоянной кристаллической решетки относительно невелико. Так, согласно измерениям [13], выполненным на основе методов рентгеновского нейтронного анализа, постоянная решетки изменяется с  $1,4154 \pm 0,0003$  нм до  $1,4111 \pm 0,0003$  нм (т.е. на  $0,43 \pm 0,06$  %) при переходе от свободного к "замороженному" вращению молекул. Отметим, что на самом деле вращение молекул  $C_{60}$  при высоких температурах не является свободным [284]; оно заторможено из-за анизотропного взаимодействия молекул. Так, при температуре 283 К период вращения молекул  $C_{60}$  в кристалле составляет  $9,1 \cdot 10^{-12}$  с, что только в три раза больше соответствующего значения для свободного вращения изолированных молекул [329]. При температуре ниже 260 К оно изменяется скачком, достигая  $2 \cdot 10^{-9}$  с [329, 330].

Рассматриваемый фазовый переход кристалла фуллерена  $C_{60}$  при температуре 257 К приводит к небольшому изменению разных параметров кристалла и поэтому фиксируется различными методами. К ним относятся дифракция рентгеновского излучения [331], неупругое рассеяние нейтронов [75, 332–334], ядерный магнитный резонанс [53, 281, 335], скачок в удельной теплоемкости кристалла [336–338], спектроскопия комбинационного рассеяния [339–341], дифракция электронов [342], измерение времени жизни позитронов в кристалле [285]. Совокупность этих данных позволяет провести всесторонний анализ рассматриваемого фазового перехода. На рис. 15 в качестве примера такого рода представлено электрическое сопротивление кристаллического фуллерена  $C_{60}$  в области фазового перехода.

Отметим, что при низкой температуре, когда молекулы фуллерена  $C_{60}$  ориентированы, симметрия кристаллической решетки не согласуется со структурой соста-

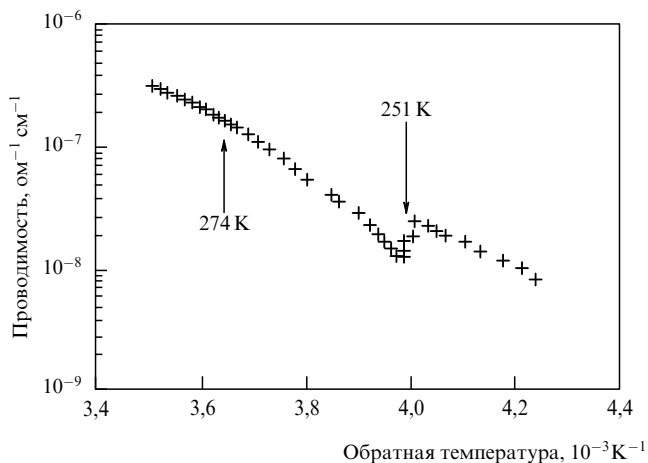


Рис. 15. Электрическое сопротивление кристаллического фуллерена  $C_{60}$  в районе фазового перехода кристалла [369]

вляющих ее молекул. Действительно, молекула  $C_{60}$  имеет симметрию  $Y$  икосаэдра, тогда как гранцентрированная кубическая решетка характеризуется симметрией куба, т.е. оптимальной для нее является симметрия  $O_h$ . Тем не менее другие симметрии решетки для молекул фуллеренов оказываются еще менее подходящими. Например, симметрия молекулы  $C_{60}$  могла бы в большей степени соответствовать решетке с симметрией икосаэдра, в которой каждая молекула имеет 12 ближайших соседей, но расстояния между ними не являются строго фиксированными. Однако тогда молекулы должны быть обращены друг к другу пятиугольниками. А такая конфигурация не является оптимальной, поскольку в центрах пятиугольников сосредоточены заряды одинакового знака. Оптимальной конфигурацией для взаимодействия двух молекул  $C_{60}$  является такая, что молекулы обращены друг к другу шестиугольниками, причем центры этих шестиугольников смещены относительно друг друга на величину 0,09 нм [75]. Поскольку в кристалле это не может выдерживаться для всех молекул, то энергия, приходящаяся на одну связь в кристалле ( $6,1 \text{ ккал моль}^{-1}$ ) несколько ниже максимальной энергии притяжения двух молекул  $C_{60}$  ( $7,3 \text{ ккал моль}^{-1}$ ).

Пользуясь современными представлениями, опишем свойства кристаллической решетки фуллерена  $C_{60}$  при низкой температуре. В этом случае в элементарной ячейке содержится четыре молекулы. Эти молекулы образуют тетраэдр, так что в каждом тетраэдре ориентация молекул повторяется. Эти тетраэдры образуют свою кристаллическую решетку, которая является простой кубической. Чтобы убедиться в этом, составим гранцентрированную кубическую решетку, которую образуют молекулы фуллеренов, в виде вставленных друг в друга четырех кубических решеток. Первая из них включает молекулы, находящиеся в вершинах кубов гранцентрированной кубической решетки, три другие состоят из молекул, находящихся на гранях этой решетки. Эти три решетки могут быть получены из первой сдвигом молекул по двум координатам  $x$  и  $y$  на величину  $a/2$ , где  $a$  — постоянная решетки. Тетраэдр, состоящий из ориентированных молекул, включает по одной молекуле из каждой из указанных решеток. Тем самым, кристаллическая решетка, составленная из тетраэдров, представляет собой простую кубическую

решетку. Предполагая возможность двух типов ориентаций молекул в тетраэдре, можно объяснить фазовый переход, который наблюдается при температуре 90 К [75, 343–347]. Возможно, число таких конфигураций ориентированных молекул больше [328]. Тогда переходы между этими состояниями могут привести к дополнительным фазовым переходам. Этим могут быть объяснены наблюдаемые при температуре около 160 К аномалии в затухании звука [348], изменение структурных параметров [343, 346] и диэлектрической проницаемости [349] кристалла, скачок в теплоемкости [337] и теплопроводности [345]. Все это свидетельствует о сложной картине ориентаций в кристалле взаимодействующих молекул  $C_{60}$ .

Поскольку симметрия молекул  $C_{60}$  не вполне соответствует симметрии кристаллов со структурой плотной упаковки, которые образуют молекулы фуллеренов, соседние молекулы в кристалле ориентированы относительно друг друга неоптимальным образом. Это создает некоторую нестабильность структуры, которая проявляется в нарушении структуры в форме двойникования (twinning). Это явление связано с переходами между гексагональной и гранцентрированной кубической решеткой. В кристалле  $C_{60}$  оно сопровождается возникновением ряда переходных структур [350–353], включающих "звезды", многоугольники и т.д. Нарушение симметрии кристалла фуллерена связано также с характером роста кристалла на определенной подложке [351, 354, 355].

Кристаллическое строение твердого  $C_{70}$  при температурах порядка комнатной, как и в случае  $C_{60}$ , соответствует одной из структур плотной упаковки [286, 356–360]. Сосуществование гексагональной и гранцентрированной кубической фазы в кристалле  $C_{70}$  зависит от типа подложки, характера процесса формирования кристалла и чистоты используемого продукта. Расстояние между ближайшими соседями составляет  $10,6 \text{ \AA}$  [286], что несколько превышает соответствующую величину для кристалла  $C_{60}$ . В смешанном  $C_{60}$ – $C_{70}$ -кристалле среднее расстояние между соседними молекулами составляет  $10,4 \text{ \AA}$  [360].

Как и в случае кристалла  $C_{60}$ , при высоких температурах молекулы  $C_{70}$  в кристалле могут более или менее свободно менять свою ориентацию, тогда как при низких температурах устанавливается определенная ориентация вращающихся молекул. Фазовый переход происходит при температуре приблизительно 280 К [361]. Кроме того, фазовый переход между разными ориентациями молекул имеет место при температуре 85 К [361]. При низких температурах ориентация молекул  $C_{70}$  соответствует ромбоэдрической моноклинной структуре [358, 361–363].

## 7.2. Электрические и механические свойства твердых фуллеренов

Твердые фуллерены (фуллериты) представляют собой полупроводники, которые характеризуются шириной запрещенной зоны 1,5–1,95 эВ ( $C_{60}$ ) [8, 94], 1,91 эВ ( $C_{70}$ ) [10], 0,5–1,7 ( $C_{78}$ ) [287] и 1,2–1,7 эВ ( $C_{84}$ ) [11, 288, 289]. Изучение электрических характеристик поликристаллических образцов  $C_{60}$  [11, 290, 291] показывает монотонную зависимость сопротивления образцов от температуры и ширины запрещенной зоны от давления. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны может

быть связана с тепловым расширением образца, которое играет ту же роль, что и снижение давления [12]. На эти зависимости могут влиять также локализованные состояния, связанные с ориентационным разупорядочением [11]. Рост ширины запрещенной зоны при давлениях выше  $2 \cdot 10^5$  атм указывает на отсутствие фазового перехода полупроводник–металл, который предсказывался ранее [10] при давлениях  $\sim 2 \cdot 10^6$  атм, и позволяет предполагать возможность образования при повышенных давлениях структуры твердого углерода с ковалентными связями между атомами углерода, принадлежащими различным молекулам  $C_{60}$ , как это имеет место в алмазе [11]. Это предположение подтверждается, в частности, результатами выполненного недавно эксперимента [293], согласно которому твердый фуллерит  $C_{60}$  под воздействием повышенного давления (до  $5 \cdot 10^4$  атм) и повышенной температуры может образовывать новые кристаллические структуры. Сжатие образца при температуре 600–700 К приводит к образованию структуры гранцентрированного куба с параметром решетки  $a_0 = 13,6$  Å, что на 5 % меньше соответствующего значения для исходной структуры фуллерена. Сжатие при температурах в диапазоне 800–1100 К приводит к формированию ромбоэдрической структуры, характеризующейся значениями параметров гексагональной решетки  $a_0 = 9,22$  Å,  $c_0 = 24,6$  Å. Полученные структуры характеризуются существенно меньшими значениями среднего расстояния между молекулами фуллеренов в исходном кристалле, так что между соседними молекулами фуллеренов в кристалле образуется химическая связь. Следует заметить, что описанные структуры метастабильны и при небольшом нагреве (до 600 К) в условиях атмосферного давления происходит восстановление исходной структуры фуллерена.

На структурную перестройку кристаллического фуллерита под воздействием сильного сжатия указывают также результаты спектральных и рентгеновских исследований образцов твердого  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , подверженных давлению до  $3,6 \cdot 10^5$  атм [292, 296]. Согласно этим измерениям кристаллические структуры, образующиеся в результате сжатия образцов, сохраняются также и при снятии нагрузки. При этом в зависимости от приложенного давления образуется одна из двух кристаллических структур, которые обладают различными оптическими характеристиками. Так, при нагрузке в диапазоне  $(6-18) \cdot 10^4$  атм образуется кристаллическая структура, непрозрачная в ближней ИК-области спектра и имеющая спектр КР, отличающийся от соответствующей характеристике исходного материала более широкими полосами поглощения. При нагрузках свыше  $1,8 \cdot 10^5$  атм образуется кристалл, прозрачный для ближнего ИК-излучения со взаимно перекрывающимися линиями КР. Как показали измерения, кристаллический фуллерит в этом состоянии характеризуется высокой твердостью по отношению к скручивающей деформации, превышающей соответствующее значение для алмаза. Перекрытие линий КР указывает на образование химической связи между соседними молекулами фуллеренов, т.е. фактически на полимеризацию молекулярного кристалла. Возможность образования кристаллической структуры алмаза из поликристаллического фуллерена  $C_{60}$ , подверженного давлению около  $2 \cdot 10^5$  атм при комнатной температуре, отмечалась в работе [294], где использована та же методика и установка, что и в цитированной

выше работе [11]. Отметим, что для превращения поликристаллического графита в алмаз необходимо подвергнуть его давлению примерно  $(3-5) \cdot 10^6$  атм [295].

Наряду с шириной запрещенной зоны важными характеристиками полупроводниковых материалов являются характер и время релаксации носителей. Экспериментальное исследование характера релаксации в пленке фуллерена  $C_{60}$  [297] показывает неэкспоненциальный ход этого процесса с характерными временами релаксации  $\tau \sim 5 \cdot 10^{-8}$  с. Отсутствие температурной зависимости для времени релаксации в области температур 150–400 К и другие закономерности процесса свидетельствуют как о локализации носителей, так и о прыжковом механизме рекомбинации, включающем в себя туннельный переход электронов между локализованными состояниями.

### 7.3. Новые сверхпроводники

Одно из направлений физики фуллеренов связано с исследованием сверхпроводников на основе фуллеренов. Это направление возникло в начале 1991 г., когда было показано, что легирование твердого фуллерена  $C_{60}$  небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала с металлической проводимостью, который при низких температурах переходит в сверхпроводящее состояние [14, 15, 60–62, 298–301]. Этот материал получают в результате обработки пленок или поликристаллических образцов фуллерена  $C_{60}$  парами щелочного металла при температуре в несколько сот градусов Цельсия. Сверхпроводящими свойствами обладает большинство соединений твердых фуллеренов, которые образуются в результате интеркалирования атомов щелочных металлов в кристаллическую структуру  $C_{60}$  в стехиометрическом отношении либо  $X_3C_{60}$ , либо  $XY_2C_{60}$  ( $X, Y$  — атомы щелочного металла). В табл. 6 представлены параметры сверхпроводящих соединений указанного типа [303]. Отметим для сравнения, что критическая температура, характеризующая сверхпроводимость графита, интеркалированного калием, составляет 0,55 К [302], тогда как для соединения  $K_3C_{60}$  она составляет 19 К. Значение критической температуры рассматриваемых соединений фуллеренов оказалось рекордным для молекулярных сверхпроводников.

**Таблица 6.** Значения критической температуры сверхпроводимости  $T_c$ , параметра решетки  $a_0$  и доли структуры ГКЦ для поликристаллических образцов  $X_3C_{60}$  или  $XY_2C_{60}$  [304]. (Два образца  $Na_2CsC_{60}$  отличаются друг от друга способом изготовления)

Материал	$T_c$ , К	$a_0$ , нм	Объемная доля ГКЦ, %
RbCs <sub>2</sub> C <sub>60</sub>	33	1,4555 ± 0,0007	60
Rb <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>	31	1,4431 ± 0,0006	60
Rb <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	29	1,4384 ± 0,0010	70
KRb <sub>2</sub> C <sub>60</sub>	27	1,4323 ± 0,0010	84
K <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>	24	1,4292 ± 0,0010	60
K <sub>2</sub> RbC <sub>60</sub>	23	1,4243 ± 0,0010	75
K <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	19	1,4240 ± 0,0006	70
Na <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>	12	1,4134 ± 0,0006	72
Li <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>	12	1,4120 ± 0,0021	1
Na <sub>2</sub> RbC <sub>60</sub>	2,5	1,4028 ± 0,0011	2
Na <sub>2</sub> KC <sub>60</sub>	2,5	1,4025 ± 0,0010	0,1
Na <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>	12		36
Na <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>	12		6
C <sub>60</sub>		1,4161 ± 0,0009	

Удобный метод анализа электрических параметров твердых фуллеренов с металлической проводимостью основан на измерении параметра Холла. Предположим, что на каждую молекулу  $C_{60}$  в соединении типа  $K_3C_{60}$  приходится по три электрона в зоне проводимости, и воспользуемся классической формулой для проводимости пленки  $\sigma = N_e e^2 \tau / m_*$ , где  $N_e$  — плотность электронов,  $m_*$  — их приведенная масса,  $\tau$  — характерное время рассеяния электронов. Тогда из измерений [301] следует, что последняя величина весьма мала ( $\tau = 3 \cdot 10^{-16}$  с для  $K_3C_{60}$ ). Столь малое значение времени рассеяния объясняется [301] мелкозернистой структурой исследуемой пленки, которая состоит из гранул размером 6–8 нм. Изменение знака параметра Холла при изменении температуры указывает на изменение знака основных носителей, т.е. на переход от электронного механизма проводимости к дырочному. Такой переход является характерным для наполовину заполненной зоны проводимости, полное заполнение которой происходит в  $K_6C_{60}$ .

Определенную информацию о свойствах сверхпроводящего состояния твердых фуллеренов дает исследование удельной намагниченности сверхпроводящих соединений фуллеренов. Так, измерение температурной зависимости удельной намагниченности сверхпроводящего образца  $K_3C_{60}$  [59] указывает на наличие сильного эффекта Мейсснера, подтверждающего сверхпроводимость образца при температурах ниже 18 К.

Принципиальное значение имеет корреляция между постоянной кристаллической решетки  $a_0$  рассматриваемых соединений, которая имеет гранцентрированную кубическую структуру, и критической температурой сверхпроводимости [303, 304] (рис. 16). Линейный характер этой зависимости, по-видимому, свидетельствует о

роли обменного взаимодействия электронов в механизме сверхпроводимости в рассматриваемых соединениях фуллеренов. Анализ показывает, что в случае фонованного механизма спаривания энергия фононов, ответственных за спаривание электронов сверхпроводимости, равна 300 К, а параметр электрон-фононного взаимодействия, приводящего к спариванию электронов, составляет  $V \approx 0,03$  эВ, причем эти величины не зависят от сорта интеркалированных атомов. Последнее указывает на определяющий вклад внутримолекулярных колебаний  $C_{60}$  в энергию спаривания электронов, определяющей параметры сверхпроводимости. Следует обратить внимание на особую роль в сверхпроводимости соединений фуллеренов длинноволновой области фонованного спектра твердого фуллерена  $C_{60}$  [364], которая согласно спектральным измерениям [365] имеет особенности. Эта часть спектра, отвечающая межмолекулярным колебаниям решетки с энергией около  $40 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, вносит ощутимый вклад в фонованый механизм спаривания электронов, которое определяет возникновение сверхпроводимости.

Рассматриваемая корреляция между постоянной кристаллической решетки  $a_0$  и критической температурой сверхпроводимости фуллеридов щелочных металлов может быть использована для объяснения измеренной зависимости температуры сверхпроводимости от приложенного давления [305–307]. Предполагая, что давление изменяет постоянную решетки и тем самым изменяет критическую температуру сверхпроводимости, можно объяснить характер этой зависимости. В частности, для  $Rb_3C_{60}$  [307] величина  $dT_c/dp \approx -1 \text{ К кбар}^{-1}$ . Это соответствует значению коэффициента  $dT_c/da_0 \approx 2,36 \text{ К нм}^{-1}$ , что совпадает с соответствующим значением, восстановленным на основании данных табл. 6.

Наряду с фонованым механизмом образования куперовских пар [308–310] обсуждается и чисто электронный механизм спаривания [311,312]. Некоторую информацию об этом может дать изотопическая зависимость критической температуры  $T_c$ . Анализ экспериментального исследования изотопного эффекта для сверхпроводника  $Rb_3C_{60}$  [313] показал снижение величины  $T_c$  на  $0,65 \pm 0,10 \text{ К}$  при замене  $^{12}\text{C}$  на  $^{13}\text{C}$ . Это составляет  $75 \pm 5 \%$  того изменения, которое было бы при электрон-фононном механизме спаривания. Исследование изотопического эффекта в сверхпроводимости  $K_3C_{60}$  [314] свидетельствует о снижении температуры сверхпроводимости изотопозамещенного  $K_3C_{60}$  с 19,2 до 18,8 К, что также составляет только часть изменения, соответствующего электрон-фононному механизму спаривания. Практическое отсутствие зависимости критической температуры от массы изотопа рубидия, обнаруженное в работе [315] при использовании образцов с чистыми  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ , а также с естественным отношением концентраций указанных изотопов 72 : 28, привело авторов работы к выводу о незначительном вкладе фонованного механизма спаривания электронов в энергию расщепления, определяющую сверхпроводимость исследуемого материала. Однако вопрос о механизме сверхпроводимости соединений на основе фуллеренов остается открытым и требует дальнейших исследований.

Таким образом, наиболее надежным результатом изучения сверхпроводимости кристаллических фуллеренов, легированных атомами щелочных металлов,

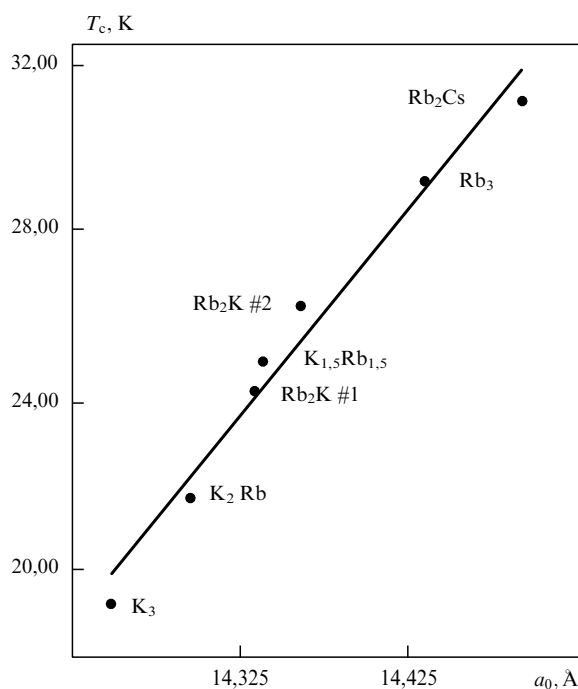


Рис. 16. Зависимость критической температуры сверхпроводимости твердых фуллеренов, легированных атомами щелочных металлов, от параметра  $a_0$  кристаллической решетки ГЦК [7, 11]

является корреляция между постоянной гранецентрированной кубической кристаллической решетки рассматриваемых соединений и их критической температурой сверхпроводимости, которая представлена на рис. 16. Как следует из этой зависимости [316, 317], замена одного типа внедренного атома другим влияет на параметры сверхпроводимости в той степени, в которой это изменяет константу кристаллической решетки. Повидимому, это является косвенным свидетельством роли обменного электрон-электронного взаимодействия в создании сверхпроводимости. Можно предположить, что указанная зависимость между критической температурой сверхпроводимости и постоянной кристаллической решетки сохраняется также при переходе от  $C_{60}$  к высшим фуллеренам, кристаллическая решетка которых характеризуется более высоким значением параметра  $a_0$  [316, 317]. Критическая температура для сверхпроводимости материалов на основе высших фуллеренов оценивалась в работах [316, 317] с использованием экстраполяции линейной зависимости этого параметра от постоянной кристаллической решетки  $a_0$  с гранецентрированной кубической структурой. Следует ожидать, что предполагаемое соответствие между сверхпроводящими свойствами материалов на основе  $C_{60}$  и высших фуллеренов проявится наиболее сильно в случае, когда форма молекулы фуллерена близка к сферической, что отвечает молекуле  $C_{60}$ . Указанному требованию неплохо удовлетворяют молекулы  $C_{76}$  и  $C_{84}$ , которые, в отличие от  $C_{70}$ , имеют близкие значения трех длин главных осей симметрии. Результаты экстраполяции значений  $T_c$  для сверхпроводящих материалов на основе молекул  $C_{76}$  и  $C_{84}$ , полученные в работах [316, 317], представлены в табл. 7. Как видно, несмотря на относительно небольшое различие (менее 10 %) в значениях постоянной решетки для сверхпроводящих материалов на основе  $C_{60}$  и высших фуллеренов, переход к высшим фуллеренам обещает значительное повышение критической температуры сверхпроводимости. Экспериментальное подтверждение выводов о возможности высокотемпературной сверхпроводимости материалов на основе высших фуллеренов пока отсутствует, что связано, на наш взгляд, с трудностью получения чистых высших фуллеренов в макроскопических количествах, достаточных для экспериментов со сверхпроводимостью. Указанные трудности усугубляются наличием большого числа изомерных модификаций молекул высших фуллеренов [325] и отсутствием надежных методов сепарации и очистки этих модификаций.

**Таблица 7.** Значения постоянной решетки ГЦК  $a_0$  и критической температуры сверхпроводимости  $T_c$ , вычисленные для твердых высших фуллеренов, легированных атомами щелочных металлов [18, 317]

Материал	$a_0$ , Å	$T_c$ , К
$K_3C_{76}$	15,12	62
$K_2RbC_{76}$	15,17	64
$K_{1,5}Rb_{1,5}C_{76}$	15,21	67
$Rb_3C_{76}$	15,30	72
$RB_2CsC_{76}$	15,37	76
$K_3C_{84}$	15,54	84
$K_2RbC_{84}$	15,59	86
$K_{1,5}Rb_{1,5}C_{84}$	15,63	88
$Rb_3C_{84}$	15,72	92
$RB_2CsC_{84}$	15,79	96

#### 7.4. Оптические свойства материалов на основе фуллеренов

Поскольку фуллерены являются полупроводниками с небольшой шириной запрещенной зоны (для монокристаллического фуллерена  $C_{60}$  она равна 1,5 эВ), они должны проявлять свойства фотопроводимости при освещении видимым излучением. В результате этого процесса электрон переводится в зону проводимости. Это явление наблюдалось в работе [318] при использовании пленки на основе поливинилкарбазола, которая насыщалась смесью фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , растворенных в толуоле. Согласно выполненным измерениям спектр фотопоглощения использованной пленки включает диапазон длин волн от 280 до 680 нм, а квантовый выход, представляющий собой вероятность образования электронно-ионной пары при поглощении одного фотона, составляет 0,9. По этим параметрам рассматриваемый материал является одним из лучших фотопроводящих органических материалов.

Фуллерен  $C_{60}$  является подходящим материалом для оптических преобразований, связанных с удвоением и утроением частоты падающего излучения. Это было продемонстрировано в работе [319], где была измерена оптическая нелинейная восприимчивость третьего порядка для линейно поляризованного лазерного излучения с длиной волны  $\lambda = 1,064$  нм. Высокие значения этого и других нелинейных параметров связаны с характером поглощения и излучения света фуллеренами. Они показывают, что фуллерены являются перспективным оптическим материалом.

Экспериментальные исследования эффекта нелинейной прозрачности фуллеренсодержащих растворов и соединений [320–324] открывают возможности их использования в качестве основы оптических затворов — ограничителей интенсивности лазерного излучения. Продемонстрируем это на измерениях [320], где показан эффект снижения прозрачности растворов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в метилхлориде и толуоле под действием излучения. В качестве источника излучения использовались импульсы второй гармоники неодимового лазера с длиной волны  $\lambda = 532$  нм и длительностью 8 нс. Эти растворы поглощают излучение, пока его мощность не превысит определенный уровень. Так, раствор с прозрачностью 63 % ограничивает интенсивность проходящего излучения величиной  $\sim 10^7$  Вт см<sup>-2</sup>, в то время как раствор с прозрачностью 80 % характеризуется примерно на порядок более высокой пороговой интенсивностью излучения. Такого же порядка оказывается пороговая интенсивность  $C_{70}$  в толуоле с прозрачностью 70 %. Пороговая интенсивность, характеризующая оптический затвор на основе растворов фуллеренов, в несколько раз ниже соответствующего значения для материалов, традиционно используемых в подобных целях (индантрон, фталоцианин хлоралюминия и др.). Физический механизм, определяющий принцип действия оптического затвора на основе фуллеренов, связан с тем обстоятельством, что при поглощении молекулой  $C_{60}$  или  $C_{70}$  кванта света с  $\lambda = 532$  нм образуется молекула в триплетном состоянии, которая характеризуется сечением поглощения данного кванта, в несколько раз превышающим соответствующее значение для невозбужденной молекулы. Нелинейные оптические свойства фуллеренов [318–324] могут стать основой для создания на базе фуллеренов специальных нелинейных оптических эле-

ментов для оптических цифровых процессоров, а также для защиты оптических сенсорных датчиков от интенсивного облучения. Все это свидетельствует о перспективности использования фуллеренов в качестве оптического материала.

## 8. Заключение

Фуллерены, существование которых было установлено в середине 80-х годов, а эффективная технология получения разработана в 1990 г., уже составили основу серьезного научного направления, имеющего как фундаментальное, так и прикладное значение. Эта модификация углерода уже преподнесла ученым целый ряд сюрпризов, так что можно ожидать их и в дальнейшем, что требует внимания к данному объекту. Отметим, что фуллерены по сути дела являются рукотворным материалом, который стал плодом высокоразвитой науки и технологии. Поэтому ценность этого объекта состоит не только в новых материалах, технологиях и приложениях, но и в создании новых концепций, которые в чем-то меняют наше отношение к знакомому и понятному миру.

Авторы благодарны проф. Г.Н. Жижину за полезные обсуждения. Работа частично поддержана Российским Фондом фундаментальных исследований, а также Фондом интеллектуального сотрудничества в рамках Программы "Фуллерены и атомные кластеры".

## Список литературы

1. Най Дж *Физические свойства кристаллов* (М.: Мир, 1967)
2. Rohlfing E A, Cox D M, Kaldor A J. *Chem. Phys.* **81** 162 (1984)
3. Kroto H W et al. *Nature* **318** 162 (1985)
4. Iijima S *Nature* **354** 56 (1991)
5. Ebbesen T W, Ajayan P M *Nature* **358** 220 (1992)
6. Krätschmer W et al. *Nature* **347** 354 (1990)
7. Hauffler R E et al. *J. Phys. Chem.* **94** 8634 (1990)
8. Ajie H et al. *J. Phys. Chem.* **94** 8630 (1990)
9. Saito S, Oshiyama A *Phys. Rev. Lett.* **66** 1350 (1991)
10. Achiba Y et al. *Chem. Lett.* 1233 (1991)
11. Kikuchi K et al. *Chem. Lett.* 1607 (1991)
12. Heyney P A et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 2911 (1991)
13. Heyney P A et al. *Phys. Rev. B* **45** 4544 (1992)
14. Huddon R C et al. *Nature* **350** 320 (1991)
15. Hebard A F et al. *Nature* **350** 600 (1991)
16. Zhou O et al. *Science* **255** 833 (1992)
17. Fleming R M et al. *Nature* **352** 787 (1991)
18. Безмельницын В Н, Елецкий А В *Сверхпроводимость: Физика, химия, техника* **6** 437 (1993)
19. Ruoff R S et al. *Nature* **361** 140 (1993)
20. Tutt L W, Kost A *Nature* **356** 225 (1992)
21. *Science News* Nov. **16** 310 (1990)
22. Requeiro N M et al. *Nature* **355** 237 (1992)
23. Slanina Z et al. *J. Mol. Struct. Theochem* **202** 169 (1989)
24. Bocquillon G et al. *J. Phys. Chem.* **97** 12924 (1993)
25. Hirai H et al. *Appl. Phys. Lett.* **64** 1797 (1994)
26. Bhushan B, Ruan J, Gupta B K J. *Phys. D* **26** 1319 (1993)
27. Zhao Y B et al. *Appl. Phys. Lett.* **64** 577 (1994)
28. Hawkins J M et al. *Acc. Chem. Res.* **25** 150 (1992)
29. Guo B C et al. *J. Chem. Phys.* **97** 5243 (1992)
30. Bethune D S et al. *Nature* **366** 123 (1993)
31. Ebbesen T et al. *Chem. Phys. Lett.* **209** 83 (1992)
32. Iijima S, Ichihashi T *Nature* **363** 603 (1993)
33. Bethune D S et al. *Nature* **363** 605 (1993)
34. Ajayan P M, Iijima S *Nature* **361** 333 (1993)
35. Tsang S C, Harris P F J, Green M L *Nature* **362** 520 (1993)
36. Ajayan P M et al. *Nature* **362** 522 (1993)
37. Елецкий А В *УФН* **164** 1007 (1994)
38. Osawa E *Kogaku (Kyoto)*, Jap. **25** 854 (1970)
39. Ioshida Z, Osawa E *Aromaticity (Kyoto)*, Jap. (1971)
40. Бочвар Д А, Гальперн Е Г *ДАН СССР* **209** 610 (1973)
41. Станкевич И В, Никеров М В, Бочвар Д А *Успехи химии* **53** 640 (1984)
42. Davidson R A *Theor. Chim. Acta* **58** 193 (1984)
43. Haymet A D J *J. Am. Chem. Soc.* **108** 319 (1986)
44. Kroto H W *Science* **242** 1139 (1988)
45. Zhang Q L et al. *J. Phys. Chem.* **90** 525 (1986)
46. Kaldor A et al. *Zs. Phys.* **3** 195 (1986)
47. O'Keefe A, Ross M M, Baronavski A P *Chem. Phys. Lett.* **130** 17 (1986)
48. Hahn M Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **130** 12 (1986)
49. O'Brien S C et al. *Chem. Phys. Lett.* **132** 99 (1986); *J. Chem. Phys.* **88** 220 (1988)
50. Cox D M, Reichmann K C, Kaldor A J. *Am. Chem. Soc.* **110** 1588 (1988)
51. Bethune D S et al. *Chem. Phys. Lett.* **179** 219 (1990)
52. Meijer G, Bethune D S *J. Chem. Phys.* **93** 7800 (1990)
53. Johnson R D, Meijer G, Bethune D S *J. Am. Chem. Soc.* **112** 8983 (1990)
54. Krätschmer W, Fostiropoulos K, Huffman D R *Chem. Phys. Lett.* **170** 167 (1990)
55. Krätschmer W, Fostiropoulos K, Huffman D R, in *Dusty Objects in the Universe* (Eds E Bussoletti, A A Cittone) (Dordrecht: Kluwer, 1990) p. 89
56. Taylor R et al. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1423 (1990)
57. Kroto H W, in *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Galaxy* (Eds A Leger et al.) (Dordrecht: Reidel, 1987)
58. Foing B H, Ehrenfreund P *Nature* **369** 296 (1994)
59. Maler J P *Nature* **370** 423 (1994)
60. Holczer H et al. *Science* **252** 1154 (1991)
61. Rosseinsky M J et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 2830 (1991)
62. Wang H H et al. *Inorg. Chem.* **30** 2838 (1991)
63. *Clusters and Fullerenes* (Eds V Kumar, T P Martin, E Tosatti) (Singapore: World Scientific, 1993)
64. Smalley R E *Acc. Chem. Res.* **25** 98 (1992)
65. Kroto H W, Allaf A W, Balm S P *Chem. Rev.* **91** 1213 (1991)
66. Curl R F, Smalley R E *Sci. Am.* **265** 54 (1991)
67. Hebard A F *Ann. Rev. Mat. Sci.* **23** 159 (1993)
68. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **161** 173 (1991)
69. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **163** 33 (1993)
70. Флинт Е Е *Начала кристаллографии* (М.: Высшая школа, 1961)
71. Mackay A L *Acta Crystallogr.* **15** 916 (1962)
72. Echt O, Satler K, Recknagel E *Phys. Rev. Lett.* **47** 1121 (1981)
73. Raoult B et al. *Phylos. Mag.* **608** 881 (1989)
74. Веселовский В С *Графит* (М.: Наука, 1960)
75. David W I F et al. *Nature* **353** 147 (1991)
76. Hedberg K et al. *Science* **254** 410 (1991)
77. Howkins J M et al. *Science* **252** 213 (1991)
78. Müller E W, Tsong T T *Field Ion Microscopy: Principles and Applications* (New York: Elsevier, 1969)
79. Tsong T T *Surf. Sci.* **70** 211 (1978)
80. Ohmae N, Tagawa M, Umeno M *J. Phys. Chem.* **97** 11366 (1993)
81. McKenzie D R et al. *Nature* **355** 622 (1992)
82. Ettl R et al. *Nature* **353** 149 (1991)
83. von Henden G et al. *J. Chem. Phys.* **95** 3835 (1991)
84. von Henden G, Gotts N G, Bowers M T *Nature* **363** 60 (1993)
85. von Henden G et al. *Chem. Phys. Lett.* **204** 15 (1993)
86. von Henden G et al. *Science* **259** 1300 (1993)
87. Guo B K, Kerns K P, Castleman A W *Science* **255** 1411 (1992)
88. Guo B K et al. *Science* **256** 515 (1992)
89. Wei S et al. *J. Phys. Chem.* **96** 4166 (1992)
90. Castleman A W *Zs. Phys. D* **26** 159 (1993)
91. Reddy B V, Khanna S N, Jena P *Science* **258** 1640 (1992)
92. Rantala T T et al. *Zs. Phys. D* **26** 255 (1993)
93. Weaver J H et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 1741 (1991)
94. Saito S, Oshiyama A *Phys. Rev. Lett.* **66** 2637 (1991)
95. Xu Z-D et al. *Chinese Sci. Bull.* **39** 1347 (1994)
96. Gu Zhennan et al. *J. Phys. Chem.* **95** 9615 (1991)
97. Pradeep T, Rao C N R *Mat. Res. Bull.* **26** 1101 (1991)

98. Hare J P, Kroto H W, Taylor R *Chem. Phys. Lett.* **177** 394 (1991)
99. Diederich F et al. *Science* **252** 548 (1991)
100. Khemani K S, Prato M, Wudl F *J. Org. Chem.* **57** 3254 (1992)
101. Chatterjee K et al. *J. Org. Chem.* **57** 3253 (1992)
102. Modak D K et al. *Indian J. Phys. A* **67** 307 (1993)
103. Dance I G et al. *J. Phys. Chem.* **95** 8425 (1991)
104. Brooks J D, Taylor G H *Carbon* **3** 185 (1965); *Nature* **206** 697 (1965); *Chem. Phys.* **4** 243 (1968)
105. Taylor R et al. *Nature* **366** 726 (1993)
106. Cox D M et al., in *Fullerenes* (Eds G S Hummond, V J Kuck) *ACS Symp. Ser.* (Washington: Am. Chem. Soc. Publ., 1992) Vol. 481, p. 117
107. Malhotra R *Ibidem*, p. 127
108. Huffman D R *Phys. Today* Nov., p. 22 (1991)
109. Денисов В Н и др. *ЖЭТФ* **102** 300 (1992)
110. Weeks D E, Harter W G *J. Chem. Phys.* **90** 4744 (1989)
111. Stanton R E, Newton M D *J. Phys. Chem.* **92** 2141 (1988)
112. Cyvin S J et al. *Chem. Phys. Lett.* **143** 377 (1988)
113. Wu Z C, Jelski D A, George T F *Chem. Phys. Lett.* **137** 291 (1987)
114. Cappelletti R L et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 3261 (1991)
115. Prassides K et al. *Chem. Phys. Lett.* **187** 455 (1991)
116. Coulombeau C et al. *J. Phys. Chem.* **96** 22 (1992)
117. Negri F, Orlandi G, Zerbetto F *Chem. Phys. Lett.* **144** 31 (1988)
118. Bethune D S et al. *Chem. Phys. Lett.* **179** 181 (1991)
119. Achiba Y et al. *J. Phys. Chem.* **98** 7933 (1994)
120. Saito Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **204** 277 (1993)
121. Kiang C-H et al. *J. Phys. Chem.* **98** 6612 (1994)
122. Imamura M et al. *Jap. J. Appl. Phys.* **33** (2) L1016 (1994)
123. Huira H et al. *Nature* **367** 348 (1994)
124. Saito Y et al. *Phys. Rev. B* **48** 1907 (1993)
125. Ruoff R S et al. *Nature* **364** 514 (1993)
126. Montmire J W, Dunlap B I, White C T *Phys. Rev. Lett.* **68** 631 (1992)
127. Hawada N, Sawada S I, Oshiyama A *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579 (1992)
128. Saito R, Fujita M, Dresselhaus M S *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204 (1992)
129. Yi J Y, Bernholt J *Phys. Rev. B* **47** 1708 (1993)
130. Ebbesen T W et al. *Nature* **367** 519 (1994)
131. Ruoff R S et al. *Science* **259** 346 (1993)
132. Subramoney S et al. *Nature* **366** 637 (1993)
133. Tsang S C et al. *Nature* **372** 159 (1994)
134. Pederson M R, Broughton J Q *Phys. Rev. Lett.* **69** 2689 (1993)
135. Heath J R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **107** 7779 (1985)
136. Cox D M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **108** 2457 (1986)
137. Roth L M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **113** 6298 (1991)
138. Kikuchi K et al. *J. Am. Chem. Soc.* **116** 9367 (1994)
139. Chai Y et al. *J. Phys. Chem.* **95** 7654 (1991)
140. Johnson R D et al. *Nature* **355** 239 (1992)
141. Yannoni C S et al. *Science* **256** 1191 (1992)
142. Hoinkis M et al. *Chem. Phys. Lett.* **198** 461 (1992)
143. Yannoni C S et al. *Synth. Metals.* **59** 279 (1993)
144. Yoshie K et al. *Appl. Phys. Lett.* **61** 2782 (1992)
145. Pradeep T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **114** 2272 (1992)
146. Pradeep T et al. *Ind. J. Chem. A* **31** (1992)
147. Bandow S et al. *J. Phys. Chem.* **97** 6101 (1993)
148. Gillan E G et al. *J. Phys. Chem.* **96** 6869 (1992)
149. Weaver J et al. *Chem. Phys. Lett.* **190** 460 (1992)
150. Guo T et al. *Science* **257** 1661 (1992)
151. Saunders M et al. *Science* **259** 1428 (1993)
152. Christian J J, Wan Z, Anderson S L *Chem. Phys. Lett.* **199** 373 (1992)
153. Christian J J, Wan Z, Anderson S L *J. Phys. Chem.* **96** 10597 (1992)
154. Moro L et al. *J. Phys. Chem.* **97** 6801 (1993)
155. Kikuchi K *185th Meeting Electrochem. Soc.* (San Francisco, 1994) Rep. 1363
156. Shinohara H N et al. *Ibidem*, Rep. 1371
157. Alvarez M et al. *J. Phys. Chem.* **95** 10561 (1991)
158. Suzuki S et al. *J. Phys. Chem.* **96** 7159 (1992)
159. Ross M M et al. *J. Phys. Chem.* **96** 5231 (1992)
160. Bandow S et al. *J. Phys. Chem.* **96** 9609 (1992)
161. Shinohara H N et al. *Nature* **357** 52 (1992)
162. Shinohara H N et al. *J. Phys. Chem.* **96** 3571 (1992)
163. Bandow S et al. *J. Phys. Chem.* **97** 6101 (1993)
164. Shinohara H N et al. *Mater. Sci. Engng. B* **19** 25 (1993)
165. Shinohara H N et al. *J. Phys. Chem.* **97** 4259 (1993)
166. Weiss F et al. *J. Am. Chem. Soc.* **110** 4465 (1988)
167. Yeretizian C et al. *Chem. Phys. Lett.* **196** 337 (1992)
168. Weiske T et al. *Angew. Chem. Int. Edn. eng.* **30** 884 (1991)
169. Weiske T, Bohme D K, Schwarz H J *J. Phys. Chem.* **95** 8451 (1991)
170. Ross M, Callahan J J *J. Phys. Chem.* **95** 5720 (1991)
171. Mowrey R C, Ross M, Callahan J J *J. Phys. Chem.* **96** 4755 (1992)
172. Caldwell K A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **113** 8519 (1991)
173. Caldwell K A, Gibin D E, Gross M L *J. Am. Chem. Soc.* **114** 3743 (1992)
174. Wan Z, Cristian J J, Anderson S L *J. Chem. Phys.* **96** 3344 (1992)
175. Campbell E E et al. *Zs. Phys. D* **23** 1 (1992)
176. Calahan J et al. *J. Phys. Chem.* **97** 20 (1993)
177. Cristian J J, Wan Z, Anderson S L *J. Chem. Phys.* **99** 3468 (1993)
178. McElvany S W *J. Phys. Chem.* **96** 4995 (1992)
179. Soderholm L et al. *J. Phys. Chem.* **96** 7153 (1992)
180. Wang L S et al. *Suppl. to Z. Phys. D* **26** 297 (1993)
181. Cioslowski J *J. Am. Chem. Soc.* **113** 4139 (1991)
182. Cioslowski J, Nanayakkara A *Phys. Rev. Lett.* **69** 2871 (1992)
183. Yoshida Y *Appl. Phys. Lett.* **64** 3048 (1994)
184. Yang S N et al. *Chem. Phys. Lett.* **139** 233 (1987)
185. Lachtenberger D L et al. *Chem. Phys. Lett.* **176** 203 (1991)
186. Tomanek D, Schluter M A *Phys. Rev. Lett.* **67** 2331 (1991)
187. Hettig R L, Compton R N, Ritchie R H *Phys. Rev. Lett.* **67** 1242 (1991)
188. Mathews C K et al. *J. Phys. Chem.* **96** 3566 (1992); Sai Baba M et al. *Ibidem* **98** 1333 (1994)
189. Chen H S et al. *J. Phys. Chem.* **98** 1016 (1994)
190. Fischer J E, Heyney P A, Smith A B *Acc. Chem. Res.* **25** 112 (1992)
191. Averitt R D, Afford J M, Halas N J *Appl. Phys. Lett.* **65** 374 (1994)
192. Zhang B L et al. *Phys. Rev. B* **48** 11381 (1993)
193. Kim S G, Tomanek D *Phys. Rev. Lett.* **72** 2418 (1994)
194. Radi P P et al. *J. Chem. Phys.* **88** 2809 (1998)
195. Raghavachari K, Binkey S J *Chem. Phys.* **87** 2191 (1987)
196. Weiss F D et al. *J. Am. Chem. Soc.* **110** 4464 (1988)
197. Radi P P et al. *Chem. Phys. Lett.* **174** 223 (1990)
198. Radi P P et al. *J. Chem. Phys.* **92** 4817 (1990)
199. Murz P et al. *J. Appl. Phys.* **70** 6647 (1991)
200. Lykke K R, Wurz P J *J. Phys. Chem.* **96** 3191 (1992)
201. Yoo R K, Ruscic B, Berkowitz J J *Chem. Phys.* **96** 911 (1992)
202. Ben-Amotz D et al. *Chem. Phys. Lett.* **183** 149 (1991)
203. Luffer D R, Schram K H *Rapid Comm. Mass Spectry* **4** 555 (1990)
204. Doyle R J, Ross M M *J. Phys. Chem.* **95** 4954 (1991)
205. Christian J F, Wan Z, Anderson S L *J. Phys. Chem.* **96** 3574 (1992)
206. Beck R D et al. *J. Phys. Chem.* **95** 8402 (1991)
207. McElvany S W, Ross M M *Mater. Res. Soc. Proc.* **206** 697 (1991)
208. Mowrey R C et al. *J. Chem. Phys.* **95** 7138 (1991)
209. Bushmann H-G, Lill Th, Hertel I V *Chem. Phys. Lett.* **187** 459 (1991)
210. Wudl F *Acc. Chem. Res.* **25** 157 (1992)
211. Haddon R C *Science* **261** 1545 (1993)
212. Taylor R *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **343** 87 (1993)
213. Abrefah J et al. *Appl. Phys. Lett.* **60** 1313 (1992)
214. Kolodney E, Tsipinyuk B, Budrevich A *J. Chem. Phys.* **100** 8542 (1994)
215. Chen H S et al. *Appl. Phys. Lett.* **59** 2956 (1991)
216. Ong J N, Jr. *Carbon* **2** 281 (1964)
217. Newton M D, Stanton R E *J. Am. Chem. Soc.* **108** 2469 (1986)
218. Kroll G H et al. *Chem. Phys. Lett.* **181** 112 (1991)
219. Jin C et al. *J. Phys. Chem.* **98** 4215 (1994)
220. Hauffer R E et al. *J. Phys. Chem.* **94** 167 (1990)
221. Ruchardt C et al. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32** 584 (1993)
222. Attalla M I et al. *J. Phys. Chem.* **97** 6329 (1993)
223. Howard J A *Chem. Phys. Lett.* **203** 540 (1993)
224. Henderson C C, Cahill P A *Science* **259** 1885 (1992)
225. Holloway J H et al. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 966 (1991)
226. Selig H et al. *J. Am. Chem. Soc.* **113** 5475 (1991)
227. Zhou F, van Berkel G J, Donovan B T *J. Am. Chem. Soc.* **116** 5485 (1994)
228. Taylor R et al. *Nature* **355** 27 (1992)
229. Taylor R et al. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 665 (1992)

230. Scuseria G E *Chem. Phys. Lett.* **176** 423 (1991)
231. Dunlap B I et al. *J. Phys. Chem.* **95** 5673 (1991)
232. Tuinman A A et al. *J. Phys. Chem.* **96** 7584 (1992); *J. Am. Chem. Soc.* **115** 5885 (1993)
233. Gakh A A et al. *Tetrahedron Lett.* **34** 7167 (1993)
234. Kniaz K et al. *J. Am. Chem. Soc.* **115** 6060 (1993)
235. Gakh A A, Tuinman A A, Adcock J L *J. Am. Chem. Soc.* **116** 819 (1994)
236. Tebbe F N et al. *J. Am. Chem. Soc.* **113** 9900 (1991)
237. Olah G A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **113** 9385 (1991)
238. Tebbe F N et al. *Science* **256** 822 (1992)
239. Birkett P R et al. *Nature* **357** 479 (1992)
240. Weisske T et al. *Chem. Phys. Lett.* **186** 5720 (1991)
241. Morton J R et al. *J. Phys. Chem.* **96** 3576 (1992)
242. Hawkins J M et al. *J. Org. Chem.* **55** 6520 (1990)
243. Morosin B, Henderson C, Schrieber J E *Appl. Phys. A* **59** 179 (1994)
244. Fagan P J, Calabrese J C, Malone B *Acc. Chem. Res.* **25** 134 (1994)
245. Fagan P J, Calabrese J C, Malone B *Science* **252** 1160 (1991); *J. Am. Chem. Soc.* **113** 9408 (1991)
246. Balch A L, Catalano V J, Lee J W *Inorg. Chem.* **30** 3960 (1991)
247. Rao A M et al. *Science* **259** 955 (1993)
248. Takahashi N et al. *J. Appl. Phys.* **74** 5790 (1993)
249. Stephens P V et al. *Nature* **370** 636 (1994)
250. Lindoy L F *Nature* **357** 443 (1992)
251. Zhou P et al. *Appl. Phys. Lett.* **60** 2871 (1992)
252. Cornett D S et al. *J. Phys. Chem.* **97** 5036 (1993)
253. Zhou P et al. *Chem. Phys. Lett.* **211** 337 (1993)
254. Wang Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **211** 341 (1993)
255. Ito A, Monkava T, Tokahashi T *Chem. Phys. Lett.* **211** 413 (1993)
256. Rao A M et al. *Chem. Phys. Lett.* **224** 106 (1994)
257. Ruoff R S et al. *J. Phys. Chem.* **97** 3379 (1993)
258. Sivaraman N et al. *185th Meeting of the Electrochemical Soc. Am.* (San Francisco, May 1994) Rep. 1211
259. Blau W J et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 1423 (1991)
260. Honeychuck R V, Cruger T W, Milliken J *J. Am. Chem. Soc.* **115** 3034 (1993)
261. Sun Y-M, Bunker C E *Nature* **365** 398 (1993)
262. Bezmelnitsyn V N, Eletsii A V, Stepanov E V *J. Phys. Chem.* **98** 6665 (1994)
263. Безмельницын В Н, Елецкий А В, Степанов Е В *Ж. физ. химии* **69** 735 (1995)
264. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.: Наука, 1975)
265. Смирнов Б М *УФН* **162** (1) 119 (1993); **163** (10) 29 (1993)
266. Dubois D et al. *J. Phys. Chem.* **96** 7137 (1992)
267. Hasemeyer R et al. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98** 878 (1994)
268. Kato T, Kikuchi K, Achiba Y *J. Phys. Chem.* **97** 10251 (1993)
269. Безмельницын В Н и др. *Хим. физика* **12** 156 (1994)
270. Ying Q, Marecek J, Chu B *Chem. Phys. Lett.* **219** 214 (1994)
271. Kittel C *Introduction to Solid State Physics* (New York: John Wiley, 1986)
272. Лейбфрид Г *Макроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов* (М.: Физматгиз, 1963)
273. Банн Ч *Кристаллы* (М.: Мир, 1979)
274. Ашкрофт Н, Мермин Н *Физика твердого тела* (М.: Мир, 1970)
275. Guo Y, Karasawa N, Goddard W A *Nature* **351** 464 (1991)
276. Dravid V P, Liu S, Kappes M M *Chem. Phys. Lett.* **185** 75 (1991)
277. Schmicker D et al. *Phys. Rev. B* **44** 10995 (1991)
278. Saito Y et al. *Jap. J. Appl. Phys.* **30** 2857 (1991)
279. Li J Q et al. *Appl. Phys. Lett.* **59** 3108 (1991)
280. Ichihashi T et al. *Chem. Phys. Lett.* **190** 179 (1992)
281. Taylor R et al. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **20** 1423 (1992)
282. Denisov V N et al. *Proc. 1st Ital. Workshop on Fullerenes* (Eds C Taliani, G Ruani, R Zamboni) (Singapore: World Scientific, 1992) p. 65
283. Tse J S, King D D, Wilkinson D A *Chem. Phys. Lett.* **183** 378 (1991)
284. Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *Phys. Rev. B* **50** 5680 (1994)
285. Kristiak J, Kristiakova K, Sausa O *Phys. Rev. B* **50** 2791 (1994)
286. Vaughan G B M et al. *Science* **254** 1350 (1991)
287. Wang L S et al. *Suppl. to Z. Phys. D* **26** 264 (1993)
288. Kuzuo R et al. *Phys. Rev. B* **49** 5054 (1994)
289. Ambrasser I M et al. *Phys. Rev. B* **50** 4933 (1994)
290. Duclos S J et al. *Nature* **351** 380 (1991)
291. Requeiro M N et al. *Nature* **354** 289 (1991)
292. Blank E et al. *Europhys. Lett.* **27** 359 (1994)
293. Iwasa Y et al. *Science* **264** 1570 (1994)
294. Requeiro N M et al. *Nature* **355** 237 (1992)
295. Ball P *Nature* **355** 205 (1992)
296. Blank V et al. *Phys. Lett. A* **188** 281 (1994)
297. Cheville R A, Halas N J *Phys. Rev. B* **45** 4548 (1992)
298. Sparrn G et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 1228 (1992)
299. Haddon R C *Acc. Chem. Res.* **25** 1277 (1992)
300. Palstra T M M et al. *Phys. Rev. B* **50** 3462 (1994)
301. Palstra T M M et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 1054 (1992)
302. Hannay N B et al. *Phys. Rev. Lett.* **14** 225 (1965)
303. Tanigaki K et al. *Nature* **352** 222 (1991)
304. Tanigaki K et al. *Nature* **356** 419 (1992)
305. Mizuki J et al. *Phys. Rev. B* **50** 3466 (1994)
306. Sparrn G et al. *Science* **252** 1829 (1991)
307. Fisher J E et al. *Science* **252** 1288 (1991)
308. Varma C M, Zaanen J, Raghavachari K *Science* **254** 989 (1991)
309. Schluter M A et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 526 (1992)
310. Zhang F C, Ogato M, Rice T M *Phys. Rev. Lett.* **67** 3452 (1992)
311. Chakravarty S, Kivelson G, Gelfand M P *Science* **254** 970 (1991)
312. Baskaran G, Tossati E *Curr. Sci.* **61** 33 (1991)
313. Ramirez A P et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 1058 (1992)
314. Chen C-C, Lieber C M *J. Am. Chem. Soc.* **114** 3141 (1992)
315. Burk B et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 3706 (1994)
316. Безмельницын В Н, Елецкий А В *Сверхпроводимость: Физика, химия, техника* **6** 437 (1993)
317. Bezmelnitsyn V N, Eletsii A V, in *Proc. Symp. on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Eds K M Kadish, R S Ruoff) (San Francisco, 1994) p. 1533
318. Wang Y *Nature* **356** 585 (1992)
319. Hoshi H et al. *Jap. J. Appl. Phys.* **30** L1397 (1991)
320. Tutt L W, Kost A *Nature* **356** 225 (1992)
321. Joshi M P et al. *Appl. Phys. Lett.* **62** 1763 (1993)
322. McLean D J et al. *Opt. Lett.* **18** 858 (1993)
323. Kost A et al. *Opt. Lett.* **18** 334 (1993)
324. Mishra S R et al. *J. Phys. B* **27** L157 (1994)
325. Wang X Q et al. *Suppl. to Z. Phys. D* **26** 264 (1993)
326. Cheng A, Klein M L *J. Chem. Phys.* **95** 6750 (1991); *Phys. Rev. B* **45** 1889 (1992)
327. Girifalco L A *J. Phys. Chem.* **95** 5370 (1992); **96** 858 (1992)
328. Burgos E, Halac E, Bonadeo H *Phys. Rev. B* **47** 13903 (1993); **49** 15544 (1994)
329. Johnson R D et al. *Science* **255** 1235 (1992)
330. Tycko R et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 1886 (1991)
331. Henney P A *J. Phys. Chem. Solids* **53** 1333 (1992)
332. Neumann D A et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 3808 (1991)
333. Pintschovius L et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 2662 (1992)
334. Neumann D A et al. *J. Chem. Phys.* **96** 8631 (1992)
335. Tycko R et al. *J. Phys. Chem.* **95** 518 (1991)
336. Atake T et al. *Physica C* **185** 427 (1991)
337. Matsuo T et al. *Solid St. Comm.* **83** 711 (1992)
338. Grivei E et al. *Solid St. Comm.* **85** 73 (1993)
339. Eklund P C et al. *J. Phys. Chem. Solids* **53** 1391 (1992)
340. Van Loosdrecht P H M et al. *Chem. Phys. Lett.* **198** 587 (1992)
341. Matus M, Kuzmany H *Appl. Phys. A* **56** 241 (1993)
342. Van Tendeloo G et al. *Ultramicroscopy* **51** 168 (1993)
343. Moret R et al. *J. Phys. (France)* **2** 511 (1992)
344. Prassides K et al. *Carbon* **30** 1277 (1992)
345. Yu R C et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 2050 (1992)
346. David W I F et al. *Europhys. Lett.* **18** 219, 735 (1992)
347. Gudenberg F et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 3774 (1992)
348. Shi X D et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 827 (1992)
349. Alers G B et al. *Science* **257** 511 (1992)
350. Li Z G, Fagan P J *Chem. Phys. Lett.* **194** 461 (1992)
351. van de Waal B *Chem. Phys. Lett.* **202** 341 (1993)
352. Keita B et al. *Chem. Phys.* **179** 595 (1994)
353. van de Waal B *Chem. Phys.* **187** (1994)



354. van de Waal B *Phys. Rev. Lett.* **67** 3263 (1991)  
355. Harris P J F et al. *Chem. Phys. Lett.* **199** 631 (1992)  
356. Chen T et al. *Phys. Rev. B* **45** 14411 (1992)  
357. Li Y Z et al. *Phys. Rev. B* **47** 10867 (1993)  
358. Vaughan G B M et al. *Chem. Phys.* **178** 599 (1993)  
359. Wang X D et al. *Phys. Rev. B* **49** 14746 (1994)  
360. Fleming R M et al., in *Fullerenes* (Eds G S Hammond, V J Kuck) (Washington: Am. Chem. Soc. Publ., 1992)  
361. Prassides K *Electronic Properties of Fullerenes* (Eds H Kuzmany, J Fink, M Mehring, S Roth) (Berlin: Springer Verlag, 1993)  
362. Verheijen M A et al. *Chem. Phys.* **178** 599 (1993)  
363. van Smaalen S et al. *Chem. Phys. Lett.* **223** 323 (1994)  
364. Mazin I I et al. *Phys. Rev. B* **47** 538 (1993)  
365. Агладзе Н И и др. *Опт. и спектр.* **76** 270 (1994)  
366. Slanina Z, Rudzinski J M, Togusi M, Osawa E *Theochem* **61** 169 (1989)  
367. Wakabayashi T, Kikuchi K, Shiromary H et al. *Zs. Phys. D* **26** 258 (1993)  
368. Wozawa M, Tadano A, Aogaki R et al., in *Progress in Fullerene* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1994) p. 41  
369. Peimo H, Yabo X, Xuejia Z et al. *J. Phys.: Condens. Matter.* **5** 7013 (1993)

## FULLERINES AND THE STRUCTURES OF CARBON

### A.V. Eletsalii

*Russian Research Center "Kurchatov Institute"*  
pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia  
Tel. (7-095) 196-72 80

### B.M. Smirnov

*Institute of High Temperature, Russian Academy of Sciences*  
ul. Izhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russia  
Tel./Fax (7-095) 190-42 22  
E-mail: smirnov@termo.msk.su

The current state of research on fullerenes — carbon molecules consisting of 60, 70, 76, 84 etc carbon atoms placed on the surface of a sphere or a spheroid — is reviewed. The fullerene structures, methods of their generation, processes in which fullerines participate, and fullerene formation in natural gaseous systems are considered. Properties of nanotubules and methods of their preparation are analysed. Other carbon compounds that resemble fullerenes are considered. The behaviour of fullerenes in solutions is described together with the results of relevant studies. The properties of fullerites — crystals made up of fullerenes — are summarised together with the properties of their compounds.

PACS numbers: **61.46. + w**

Bibliography — 369 references

*Received 18 November 1994, revised 9 March 1995*