

Симметрия, космос, звезды и C_{60}

Г. Крото

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

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

Введение. Краткое описание основных этапов рождения фуллеренов

История открытия бакминстерфуллерепа C_{60} (см. рис. 1 из статьи Р. Керла, с. 000) и рождения науки о фуллеренах сплетается из нескольких в корне отличных нитей, которые в сентябре 1985 г. сошлись вместе на десять дней. Работая в течение этого периода лихорадочной научной активности бок о бок с Джимом Хитом, Сином О'Брайеном, Ян Лиу, Бобом Керлом и Риком Смолли в университете Райса, шт. Техас, нам удалось совместными усилиями получить зримые свидетельства того, что в условиях зародышеобразования в горячей углеродной плазме молекулы C_{60} самопроизвольно образуются из более мелких углеродных фрагментов [1]. Это открытие, однако, имело предысторию: самая первая работа, описывающая молекулу C_{60} , была опубликована в 1970 г. на японском языке в журнале *Kagaku*, где Едзи Осава высказал предположение о ее стабильности [2]. На следующий год в совместной книге с З. Иошидой [3] появилось более детальное обсуждение возможных ароматических свойств этой молекулы. Теоретическое исследование этого вопроса было выполнено Бочваром и Гальперн в 1972 г. [4, 5]. Несколько раньше (1966 г.) Дэвид Джонс предположил, что внедрение в графитовый слой, состоящий из правильных шестиугольников, дефектов в виде пятиугольников может превратить этот плоский слой в полую замкнутую оболочку [6, 7]. Однако мы не были знакомы с предысторией и ни один из нас никогда раньше не слышал о подобной молекуле и не высказывался на эту тему.

Что касается меня, то на протяжении большей части моей научной карьеры я неоднократно сталкивался с самыми удивительными проявлениями химии углерода. Оглядываясь назад, мой путь в науке можно разделить на пять этапов. В конце 60-х годов Дэвид Уолтон и я предприняли комплексные исследования, включавшие спектроскопические измерения (этап I), которые непосредственно привели меня вместе с коллегами из университета Сассекс и NRC (Национальная исследовательская

корпорация, Оттава, Канада) в середине 70-х годов к неожиданному открытию длинных углеродных молекулярных цепочек в межзвездной среде (этап II). Примерно в это же время Дон Хафман и Вольфганг Крёммер проводили лабораторные исследования состава частиц в углеродосодержащем материале, заполняющем те же межзвездные области, с тем чтобы определить источник рассеяния излучения в темных областях, и наблюдали ряд загадочных спектральных особенностей в диапазоне длин волн вблизи $\lambda = 220$ нм. Кроме того, примерно в это же время Ричард Смолли разрабатывал целую серию эффективных для химической физики методик, приведших его в итоге к построению весьма хитроумной установки по созданию и исследованию свойств малых кластеров *тугоплавких* материалов. Соответствующая аппаратура включала в себя импульсное сверхзвуковое сопло и систему лазерного испарения [8]. На мой взгляд, предназначением этой аппаратуры было открытие C_{60} .

Обнаружение углеродных цепочек в космосе в сочетании с возможностью лабораторного подтверждения их межзвездного происхождения на основе использования кластерных пучков привели в 1985 г. к неожиданному установлению того факта, что молекула C_{60} не только существует, но и способна образовываться самопроизвольно (этап III) [1, 9]. После этого оставалось еще получить прямые доказательства того, что ее структура сродни футбольному мячу (этап IV). Здесь стоит отметить заметный вклад в результаты исследований, внесенный несколькими группами: а) теоретики, получившие целый ряд результатов, оказавшихся впоследствии решающими для экстракции молекул [10, 9]; б) группа из университета Райса, сотрудничавшая на начальной стадии с группой из университета Сассекс [11, 12, 9]; в) группа из университета Сассекс [13, 9]; г) группа в компании IBM [14] и, наконец, последняя по счету, но не по вкладу, — д) группа Гейдельберг/Таксон, которой удалось впервые выделить C_{60} в макроскопическом количестве [15–17]. Это был фантастический прорыв, положивший начало взрывному развитию науки о фуллеренах (этап V). Результаты Крёммера и Хафмана с учениками представляют собой одно из самых замечательных достижений фундаментальной науки.

Любая запутанная история, состоящая из множества событий, может быть правильно понята лишь на основа-

Г. Крото (Harold Kroto), School of Chemistry, Physics and Environmental Science, University of Sussex, Brighton, BN1 9QJ, England

нии полного набора личных субъективных оценок ее участников — даже объективные по сути оценки должны рассматриваться скептически [18]. В нашем случае *все* ученые, включая студентов, сыграли решающую роль в развитии событий. В данном выступлении описываются лишь те эпизоды истории, в которых участвовали исследователи из университета Сассекс. Сейчас уже увидели свет многочисленные свидетельства участников всех этих событий в статьях [19–22], а также в книгах Бэгготта [23], Олдерси-Уильямса [24], Крёмера и Шустера [25], Деттмана [26] и Болла [27]. Прекрасный анализ химических аспектов проблемы содержится в книге Хирша [28]. Опубликовано несколько сборников, в том числе под редакцией и с участием ученых из университета Сассекс. Это исторический очерк [29], обзор проблемы с точки зрения материаловедения и физики углерода [30] и, наконец, монография по химии фуллеренов [31]. Следует также отметить, что развитие исследований C_{60} привело в дальнейшем к другому удивительному достижению — речь идет об открытии Ииджимой [32] углеродных нанотрубок, которые образуются одновременно с C_{60} .

История открытия C_{60} не может быть правильно оценена без учета красоты формы этой молекулы, которая обусловлена ее невероятной симметрией. Другой важный аспект, создающий ауру вокруг этой молекулы, связан с ее названием *бакминстерфуллерен* [33], которое вызывает ассоциацию с геодезическими куполами, созданными Бакминстером Фуллером [34–36]. Все это придает нашей элегантной молекуле харизму, которая очаровала ученых, привела в восторг обывателей, добавила энтузиазма молодым в их отношении к науке и, в частности, придала свежее дыхание химии [37].

Пролог. Симметрия как ключ к всеобъемлющей теории

Как представляется, симметрия лежит в основе нашего восприятия физического мира и играет основную роль в попытках его всестороннего объяснения. Понятие структурной симметрии восходит к античной древности, что можно, в частности, видеть на примере доплатоновых структур, представленных в музее Эшмола в Оксфорде [38, 39]. Наиболее известные примеры можно, конечно, обнаружить в диалоге "Тимей" Платона, где в разделе 53, относящемся к "Элементарам", он пишет: "Во-первых, каждому (!), разумеется, ясно, что огонь и земля, вода и воздух суть тела, а всякое тело — сплошное" (!! [40]. Платон обсуждает проблемы химии на языке этих четырех элементов и связывает их с четырьмя платоновскими телами (в то время только четырьмя, пока Гиппарх не открыл пятый — додекаэдр).

Хотя на первый взгляд такая философия может показаться несколько наивной, она указывает на глубокое понимание того, каким образом в действительности функционирует Природа. Удивительно близкий современный аналог этого античного предположения может быть найден в исторически важной статье ван Флека [41], которая послужила основой почти для всей современной молекулярной спектроскопии: "Практически каждому (!) известно, что компоненты полного углового момента молекулы (оператор углового момента обычно обозначают символом J , а соответствующее квантовое число — j) по отношению к фиксированным в пространстве

осям X, Y, Z удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$J_X J_Y - J_Y J_X = i J_Z. \quad (1)$$

Ф. Клейн установил весьма удивительный факт, что когда полный угловой момент выражен в системе координат x, y, z , жестко связанной с молекулой, то знак перед i в коммутационном соотношении меняется на противоположный, т.е.

$$J_x J_y - J_y J_x = -i J_z. \quad (2)$$

Знает ли практически кто-либо об этом? Интересно было бы проверить это утверждение, опрашивая каждого прохожего на главной улице Брайтона. Я едва ли был знаком — или точнее — реально оценивал первое соотношение, не говоря уже о втором. Однако я точно знал, что угловой момент квантуется и удовлетворяет фундаментальному соотношению

$$\langle j | J^2 | j \rangle = \hbar^2 j(j+1), \quad (3)$$

$$M_J = -j, \dots, +j, \quad (4)$$

откуда следует, что угловой момент молекулы J принимает $2j+1$ возможные ориентации и что

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (5)$$

Последнее означает, что при молекулярных переходах величина j может изменяться только на единицу, а в некоторых случаях оставаться неизменной.

Я знал, что построчную структуру построения Периодической таблицы Менделеева можно объяснить на основе этих квантовых свойств углового момента и, в частности, того факта, что система с угловым моментом j имеет $2j+1$ квантованные ориентации. Я решил, что мне следовало бы разобраться в этом, и с подачи Джона Хоугена и Джима Уотсона погрузился в "Теорию атомных спектров" Кондона и Шортли [42]. Конечно, едва ли найдется более прекрасная страница текста, опубликованного когда-либо в науке или искусстве, чем страница 60 этой книги (рис. 1), где приведено полученное Дираком доказательство правила отбора $\Delta j = \pm 1$ (случай с 0 не рассматривается). Это идеальный пример элегантного и эффективного использования латинского шрифта. Только взглянув на эту страницу, понимаешь, насколько это важно. Что касается меня, то все это породило желание понять стоящую за этим теорию. Это потребовало значительных усилий, однако они того стоили, и в итоге данная проблема послужила для меня одним из сильнейших интеллектуальных стимулов. Осознав в конце концов значение этих соотношений, я пришел позже к написанию книги "Вращательные спектры молекул" [43], где попытался раскрыть связь между соотношениями, которым подчиняется угловой момент, и динамикой вращений молекул.

Структура Периодической системы элементов в неясной форме представляет собой результат описания атомов и электронов на языке угловых моментов (с учетом еще всякой всячины (!), такой как принцип Паули). Это описание почти наверняка признала бы любая разумная цивилизация на другой планете, пытаясь освоить премудрости химии. Волновые функции электронного углового момента выражаются через

60

ANGULAR MOMENTUM

Another important fact which follows immediately from 12²⁶ is that the scalar product of any two vectors* which satisfy this commutation rule with respect to J will commute with J_x, J_y, J_z , and hence with J^2 :

$$[J, T_1; T_2] = 0, \quad [J^2, T_1; T_2] = 0. \quad (4)$$

This is independent of whether T_1 commutes with T_2 or not.

We shall now consider the problem of obtaining the matrices of T_x, T_y, T_z in a representation in which J^2, J_x , and a set A of observables which commute with J are diagonal. We shall first obtain a selection rule on j , i.e. a condition on $j' - j$ necessary for the non-vanishing of a matrix component connecting the states j and j' . This we may do by a method outlined by Dirac (p. 158).

Using the relation 12²⁶, we find that

$$[J^2, T] = J \cdot [J, T] - [T, J] \cdot J = -i\hbar(J \cdot T \times \mathcal{J} - T \times \mathcal{J} \cdot J) \\ = -i\hbar(J \times T - T \times J) = -2i\hbar(J \times T - i\hbar T).$$

From this we have

$$[J^2, [J^2, T]] = -2i\hbar[J^2, (J \times T - i\hbar T)] = -2i\hbar\{J \times [J^2, T] - i\hbar[J^2, T]\} \\ = -2i\hbar\{-2i\hbar J \times (J \times T - i\hbar T) - i\hbar(J^2 T - T J^2)\} \\ = 2\hbar^2(J^2 T + T J^2) - 4\hbar^2 J \cdot (J \cdot T),$$

using 12^{11a} to expand $J \times (J \times T)$. But

$$[J^2, [J^2, T]] = [J^2, (J^2 T - T J^2)] = J^4 T - 2J^2 T J^2 + T J^4.$$

Hence $J^4 T - 2J^2 T J^2 + T J^4 = 2\hbar^2(J^2 T + T J^2) - 4\hbar^2 J \cdot (J \cdot T)$. (5)

Take the matrix component of this equation referring to the states $\alpha j m$ and $\alpha' j' m'$, where $j' \neq j$. Since $J \cdot T$ commutes with J [by (4)], this component will vanish for the last term in the equation. From the rest we obtain:

$$\hbar^4 [j^2(j+1)^2 - 2j(j+1)j'(j'+1) + j'^2(j'+1)^2] (\alpha j m | T | \alpha' j' m') \\ = 2\hbar^4 [j(j+1) + j'(j'+1)] (\alpha j m | T | \alpha' j' m').$$

The bracket on the left is

$$[j(j+1) - j'(j'+1)]^2 = (j-j')^2(j+j'+1)^2,$$

while $2[j(j+1) + j'(j'+1)] = (j+j'+1)^2 + (j-j')^2 - 1$.

Hence

$$[(j-j')^2(j+j'+1)^2 - (j+j'+1)^2 - (j-j')^2 + 1] (\alpha j m | T | \alpha' j' m') = 0,$$

or $[(j+j'+1)^2 - 1][(j-j')^2 - 1] (\alpha j m | T | \alpha' j' m') = 0$. ($j \neq j'$)

In order to obtain a non-vanishing matrix component one of the brackets must vanish. The first cannot since $j' \neq j$ and $j, j' \geq 0$. The second vanishes only when $j' - j = \pm 1$. Hence for a non-vanishing matrix component we must have

$$j' - j = 0, \pm 1. \quad (6)$$

* An important special instance of this is the square of such a vector.

Рис. 1. Страница 60 книги Кондона и Шортли [42], содержащая элегантный вывод Дирака фундаментального правила отбора по квантовым числам углового момента j (публикуется с разрешения Кембридж Юниверсити Пресс). Эти соотношения не только дают прекрасный пример особенностей поведения природы, но являются также изысканным примером математической изобретательности, проявляемой человеком при их описании. Кроме того, мы имеем здесь замечательный образчик типографского шрифта, который путем визуального воздействия пробуждает в нас глубокий эмоциональный подъем в отношении основополагающих абстрактных концепций. Подлинную глубину этого вывода составляют фундаментальные законы симметрии, определяющие характер взаимодействия света с веществом. Указанные соотношения управляют природой солнечного света, падающего на эту страницу, модулирующей излучения на бумажной странице и на печатном оттиске, а также тем механизмом, с помощью которого рецепторы наших глаз детектируют отраженное излучение и преобразуют его в нашем мозгу в воспринимаемое изображение. Кстати говоря, небезынтересно было бы отметить, что не только данная бумага состоит преимущественно из углерода, но также и печатная краска.

сферические гармоники, известные математикам задолго до создания в 1925 г. квантовой механики. Эти симметричные функции математической физики придают подлинную элегантность и красоту описанию вращательного/орбитального движения атомов, молекул и, конечно, электронов на языке абстрактных понятий. Таким образом, мы видим, что принципы симметрии составляют основу элегантного квантовомеханического описания атомов и молекул в рамках абстрактной картины, в которой статика и динамика объединены столь парадоксальным образом, что это часто заставляет нас метаться вдоль границы между абстрактным

математическим пониманием и бесплодным физическим непониманием. Именно наличие подобных абстрактных свойств симметрии добавило молекуле C₆₀ харизматических черт, которыми обладают также и некоторые другие молекулы.

Этап I. Увлечение углеродом, пронесенное сквозь годы

Углерод и впрямь является особенным элементом. Именно наличие углерода во Вселенной в достаточном количестве способствовало развитию жизни на Земле. В конечном счете, существование человеческой расы обусловлено некоторыми особенностями ядерной химии углерода. "Молекулярная" химия углерода не менее интересна. Даже неорганическая химия углерода, не говоря уже о всем многообразии органической химии, вызывает изумление. Я начал работать с углеродосодержащими соединениями будучи еще студентом в Шеффилде, вместе с Ричардом Диксоном. Мой первый (успешный) исследовательский проект заключался в изучении электронного спектра двухатомного свободного радикала CВг и в установлении природы химической связи атома углерода с галогенами [44]. Еще более интересным было незаконченное исследование удивительной молекулы субоксида углерода OСССО. Наиболее интересный аспект в изучении этой молекулы был связан с задачей, как установить, линейна или изогнута ее геометрическая структура. Не менее странной оказалась трехатомная молекула C₃, поскольку ее структура также проявляла "шизофренические наклонности". Идентификация молекулы C₃ в кометах и пламенах, элегантно выполненная Алемом Дугласом [45], стала важной вехой в спектроскопии, повсеместно добавившей интерес к харизматическим соединениям углерода как на Земле, так и в космическом пространстве.

Приехав в 1967 г. в Брайтон после двух лет работы в NRC (Оттава) и года работы в Bell Labs (Мюррей Хилл), я представил программу микроволновых спектроскопических исследований новых молекул, в которых атомы углерода соединены кратными связями с атомами различных элементов второго или третьего периода таблицы Менделеева (сера, фосфор и кремний). Примерами таких соединений могут служить C=S, C=Se, C=P, C≡P и C=Si [46]. В то время считалось, что определенную силу имеет так называемое правило двойной связи: "Не должны существовать кратные связи с элементами не первого периода". Однако существование соединения CS₂ показывало, что запрет не является абсолютным. Лично для меня в период работы в NRC в качестве постдока более важным и удивительным представлялось получение Гиром в 1961 г. молекулы HC≡P [47]. Я пришел к убеждению, что существование этой молекулы (которая, между прочим, образовывалась самопроизвольно при горении углеродной дуги в фосфине (!)) подразумевает существование таких производных соединений, как ClC≡P и CH₃C≡P. Я также задавался вопросом, могут ли эти соединения использоваться в качестве синтонов (synthons) при синтезе органических циклоприсоединенных фосфоросодержащих молекул (аналогов гетероциклических соединений азота), а также металлосодержащих комплексов, которые аналогичны металлонитрильным комплексам.

Первыми молекулами нового класса, которые нам удалось синтезировать, были соединения, содержащие

двойные связи углерода и серы [46]. Мною вместе с Барри Ландсбергом, Крини Джорджиу и Роджером Саффолком было получено множество соединений, среди которых были, в частности, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{S}$ (тиоацетальдегид), $\text{CH}_2=\text{C}=\text{S}$ (тиокетен) и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{S}$ (тиоакролеин). Они были получены в результате термоллиза исходных компонент коммерческого происхождения и проанализированы методами микроволновой и фотоэлектронной спектроскопии. После успеха с серой стало ясно, что та же методика может работать и в случае фосфора. Мы попытались ее применить, вдохновленные результатом Гира, получившим $\text{HC}\equiv\text{P}$ несколько десятилетий назад, и наша мечта сбылась [46]!

Вместе с моим коллегой из Сассекса Джоном Никсоном, в сотрудничестве с Найгелом Симмонсом, Ником Уэствудом, Осаму Охашаи, Кейчи Оно и Джеймсом Баркетом Сен-Лораном мы получили целый набор таких соединений. Кроме того, вместе с Колином Кирби и Тери Купером удалось синтезировать некоторые первоклассные боросульфитные $\text{XB}=\text{S}$ аналоги [46]. Моим любимым соединением оставалось $\text{CH}_2=\text{PH}$, первая (и простейшая) из молекул, имеющих двойную связь углерод–фосфор. Наша первая работа, посвященная соединениям $\text{CH}_2=\text{PH}$, $\text{CH}_2=\text{PCl}$ и $\text{CF}_2=\text{PH}$ [48], была опубликована практически одновременно со статьей Беккера [49], где также сообщается о получении соединений, содержащих $\text{C}=\text{P}$ связь. Успешный синтез нами соединения $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ [50] произвел почти такое же впечатление, поскольку это был первый аналог соединения $\text{HC}\equiv\text{P}$. Представляется удивительным тот факт, что результат, полученный Гиrom в 1961 г., не был отмечен позже никем другим как ясное указание на возможность открытия целого класса новых соединений. Получение и исследование структуры $\text{CH}_2=\text{PH}$, $\text{CH}_2=\text{PCl}$ (рис. 2), а также $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ и некоторых других близких соединений было для меня одним из наиболее впечатляющих достижений [46]. Публикация статей об этих соединениях, которые мы назвали фосфаэтенами и фосфаэтинами, заложила основу для развития наиболее плодотворных направлений современной химии. Однако мы никогда не брались за решение проблемы двойной связи углерод–кремний, решенной другими исследователями, поскольку наши интересы влекли нас в другом направлении.

В это же время (около 1970 г.) мой коллега Дэвид Уолтон занимался развитием методов синтеза очень длинных линейных цепочек атомов углерода [51–53]. Представлялось, что эти молекулы являются подходящим объектом для проверки квантовомеханического описания динамики изгиба и вращения простых линейных систем. К счастью или нет, но в 1972 г. Дэвид и я предложили в качестве тематического курса по химии в

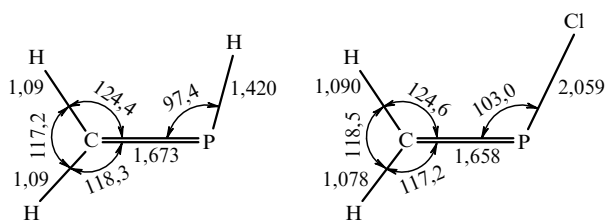


Рис. 2. Структуры первых синтезированных фосфалкинов $\text{CH}_2=\text{PH}$ и $\text{CH}_2=\text{PCl}$, установленные методом микроволновой спектроскопии [48, 46].

университете Сассекс исследование структур и динамического поведения углеродных цепочек умеренной длины. Тематический курс был предложен Колином Иборном [54] в качестве нового подхода к преддипломной практике студентов. Согласно этому подходу, степень бакалавра присуждалась на основе диссертации, которую студент должен был написать в результате исследований, выполненных под руководством двух специалистов по различным направлениям химической науки (например, химии процессов синтеза и спектроскопии). Тем самым стало очевидным, что традиционная оценка способности студента к научной работе и, в частности, ее перспектив не отражала всех настоящих возможностей студентов и даже препятствовала их выявлению.

Рассматриваемый подход оказался уникальным для университета Сассекс и выдвинул массу квалифицированных выпускников, из которых лишь немногие не смогли одолеть этот курс. Это явилось одним из многих успешных эпизодов в истории преподавания химии в университете Сассекс. К большому сожалению, курс ликвидировали в результате совместных усилий Исполнительной администрации здравоохранения и безопасности, юристов и введенного в заблуждение университетского начальства. Это типичный пример того, как искусственное скопление действующих без оглядки антагонистов, каждый из которых сосредоточен на конкретной цели и не воспринимает всех реальных последствий, может привести к отрицательным результатам. Аналогичным образом сочетание советников и руководителей в секторе вторичного образования едва ли не исключило из британской школьной программы современную химию. В настоящее время студенты со сколько-нибудь реальными способностями к химии представляют собой, по существу, вымирающий вид.

Эндрю Александер в студенчестве показал свои выдающиеся способности в катализе, когда в рамках исследовательского проекта синтезировал семейство полиинов, в частности HC_5N , и проанализировал их методами инфракрасной, ЯМР и микроволновой спектроскопии [55, 46]. Ключевую роль в успехе проекта сыграло, во-первых, усердие Александера, а во-вторых — его энтузиазм в работе. Роль университета Сассекс в истории открытия C_{60} , безусловно, начинается с этого проекта. Данный проект служил олицетворением фундаментального исследования, и в те времена, когда преобладала тяга к прикладным наукам, трудно было представить себе менее благоприятный проект в смысле получения поддержки. Я почти не сомневаюсь в том, что если бы не этот проект, мы в университете Сассекс никогда бы не приобщились к открытию фуллерена C_{60} .

Первой молекулой, которая должна была быть исследована на новом микроволновом спектрометре, приобретенном в 1974 г. у фирмы Хьюлетт Паккард для университета Сассекс, стала HC_5N . Этот великолепный прибор позволял измерять вращательные спектры молекул гораздо легче, чем с помощью самодельных устройств, которыми было в то время оснащено большинство спектроскопических лабораторий. Используя этот прибор, мы могли сосредоточить внимание на химических проблемах, возникающих при синтезе новых соединений, не заботясь об оптимизации детектируемых параметров. Несомненно, без этого прибора мы не смогли бы выполнить большую часть работы, проведенной нами в 70-е годы.

Этап II. Повесть о гигантских холодных, темных облаках и гигантских теплых, красных звездах

Примерно в то время, когда мы в лаборатории университета Сассекс синтезировали длинные углеродные цепочки, подлинный ящик Пандоры, набитый молекулами, был приоткрыт Таунсом с сотрудниками [56], которые обнаружили аммиак в созвездии Ориона. После этого открытия специалисты в области микроволновой спектроскопии и радиоастрономы объединили свои усилия и показали, что огромные темные, межзвездные облака (рис. 3) содержат богатое разнообразие молекул (метанол, окись углерода, формальдегид, этанол, синильную кислоту, муравьиную кислоту, формамид и др.) — вполне возможно, до зарождения жизни все молекулы Галактики варились в этом первобытном котле [57]. Все эти молекулы были в дальнейшем идентифицированы с помощью радиотелескопов по их вращательным спектрам в микроволновой области. Был также обнаружен цианоэтин HC_3N (или, как мы раньше его называли, цианоацетилен) [58], и когда мы получили HC_5N , я начал задаваться вопросом, не может ли он также находиться в межзвездной среде. В то время это было весьма смелое предположение, поскольку оценка на пальцах распространенности молекул, основанная на грубой корреляции имевшихся эмпирических данных, показывала, что добавление одного атома углерода к молекуле должно было привести к снижению ее распространенности примерно на порядок, а наличие двух дополнительных атомов углерода у HC_5N по сравнению с HC_3N означало, что ее распространенность должна быть в 100 раз ниже, чем у HC_3N , т.е. делало ее практически недетектируемой. Однако я никогда ничего не принимаю на веру без экспериментальной проверки, поскольку многие подобные предположения оказываются неверными, и как бы там ни было, но при этом часто могут наблюдаться неожиданные и интересные вещи.

Тем не менее, глубокая связь между лабораторной спектроскопией и астрофизикой, которая восходит еще ко временам Ньютона, а возможно и к античности, вновь привела к возникновению еще одного важного научного направления — в данном случае *межзвездной астрохимии*. Молекулярная радиоастрономия послужила полигоном для открытия огромного множества молекул, и с ее помощью удалось установить, что молекулы играют решающую роль в коллапсе межзвездных облаков, приводящем к образованию звезд. В результате гравитационного притяжения межзвездные газовые облака коллапсируют и нагреваются, а выделяющаяся при этом энергия испускается за счет вращательных переходов (главным образом молекул CO), что вызывает дальнейший коллапс облака, приводящий в конечном итоге к таким давлениям и температурам, при которых формируются новые звезды и планеты.

Я написал письмо моему другу Такеши Ока (мы вместе работали в качестве постдоков в NRC в те "золотые времена", когда NRC была выдающимся национальным научным центром) и спросил его, не заинтересуется ли он поиском HC_5N в космосе, — и оказалось, что он живо заинтересован в этом, так же как и я. Вместе с Лорни Эвери, Нормом Бротеном и Джоном МакЛеодом, астрономами из NRC, мы обнаружили эту молекулу в гигантском молекулярном облаке SgrB2 в

направлении к центру Галактики [59]. Это оказалось на самом деле сюрпризом, поскольку содержание молекул значительно превышало ожидаемое значение — еще один показательный пример того, что никогда нельзя исходить только из теоретического предположения отказываясь от проведения эксперимента.

Следующий вопрос был для нас ясным: существует ли молекула HC_7N ? Дэвид Уолтон провел синтез, а Колин Кирби, также участвовавший в решении проблемы синтеза, измерил ее вращательный спектр [60]. После того как эта молекула была получена в лаборатории, был предпринят ее поиск в темном облаке созвездия Быка (рис. 3). Используя радиотелескоп диаметром 46 м, установленный в Алгонкуин Парк, Канада, мы ее также, вопреки большому сомнению, обнаружили [61, 62, 57] (рис. 4). Открытие данного семейства молекул полно-

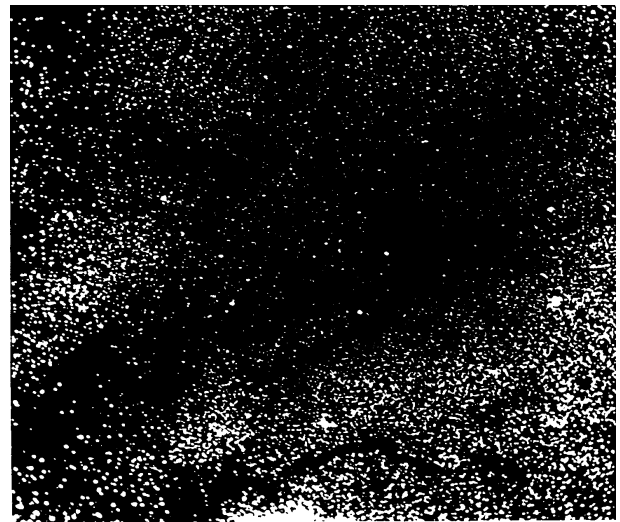


Рис. 3. Темные облака в созвездии Быка из Обзорного Атласа Барнарда избранных областей Млечного Пути (под ред. Е.Б. Фроста и М.Р. Калверта: Институт Карнеги, Вашингтон, 1927). Облако 2 Гейлса — затемненный участок в левом нижнем углу снимка.

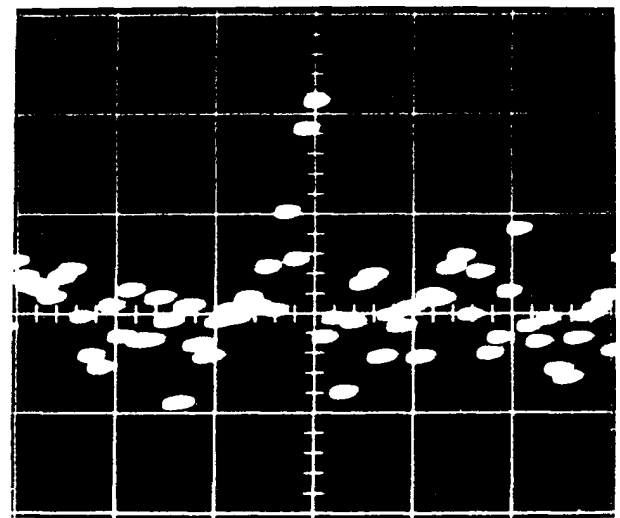


Рис. 4. Фотография первой осциллограммы радиосигнала от молекул HC_7N в межзвездном облаке 2 Гейлса в созвездии Быка (см. рис. 5).

стью дискредитировало *правило большого пальца* при оценке распространенности молекул, которое казалось хорошо применимым почти ко всем другим семействам молекул. Теперь, когда мы в университете Сассекс оказались перед необходимостью решения устрашающей задачи синтеза молекулы HC_9N , Такеши нашел искусный способ оценки ее вращательных частот на основании экстраполяции известных частот в последовательности HC_nN ($n = 1, 3, 5, 7$) [63]; в результате мы также обнаружили эту молекулу в космосе [64]. Эти молекулы были и до сих пор, спустя почти 20 лет, остаются самыми большими и тяжелыми молекулами, обнаруженными в космосе. В результате описанных открытий стало ясным существование одной проблемы: теории ионно-молекулярных реакций, развитые Клемперером, Хербстом, Далгарно и Блэком [65, 66], достаточно хорошо описывающие почти все другие соединения, наблюдавшиеся до этого, не в состоянии объяснить высокое содержание столь длинных углеродных цепочек. Мне казалось, что для этого нужен какой-то альтернативный источник, и, к счастью, начало вырисовываться возможное решение этой проблемы. Начавшееся как раз в это время интенсивное исследование гигантских холодных, красных, углеродных звезд, таких как удивительный объект IRC + 10216 [68], привело к установлению явления извержения цепных молекул из недр звезд в межзвездное пространство.

Этап III. Десять дней сентября 1985 г.

В начале 80-х годов Роберт Керл посетил мою лабораторию в университете Сассекс и пригласил меня приехать когда-нибудь в будущем в университет Райса в Хьюстоне. Во время пасхальной недели 1984 г., побывав на конференции по молекулярным структурам, проводимой Джимом Богсом в Остине раз в два года, я воспользовался этим приглашением и посетил университет Райса. Помимо той великолепной конференции, еще одним побудительным мотивом для посещения Техаса была возможность побродить по великолепным книжным базарам в Остине, Хьюстоне и Далласе, где книги продавались за полцены. Когда я приехал в Хьюстон, Боб находился под впечатлением результатов, полученных совсем недавно Риком Смолли и его группой. Они обнаружили, что молекула SiC_2 имеет треугольную структуру [68]. А это было замечательным достижением. То, каким образом Si избежал в этом соединении образования классической двойной связи, одним махом объяснило, почему нам приходилось так тяжело при попытках наблюдения молекул с двойной связью $\text{Si}=\text{C}$. Этот факт также неплохо согласовывался с гибкостью молекул C_3 и OC_3O , которые я изучал несколькими годами раньше. Рик провел меня по своей лаборатории, с энтузиазмом рассказав, как работает его установка для исследования кластерных пучков. Он описал, как импульсный лазер, сфокусированный на металлический диск, вызывает испарение материала и образование атомов, которые увлекаются импульсным потоком гелия, приводя к образованию и последующему охлаждению кластеров. В результате расширения газа через сопло в вакуум происходит его дальнейшее охлаждение и формирование путем скиммирования импульсного пучка, который затем анализируется во времяпролетном масс-спектрометре с целью установления распределения кластеров по массам. Когда Рик описывал мне работу его

установки, я вспомнил недавнюю работу по кластерам углерода, выполненную Хинтербергером с сотрудниками [69], и стал задаваться вопросом, а нельзя ли в образующейся плазме, заменив металлический диск на графитовый и облучая его лазерным пучком, смоделировать условия в оболочке гигантских холодных, красных, углеродных звезд типа IRC + 10216 и получить углеродные цепочки. Это могло бы оказать значительную поддержку в решении проблемы происхождения углеродных цепочек в межзвездной среде и дать важный альтернативный механизм образования таких цепочек взамен ионно-молекулярной схемы.

В ходе того медленно тянувшегося дня я продолжал размышлять о своей идее и все более убеждался в том, что оборудование Рика могло стать ключом к доказательству существования околозвездного источника углеродных цепочек. Кроме того, снятый спектр SiC_2 наводил на мысль, что использование этой аппаратуры может подтвердить предположение Алека Дугласа [70] о том, что углеродные цепочки могут быть носителями диффузных межзвездных полос (ДМП) [71]. ДМП характеризовали спектроскопические особенности межзвездных источников излучения, которые озадачивали астрономов и спектроскопистов начиная с 30-х годов. Той ночью я изложил эти идеи Бобу, который также был заинтересован в сотрудничестве — конкретно, в решении второй, гораздо более трудной проблемы с ДМП. В конце концов, в августе 1985 г. Боб позвонил мне домой в Англию, чтобы сообщить, что мои эксперименты в университете Райса могут быть вскоре проведены, и спросил, заинтересован ли я в приезде в Хьюстон. Меня не нужно было спрашивать дважды — я бросил все и через три дня был в Хьюстоне.

Сразу после прибытия я устроил двух-трехчасовой весьма насыщенный семинар по всему кругу вопросов, связанных с межзвездными молекулами и их спектрами. Я познакомился с Джимом Хитом, Ян Лиу и Сином О'Брайеном — студентами, с которыми мне в основном суждено было тесно сотрудничать на протяжении всей замечательной декады с 1-го по 10-е сентября 1985 г. Джим Хит и я постоянно находились в контакте, что отчасти объясняется тем, что мы оба помешаны на книгах и получаем удовольствие, листая их у прилавка магазина. Так, после долгой работы на установке (AP2, как любовно называл Рик свою установку второго поколения для получения и исследования кластерных пучков) мы с Джимом нередко прогуливались по книжным магазинам Хьюстона. Наши прогулки, в которых нас часто сопровождали Кармен (жена Джима) и Син, обычно заканчивались поздно ночью в Доме Сладких Пирогов — круглосуточном хьюстонском кафе-баре, где подавали потрясающий голландский яблочный пирог. Кажется (об этом говорилось в недавней телевизионной передаче, посвященной истории персональных компьютеров), именно там основатели COMPAQ замыслили создать свою компанию.

Эксперименты начались 1 сентября и, к счастью, оказались успешными. Почти сразу же мы обнаружили линейные молекулы с числом атомов углерода от 5 до 9, которые мы уже наблюдали в космосе [72], так что мы получили необходимые свидетельства того, что углеродные цепочки могут легко образовываться в гигантских красных звездах. Плохие новости заключались в наличии в масс-спектрах неожиданных особенностей. При обра-

ботке экспериментальных данных наше внимание вскоре привлекло появление незваного гостя. Он состоял из 60 атомов углерода и сопровождался менее ярко выраженным, но все же достаточно заметным партнером из 70 атомов углерода. В действительности подобные особенности уже фиксировались примерно за 12 месяцев до этого в работе Ролфинга, Кокса и Калдора [73], опубликованной в 1984 г., а также в работе Блумфилда с сотрудниками [74], где также исследовались свойства этих кластеров. В то время я уже был детально знаком с работой [73], выполненной в исследовательской лаборатории нефтяной компании Эксон, поскольку описанные в ней эксперименты почти полностью соответствовали тому, что я предлагал провести в группе при университете Райса за несколько месяцев до этого. Однако ни я, ни, похоже, кто-либо другой не удосужился потереть друг о друга 60 мозговых клеток, с тем чтобы попытаться предсказать, чем бы все это могло быть. Группа из лаборатории Эксон обнаружила, что существует новое семейство кластеров углерода с числом атомов более 30, в котором, похоже, присутствуют только кластеры с четным числом атомов. Хотя содержание C₆₀ в кластерном пучке определенно превышало содержание ее соседей, этого оказалось недостаточно для того, чтобы привлечь к данному факту особое внимание. И определенно нельзя было считать его доминирующим, как это было установлено в результате последующих усилий Джима и Сина.

Наиболее сильным пиком в распределении углеродных кластеров по массам в области 30 – 100 атомных масс был обычно пик C₆₀, и к нему привязывались результаты наблюдений для этих больших частиц. В дальнейшем были найдены условия, при которых этот пик форменным образом зашкаливал (рис. 5). Этот результат был получен в среду 4 сентября, и на рис. 6 приведена запись в лабораторном журнале, выполненная кем-то из дипломников и отражающая нашу реакцию. Двумя днями позже, в пятницу, состоялось собрание группы, на котором Джим и Син выразили готовность поработать в выходные, с тем чтобы оптимизировать экспериментальные условия. Син остался работать до вечера, а Джим

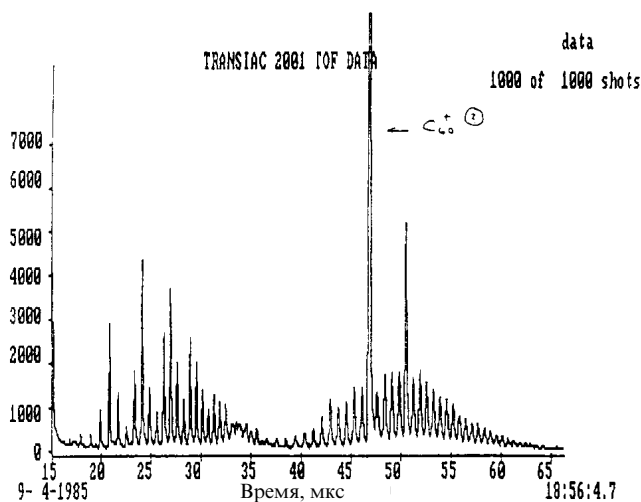


Рис. 5. Знаменитый времяпролетный масс-спектр кластеров углерода, полученный в среду 4 сентября 1985 г., на котором виден впервые записанный сигнал от C₆₀ с заметно выделенной амплитудой (см. рис. 6а).

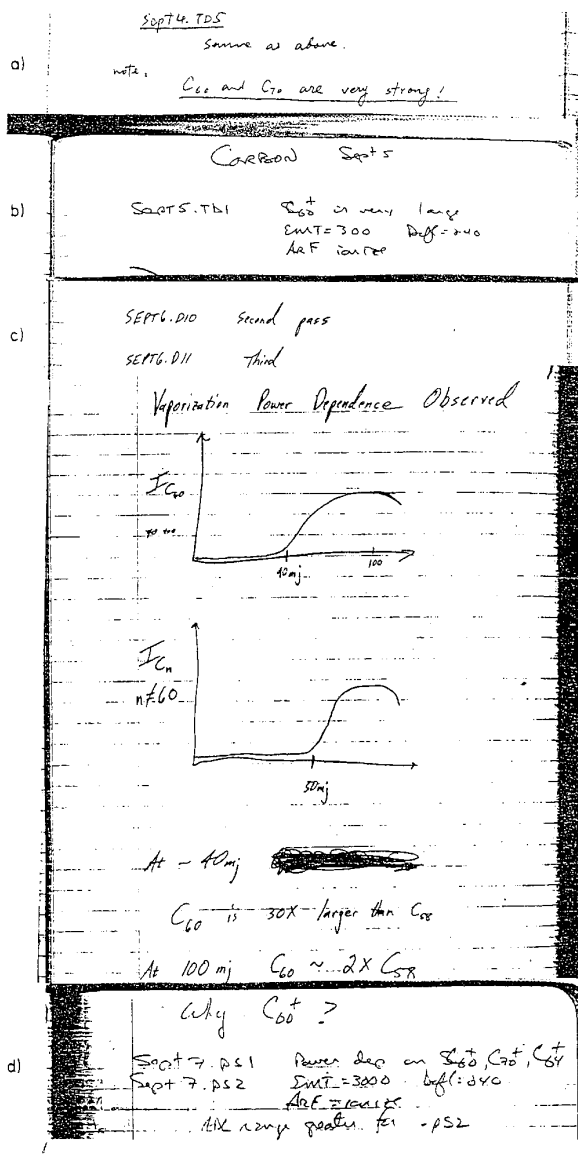


Рис. 6. Записи в лабораторном журнале Кластерной Лаборатории университета Райса в период с 4 по 7 сентября 1985 г., когда были проведены решающие эксперименты: (а) 4 сентября; (б) 5 сентября; (с) 6 сентября; (д) 7 сентября. Записи сделаны Хитом, Лиу и О'Брайеном.

заступил на следующий день. В воскресенье вечером (8 сентября) был получен масс-спектр, показанный на рис. 7, на котором не было видно почти ничего, кроме C₆₀ и его несколько менее рослого, но все же вполне заметного спутника, C₇₀.

Когда кластер C₆₀ и его спутник оказались в центре нашего внимания, я стал называть эту углеродную парочку Лоуном Рейнджером и Тонто, а иногда Дон-Кихотом и Санчо Пансой. К понедельнику 9 сентября наши дискуссии зашли в тупик. C₆₀ казался совершенно инертным, что плохо согласуется с представлением о плоском графитовом слое, состоящем из шестиугольников. Сразу же возникает вопрос, что при этом происходит с 20 или более висячими связями? В конце концов, всякая цепочка имеет два конца, способные присоединять по два атома водорода; таким образом, плоский слой графита, выложенный шестиугольниками, должен

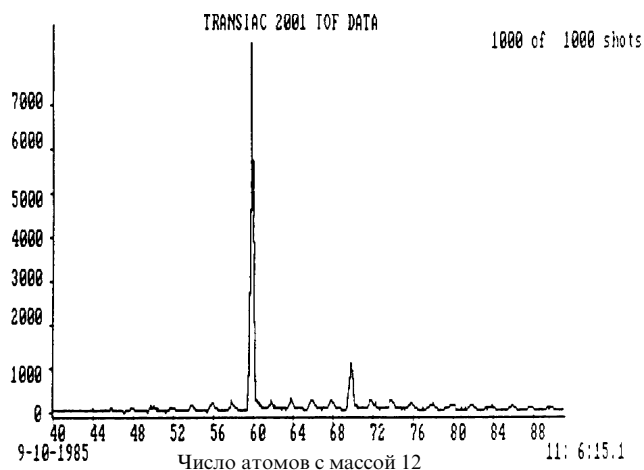


Рис. 7. Времяпролетный масс-спектр кластеров углерода в условиях, оптимальных для наблюдения преобладающего сигнала от молекул C_{60} . Спектр снят Джимом Хитом в понедельник 9 сентября 1985 г.

присоединять более 20 атомов Н, однако этого не происходит. В поисках решения мы обсудили много возможных структур, которые могли бы объяснить эти ошеломляющие результаты.

Постепенно был выработан консенсус в отношении того, что могло произойти, а именно, что плоские гексагональные листы, образовавшиеся на поверхности графитового диска или слетевшие с него в процессе абляции, замкнулись в клетку, в результате чего уменьшилось число свободных связей. Идея о замкнутой гексагональной клетке напомнила мне о моем посещении с семьей всемирной выставки ЭКСПО-67 в Монреале, над которой возвышался купол, построенный Бакминстером Фуллером. Это, в частности, пробудило в моем сознании облик купола, изображенного в одном из номеров журнала *Graphise* [75], посвященном выставке (рис. 8). Рик отправился в университетскую библиотеку и нашел там книгу о Бакминстере Фуллере и его творениях [35]. Я также вспомнил модель небесного свода с картой звездного неба, которую я изготовил для моих детей за несколько лет до того. Я помнил, что звездный купол строится не только из шестиугольников, но также и пятиугольников, и думал, когда мы с Риком шли домой обедать, не позвонить ли своей жене в Англию, чтобы она проверила, равно ли 60 число вершин у купола? Поскольку я планировал на следующий день вернуться в Англию, я пригласил всю команду отметить наше волнующее открытие ужином в мексиканском ресторане. Нужно ли говорить о том, что все время ужина было потрачено на попытки решения загадки!

В тот вечер и ночью Рик экспериментировал со слоями шестиугольников, Джим вместе с Кармен экспериментировали с зубочистками и с бобовым желе, а Боб и я вновь обсуждали проблему звездного купола. Рик никак не мог продвинуться вперед, пока не вспомнил наш разговор о пятиугольниках в звездном куполе [19]. После этого он обнаружил, что структура начинает принимать форму блюда, когда между шестиугольниками внедряются пятиугольники, и окончательно замыкается, когда число пятиугольников достигает двенадцати. На следующее утро, когда он продемонстрировал свою бумажную модель, меня охватил полный восторг. Она выглядела прекрасно и напоминала мне звездный купол.



Рис. 8. Выполненная Майклом Прулксом фотография геодезического купола, построенного по проекту Бакминстера Фуллера для американской экспозиции на ЭКСПО-67 в Монреале [75]. На фотографии различим один из пятиугольников, необходимых для замыкания купола. Заметны также изменения в длинах сторон шестиугольников, примыкающих к пятиугольнику, которые необходимы для относительно плавного скругления поверхности.

Это, конечно, был усеченный икосаэдр, и тот факт, что он напоминал также футбольный мяч, казался весьма подходящим. В конце концов, вся история открытия оказалась типичным примером коллективного достижения. Помню, я думал о том, что такая форма молекулы настолько прекрасна, что должна быть верной. В любом случае, даже если бы это было не так, все просто обязаны были полюбить ее, и в конечном итоге так и произошло! Мое предложение назвать молекулу "бакминстерфуллерен" (ей определенно подходит окончание -ен) после некоторой дискуссии было принято, и мы направили статью в *Nature*. Дата поступления ее в редакцию — 13 сентября (отмечу, что эксперименты начались 1 сентября).

Этап IV. Малые фуллерены, гигантские фуллерены, красные растворы и однокомпонентные спектры, или как играть в футбол, не зная правил

Мы решили изучить возможные последствия открытия молекулы C_{60} и начали эксперименты в университете Райса [76]. Среди наиболее активно участвующих студентов были Джим Хит, Син О'Брайен, Ян Лиу и Кин Лин Жанг. Ряд экспериментов был также предпринят в университете Сассекс: группа хорошо подготовленных студентов (Саймон Балм, Ричард Хэллет и Вахаб Алаф) под руководством Тони Стейса построила установку для получения и исследования кластерных пучков, и мы приступили к исследованию общих особенностей в поведении кластеров. При поддержке компании Бритиш Гэс (через Стива Вуда) мы начали также исследовать возможности применения нашего открытия в процессах горения.

Одной из харизматических черт C_{60} , которая постоянно бередила мое сознание, являлось то, что все атомы углерода в этой молекуле эквивалентны, поэтому ЯМР-спектр ^{13}C должен состоять только из одной симпатичной линии. Однако как получить вещество в количестве, достаточном для измерения? Это было труднейшей задачей, и я должен признать, что всякий

раз, когда мои мысли двигались в данном направлении, я неизменно приходил к заключению, что однажды найдется какой-нибудь молодой искусный выскочка, специалист в области органического синтеза, который сможет впервые померить такой спектр. Определенно, я никогда не надеялся наблюдать линию ЯМР в нашем университете Сассекс, поскольку для этого не было объективных предпосылок. Важно понимать, насколько невозможным представлялось решение такой задачи в то время. Мое отношение к ходу исследований заключалось в том, чтобы изучить те аспекты открытия C₆₀, которые волновали конкретно меня. И пусть дальнейшие события текут в том направлении, куда их больше влечет.

Через несколько дней после открытия я вернулся в Европу и сообщил о нем и о предложенной нами структуре молекулы на конференции в Риччионе. Джулия Август, моя бывшая ученица, работающая теперь в Ноттингеме, сообщила об открытии Мартыну Полякову, и он прислал мне ксерокопии статей Дэвида Джонса [6, 7]. Подписавшись псевдонимом Дедалус, Дэвид в колонке Ариадны журнала *New Scientist* высказал замечательную по образности идею о возможности существования больших углеродных баллонов. Мы обнаружили также, что сама молекула C₆₀ уже была описана в статье Осавы [2] и в книге Йошиды и Осавы [3], опубликованных за 15 лет до этого на японском языке. Помимо того, Бочвар и Гальперн [4, 5] даже выполнили квантовохимические расчеты и привели диаграмму молекулярных орбиталей этой молекулы. Мы обнаружили также, что Орвил Чепмен из UCLA инициировал программу, целью которой являлся синтез молекулы C₆₀ (частное сообщение). Оглядываясь назад, приходится только удивляться тому, что эта харизматическая молекула ранее не привлекла внимание химиков. Благодаря статьям Джонса [6, 7] я познакомился с книгой Дарси Томпсона "Рост и форма" [77], а также с правилом Эйлера, согласно которому слой, выложенный одними шестиугольниками, не может быть замкнут. Если, однако, в гексагональный слой любого размера внедрить 12 пятиугольников, то он замкнется. Наверное, все (из тех, кто знаком с органической химией) знают, что молекулы с ненасыщенными связями, в которых пятичленные кольца граничат друг с другом, чрезвычайно нестабильны. Тем самым из статьи Джонса сразу стало очевидным, что в силу $5 \times 12 = 60$ молекула C₆₀ оказывается наименьшей клеткой, способной замкнуться без примыкающих пятиугольников. Таким образом, секрет стабильности молекулы C₆₀ оказался предельно простым. Он заключается в одновременном выполнении двух положений: правила Эйлера, требующего 12 пятиугольников для образования замкнутой структуры, и условия химической стабильности, запрещающего соседство двух пятиугольников. Я рассматриваю эти два момента, как правило "2 × 2" стабильности фуллерепа. Используя теорию цепей, Шатц, Зейц, Клейн и Хайт [78] подвели под эти принципы твердую теоретическую базу. Как упоминалось ранее, в масс-спектре также хорошо виден пик от молекулы C₇₀, для которой Рик также подыскал весьма элегантную (и правдоподобную) структуру. В этом случае, как описано в основополагающей работе Джима Хита [79], две полусферы C₃₀ разделяются кольцом из десяти дополнительных атомов C. В той же работе впервые сделано принципиально важное заключение, что атомы (такие как лантан) могут быть введены

внутри клетки. Данное открытие (а также его последующие уточнения), согласно которому возможно образование эндоэдральных комплексов, было, вероятно, наиболее убедительным экспериментальным подтверждением гипотезы о замкнутой структуре кластеров углерода вплоть до осуществления их экстракции в 1990 г.

Размышляя об этих двух критериях стабильности, я стал задаваться вопросом о возможности существования следующей (после C₆₀) замкнутой клетки, в которой не было бы граничащих друг с другом пятиугольников. Я начал экспериментировать с моделью C₆₀, добавляя к ней атомы, и прежде чем сколько-нибудь заметно продвинулся в этом направлении, меня внезапно осенило, что замыкание, видимо, не произойдет до тех пор, пока число атомов не достигнет 70 (рис. 9). Если бы это оказалось верным, то пик в масс-спектре углеродных кластеров на C₇₀ объяснился бы самым непосредственным образом. Этот результат показался мне весьма неожиданным и определенно неочевидным. В дальнейшем возник тонкий косвенный аргумент — если бы это было так, то из требования замкнутости структуры следовало бы, что молекула C₇₀ стабильна. Этот довод служит несомненно наиболее убедительным аргументом в пользу фуллереновой гипотезы, и вряд ли найдется альтернативное объяснение факту *одновременной* стабильности C₆₀ и C₇₀. Я знал, что когда-нибудь наступит день признания нашей правоты.

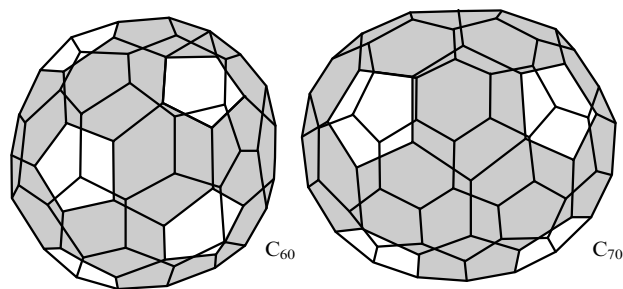


Рис. 9. Для соединений, содержащих менее 72 атомов, возможны только две структуры, в которых нет примыкающих пятиугольников. Тем самым, исходя из принципа изоляции пятиугольников [80, 81] и некоторых геодезических соображений, предсказывается, что первое и второе магические числа для фуллеренов равны 60 и 70, соответственно. Этот результат дал простейшее и наиболее убедительное подтверждение концепции замкнутой углеродной клетки до осуществления экстракции фуллеренов.

После этого я связался с группой в Галвестоне, с тем чтобы выяснить, способны ли они подтвердить мою догадку. К моему глубокому удивлению, Том Шмальц сообщил мне, что им уже удалось показать, что клетки с 62, 64 и 66 атомами не могут быть замкнуты без примыкающих пятиугольников и что как раз в тот момент анализировался случай с 68 атомами. Таким образом родилось *правило изолированных пятиугольников* [80, 81], определяющее общую стабильность фуллеренов. Во время телефонного разговора со Шмальцем меня поразила другая мысль. Я вспомнил, что в некоторых наших экспериментах в качестве кластера с магическим числом атомов часто наблюдался C₅₀, и предложил им проверить, не является ли клетка из 50 атомов минимальной замкнутой структурой без *триплетов* примыкающих пятиугольников. Шмальц и др. [81] пока-

зали, что это также имеет место. Потом я заинтересовался результатом, полученным Сином [82]. Он обнаружил, что C_{60} в результате лазерного облучения более или менее последовательно распадается на фрагменты с четным числом атомов 58, 56 и т.д. вплоть до 32, после чего кластер C_{32} в результате последующего облучения распадается уже на малые фрагменты. Я попытался применить мою идею об изолированных мультиплетах пятиугольников к квартетам, надеясь объяснить с ее помощью стабильность C_{32} , однако, к моему изумлению и удовольствию, в моих руках оказалась элегантная структура C_{28} [80] (рис. 10). Это напомнило мне о результате, озадачивавшем нас в течение некоторого времени: в отдельных опытах сигнал от C_{28} порой конкурировал с сигналом от C_{60} . Кроме того, мне пришло в голову, что это соединение должно быть суператомным кластерным аналогом атома углерода с эффективной валентностью, равной четырем. Отсюда вытекало, что элегантная тетраэдральная производная молекула $C_{28}H_4$ (рис. 10) на самом деле могла оказаться стабильной [80]. Действительно, в некоторых данных эксонской группы [83] я наткнулся как раз на такой масс-спектр, который подтверждал возможность обобщения принципа изоляции на мультиплеты различных размеров и магические числа для клеток меньших размеров, вплоть до C_{20} [80, 13]. Тем самым удалось не только получить магические числа, равные 60, 50 и 28, но также объяснить резкий обрыв масс-спектра при 24. Я узнал от Патрика Фаулера, что никакой клетки не может быть построено из 22 атомов [84]. Таким образом, исходя из концепции замыкания клеточной структуры оказалось возможным предсказать существование "полустабильных" (по крайней мере в пучках) фуллеренов вплоть до C_{20} (рис. 11). Какого еще доказательства справедливости концепции фуллеренов можно было желать? Думаю, никакого.

В один из дней я решил, что нам надо построить свои собственные купола а ля Бакминстер Фуллер или, точнее, молекулярные модели гигантских фуллеренов [85], включающие 10000 атомов углерода (молекулярные модели атомов и химических связей). Кен МакКей, вооружившись статьей Голдберга [86] и книгой Коксера [87], принялся строить молекулы C_{240} , C_{540} , а позднее C_{960} и C_{1500} с икосаэдральной симметрией. Когда Кен вошел в комнату с моделью C_{540} , это произвело потрясающее впечатление, однако я не мог понять до конца ее форму — модель не была круглой, как монреальский купол, построенный Бакминстером Фул-

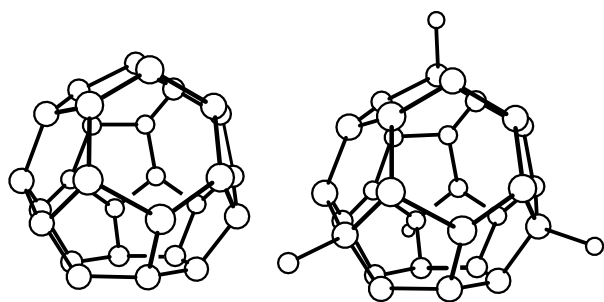


Рис. 10. Малый тетраэдральный фуллерен C_{28} (слева) и его тетрагидрогенизированная производная $C_{28}H_4$ (справа), обладающая, как ожидается, определенной стабильностью [80].

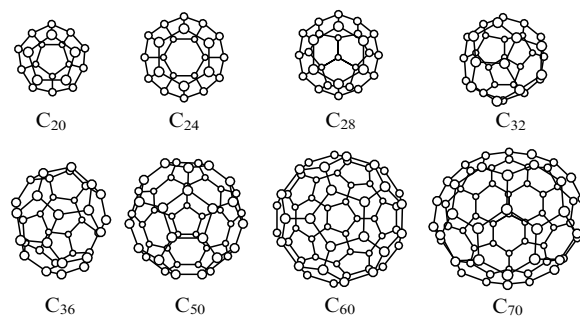


Рис. 11. Семейство фуллеренов C_{20} – C_{70} , являющихся частью магическими, а частью, в соответствии с предсказаниями [80, 81], — "полумагическими".

лером, но имела явный вид икосаэдральной конструкции (рис. 12) [90]. Модель Кена имела выступы, обозначавшие положения 12 пятиугольников, и на большом расстоянии определенно выглядела как многогранник. Тогда же стало ясно, что такая структура позволяет объяснить некоторые очень интересные результаты, полученные Сумио Ииджимой в 1980 г. [89]. Методом просвечивающей электронной микроскопии он наблюдал онионоподобные частицы углерода, составленные из концентрических оболочек (onion — луковица, англ.). На первый взгляд многие из частиц, полученных Ииджимой, кажутся круглыми, как если бы это были геодезические купола нанометровых размеров. Однако из-за этого предположения я превратно истолковал некоторые принципиальные и трудно уловимые особенности, наблюдаемые на микрофотографиях, — в действительности это были многоугольники [88, 13]. Когда я стал более тщательно изучать основание куполов Бакминстера Фуллера, я понял, что длины стоек в окрестности пятиугольников были изменены, чтобы придать им более гладкую сфероидальную форму (рис. 8). Таким образом, открытие C_{60} способствовало изначному объяснению не понятого ранее результата. Оно показало, что клетка икосаэдральной формы может быть *полностью* построена из атомов углерода в электронном состоянии

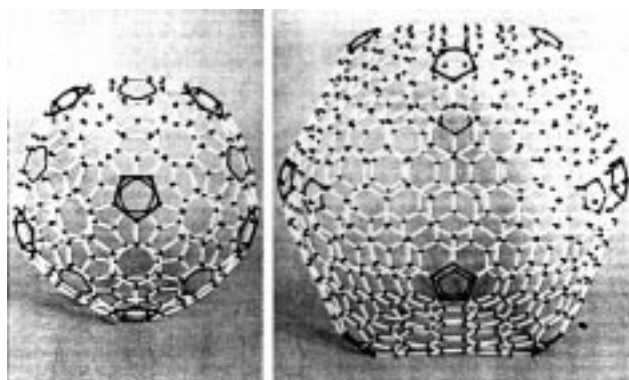


Рис. 12. Фотографии молекулярных моделей гигантских фуллеренов C_{240} (слева) и C_{560} (справа). Оказывается, модели имеют скорее икосаэдральную, нежели идеальную сферическую форму, аналогичную геодезическим куполам. Каждая из этих структур может рассматриваться как результат сворачивания изначально плоской сети, выложенной шестиугольниками, в замкнутую с помощью 12 внедренных пятиугольников моноповерхность икосаэдральной симметрии с выступами в местах внедрений.

sp². Тем самым оказывается, что 12 пятиугольных дисклинаций (disclinations) — по сравнению с числом дефектов в любом нормальном кристалле это число невелико — превращает идеально плоский графитовый слой любого размера в замкнутую клетку.

Из этого эпизода следует извлечь полезный урок: при конструировании моделей гигантских фуллеренов не преследовалось никакой конкретной цели, кроме внутреннего интереса и удовольствия, получаемого от создания красивых структур, и тем не менее это привело к неожиданному результату. Этот результат имел важные следствия, например, было впервые установлено, каким образом включение пятиугольников влияет на кривизну графитового слоя. В дальнейшем данный вывод был использован при открытии гигантских удлиненных фуллеренов (нанотрубок). Пользуясь случаем, я бы сопоставил предложенные нами ранее структуры фуллеренов с результатами экспериментов. Согласие проявилось в том, что 60 и 70 оказались магическими числами, 50 и 28 также можно считать магическими числами; не было полной ясности в отношении C₂₂; нашла свое объяснение икосаэдральная структура гигантских фуллеренов; Джим, наблюдая металлические комплексы, обнаружил, что ведут они себя так, как если бы были эндосдральными [79]; Син установил, что из фуллеренов вылетают фрагменты C₂ [82]; были и другие эксперименты, подтверждающие нашу концепцию [12, 19]. Все прекрасно согласуется, и нет ничего, что внушало бы сомнения.

Я подумал, что нам бы следовало проверить результат Ииджимы и посмотреть, какие свойства C₆₀ могли быть в целом присущи закругленным частицам. Это находилось в русле предложенной нами идеи [90], согласно которой существует связь между механизмами образования C₆₀ и частиц сажи. Нам удалось заполучить старую электродуговую установку для испарения углерода и просверлить в ее основании отверстие для подачи He. Кен МакКей с помощью сканирующего электронного микроскопа контролировал структуру углеродного осадка в зависимости от давления He. Идея состояла в том, что рост давления He мог привести к образованию C₆₀, что в свою очередь могло сопровождаться образованием частиц углерода сферической формы. Изменение состава сажи наблюдалось при давлениях выше 5×10^{-2} мм рт. ст. [20]. Следующий шаг казался очевидным — проследить за возможным образованием C₆₀. Однако я совершил фатальную ошибку. Я предположил, что если бы молекула C₆₀ образовывалась в дуге, то лишь в минимальных количествах, и это могло бы быть зафиксировано лишь с помощью наиболее чувствительной аппаратуры (масс-спектрометром). С этой целью я на протяжении последующих двух лет безуспешно пытался получить финансовую поддержку для приобретения квадрупольного масс-спектрометра.

Мои совместные с Джифом Клоком попытки приобрести масс-спектрометр еще продолжались, когда мы узнали о работе Кречмера, Фостиропулоса и Хафмана, которые в точном соответствии с теоретическими предсказаниями [91–93] зарегистрировали четыре инфракрасные полосы (рис. 13) в спектре поглощения углеродного осадка, полученного точно таким же способом, как и у нас [16]. Если бы эти результаты были верны, то их осадок (как и наш!) должен был содержать по меньшей мере 1 % C₆₀. Я не мог поверить в то, что это происходит

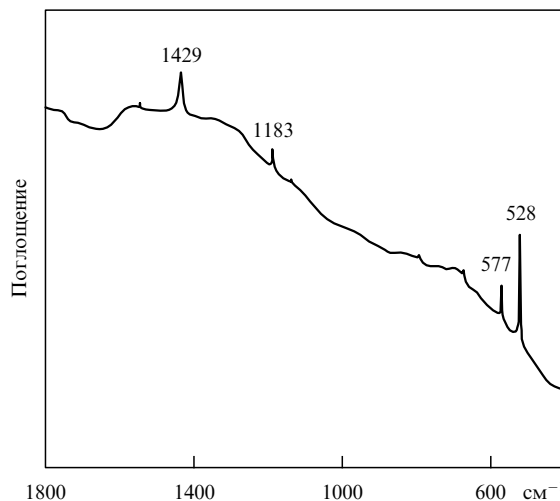


Рис. 13. Четыре исторические ИК полосы, наблюдавшиеся Кречмером, Лэмбом, Фостиропулосом и Хафманом [16].

на Земле — и все-таки в спектре поглощения углеродного осадка наблюдались четыре острых резонанса. Я решил проверить столь неправдоподобный (в буквальном смысле слова) результат и предложил попытаться повторить его в рамках проекта третьего года обучения студенту-старшекурснику Амиту Саркару вместе с дипломиком Джонатаном Харе — и они это сделали [20]! Сегодня нелегко объяснить, насколько трудно было подтвердить результаты наблюдений Кречмера и его сотрудников, однако для понимания путей развития науки это нужно попытаться сделать. Как могла молекула C₆₀ оставаться необнаруженной до конца XX века, если ее можно было получить столь, казалось бы, простым способом?

Когда при измерениях масс-спектра углеродного осадка Ала Абдул-Сада получил сигнал с массой 720 единиц (рис. 14 и рис. 15а), это все еще казалось невозможным. Я по-прежнему был настроен весьма подозрительно, особенно потому, что я знал, что C₆₀ может легко образоваться в процессе масс-спектромет-

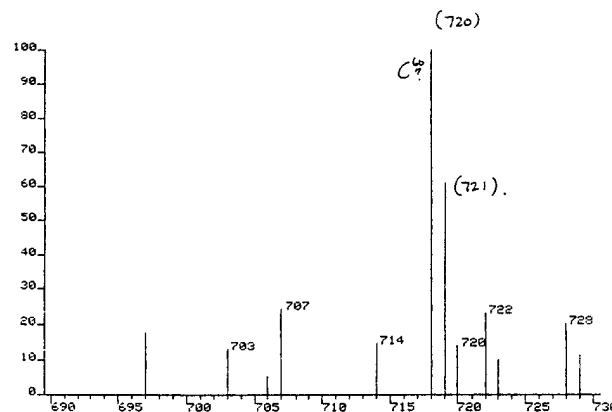


Рис. 14. Полученный Ала Абдул-Сада 23 июля 1990 г. в университете Сассекс методом бомбардировки быстрыми атомами (FAB) масс-спектр сажи, нарабатанной в дуговом разряде. Хотя калибровка прибора сбита на 2 а.е.м., распределение интенсивностей линий ¹²C₆₀:¹²C₅₉¹³C:¹²C₅₈¹³C₂, соответствующих различному изотопному составу молекулы C₆₀, близко к ожидаемому отношению 1,0:0,66:0,22.

- (a) possible use of FAB Mass Spect. 26/7/90.
 Came back from Scotland Walk to find fab Mass spec had been done with exciting results. Unfortunately the machine has broken down so we can't repeat.
 Results so far.
 Seen decent signal @ (12x60) = 720amu!
 also ^{13}C is ~1% of natural carbon so calculations show that for C_{60} we 60% should have Dne
- (b) 3/8/90
 1) Made approx $\frac{1}{2}$ a (30mL) tube of C_{60} + Carbon powder. Actual volume would be much smaller than this because powder is so uncompact.
 2) added about 25mL of Benzene and shook mixture
 3) allowed to stand for weekend.
- (c) 6/8/90
 Solution looks slightly redish, hid to paper liquid out from top but mixed up.
- (d) 9/8/90
 Vacuum lined sample to about 5% of volume could go lower (ie more concentrated) but we need about this volume if we want to use IL liquid cell, so will keep to this
 Continued evaporation down to about 4-5 drops (Jul.?) FAB showed No C_{60} (720).

Рис. 15. Записи Джонатана Харе в лабораторном журнале: (a) 26.07.90; (b) 3.08.90; (c) 6.08.90; (d) 9.08.90.

рических измерений. Затем масс-спектрометр вышел из строя (рис. 15а)! В течение нескольких лет мы часто обсуждали возможные физические свойства C_{60} : одни полагали, что это должно быть твердое тело с высокой температурой плавления, тогда как другие считали, что это жидкость или даже газ. В пятницу вечером 3 августа Джонатан с безрассудным оптимизмом, присущим только молодежи, решил проверить, не будут ли компоненты осадка растворяться в бензоле (рис. 15б), и удивительным образом получил красный раствор, который он поставил мне на стол в понедельник утром 6-го (рис. 15в). Похоже, Джонатан без труда поверил в то, что это была молекула C_{60} , поскольку он назвал ее C_{60}^{B} (рис. 15б), используя наше сокращенное обозначение бакминстерфуллерепа. К четвергу часть раствора была выпарена, с тем чтобы понять, нельзя ли таким образом получить осадок с более сильным сигналом в 720 единиц в масс-спектре, но этого не получилось (рис. 15г). В действительности же это была совершенно правильная постановка эксперимента и препятствия носили скорее технический характер. В следующий раз он должен был обязательно получиться, и все так и произошло!

На следующий день приключилась неприятность: Филип Болл позвонил мне из редакции *Nature* и спросил, не смог бы я дать отзыв на новую статью Крёмера и

др. Когда около полудня пришел факс со статьей, он произвел впечатление разорвавшейся бомбы. Крёмер с сотрудниками также получили красный (!) раствор и, более того, выделили из него кристаллы (рис. 16), состоявшие, как показал последующий рентгеновский дифракционный анализ, из рядов сферических молекул, размер которых в точности соответствовал C_{60} . Не было никаких сомнений в том, что Вольфганг Крёмер, Лоуэл Лэмб, Костас Фостиропулос и Дон Хафман сделали это [15]. Только в этот момент до меня внезапно дошло, что мы участвуем в гонках и что мы тяжело дышим на финише. Я подумал о самоубийстве, однако вместо этого решил пойти на обед. Во время обеда я читал и перечитывал эту фантастическую рукопись, и врал ли когда-либо вновь смогу пережить подобные ощущения. Это была очень странная смесь меняющихся чувств: во-первых, воодушевление, вызванное подтверждением собственной правоты, а во-вторых, разочарование от того, что мы были так близки к правильной самостоятельной интерпретации полученных данных, но нас опередили. Сразу после обеда я позвонил Филипу Боллу и сказал ему, что статья должна быть одобрена немедленно.

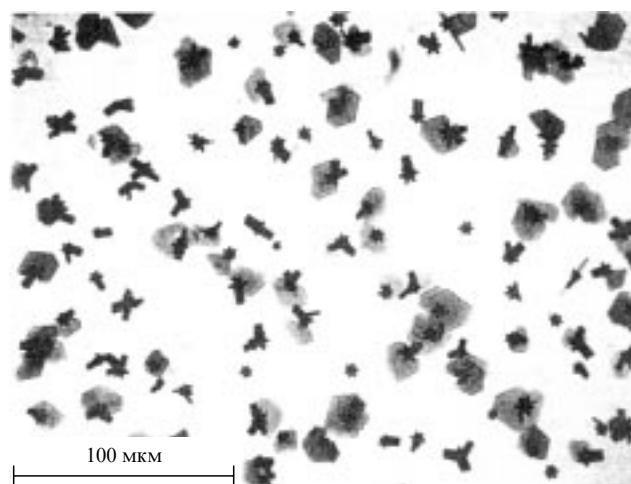


Рис. 16. Изумительная фотография кристаллов чистого углерода, экстрагированных Крёмером, Лэмбом, Фостиропулосом и Хафманом в их пионерской работе [15]. Фотография предоставлена Вольфгангом Крёмером.

После того, что произошло, было довольно трудно принимать какие-либо осмысленные решения. В медленном течении послеобеденного времени до меня начало постепенно доходить, что хотя было потеряно почти все, однако же что-то еще оставалось. Крёмер с сотрудниками анализировал свой материал методом рентгеновской дифракции, однако не использовал ЯМР спектроскопию. Таким образом, вождь денный сигнал ЯМР, состоящий из одной линии, еще ждал своего наблюдения. Я настроился на то, что и на нашу долю еще остался небольшой лакомый кусочек и что мы должны этим воспользоваться. (Сдвиг линии ЯМР должен был также служить указанием на то, является ли молекула ароматической или нет. Конечно, применение понятия ароматичности к соединениям, которые не претерпевают замещения, является весьма спорным!) В конце концов, Джонатан экстрагировал свой любимый красный рас-

твор в понедельник, за четыре дня до прихода факса в пятницу, и мы также получили в масс-спектре сигнал, соответствующий 720 а.е.м. Тем самым материал уже был у нас в руках, и мы были единственными, кроме Крёмера и его сотрудников, у кого он был. Мы могли также испытывать огромное интеллектуальное наслаждение, поскольку мы экстрагировали красный раствор до получения статьи Крёмера и его коллег. Я полагаю, что этого должно быть достаточно для ученого, однако так, конечно, никогда не бывает.

В 1982 г. Крёмер и Хафман обнаружили загадочные особенности в спектре УФ излучения угольной пыли, которая получается в углеродной дуге при лабораторном моделировании межзвездной пыли. Уже после публикации сообщения о нашем открытии и расчетов УФ-спектра, выполненных Розеном с сотрудниками [94, 95], а также авторами работ [9, 10], они предположили, что эти особенности могут исходить от молекулы C₆₀. Тогда они задались целью проверить свою идею, попытавшись обнаружить четыре контрольные ИК линии, предсказываемые теорией для этой молекулы [91–93] (рис. 13). Обнаружив их, они стали получать C₆₀ из чистого ¹³C и продемонстрировали, что изотопические сдвиги находятся в точном соответствии с их предсказанием [17]. Затем они экстрагировали кристаллы (рис. 16) и окончательно подтвердили свои догадки. Я рассматриваю предположение, что в 1982 г. они получили C₆₀, а также решение проверить этот факт, анализируя ИК-спектр осадка, как один из выдающихся примеров научного предвидения, с которым я когда-либо прежде встречался, и с течением времени я все больше и больше признаю это. То, какую роль в этой истории сыграла спектроскопия — как при начальных наблюдениях УФ-спектра, так и при получении решающих ИК "отпечатков пальцев" — может служить образцовым, имеющим историческое значение примером использования спектроскопических наблюдений при решении важных проблем. На мой взгляд, нет более удивительного открытия, чем открытие *растворимой* формы чистого углерода, и показанное на рис. 16 изображение кристаллов углерода, полученное Крёмером и др., следовало бы признать одной из величайших иллюстраций в химии XX столетия.

В тот день во время чаепития я показал статью моим коллегам. Роджер Тейлор предложил помочь нам в получении нужного раствора и вознамерился немедленно получить как можно больше того бесценного материала, которым владел и с неохотой готов был поделиться Джонатан. Роджер затем сделал важное открытие, обнаружив, что хроматографическим методом красный раствор может быть разделен на две компоненты, одна из которых оставалась красной, а другая имела тонкую пурпурную окраску. (С тех пор хроматография стала общепризнанным методом разделения всех представителей семейства фуллеренов.)

Показал ли ЯМР анализ наличие одной линии? Тони Эвент, работавший с ЯМР спектрометром, получил из пурпурного материала спектр, содержащий две (?) линии (рис. 17). Одна из них была великолепной сильной линией, однако она принадлежала бензолу — хорошо известному соединению. Вторая линия была едва различима на фоне шумов, однако Тони приписал ее C₆₀ и оказался прав. Для нас это был самый красивый из малых сигналов, который мы только могли себе представить. Последующие ухищрения привели к тому, что

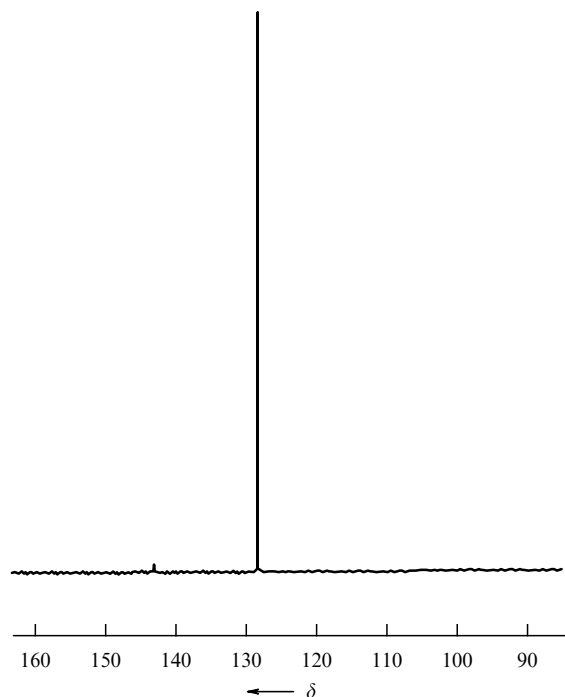


Рис. 17. Спектр ЯМР, по которому впервые был идентифицирован резонанс от C₆₀ при 143 ppm (единственный!). Сильная линия при 128 ppm соответствует (весьма приблизительно) резонансу в бензоле.

эта единичная линия стала наблюдаться как сильный сигнал (рис. 18). А лакомым блюдом оказался красный материал, который дал пять линий ЯМР (рис. 18в) — как и ожидалось для C₇₀ [96].

Подводя итоги, можно сказать, что Крёмер, Лэмб, Фостиропулос и Хафман все же первые экстрагировали C₆₀, а мы в университете Сассекс оказались вторыми с *очень* небольшим отрывом. Однако Джонатан экстрагировал красный раствор, и Ала измерил масс-спектр независимо, до получения редакцией *Nature* статьи гейдельберг-таксонской группы. После этого Роджер произвел хроматографическое разделение фуллеренов. А Тони получил вождельенный однокомпонентный ЯМР-спектр (к этому достижению были близки также Мейер и Бетун из ИВМ, которые вместе с Джонсоном также наблюдали единственную линию в ЯМР-спектре [97]). Как сказал бы в случае неудачи один футбольный менеджер, отличающийся своим "красноречием": "Парни порядком надоели!". Таким образом, в сентябре 1990 г., через 20 лет после того как молекула была предсказана Осавой и через пять лет после того как мы обнаружили, что она может самостоятельно собираться из атомов углерода, Крёмер с коллегами ее экстрагировал, и наука о фуллеренах благополучно двинулась по пути своего развития.

Этап V. Новый сферический мир: химия, физика и материаловедение фуллеренов

После прорыва, вызванного экстракцией фуллеренов в 1990 г., наблюдается подлинный взрыв интереса к исследованиям фуллереновых молекул. В настоящее время в этой области публикуется порядка тысячи работ в год. Несколько новых исследовательских проектов, направленных на изучение химических и физиче-

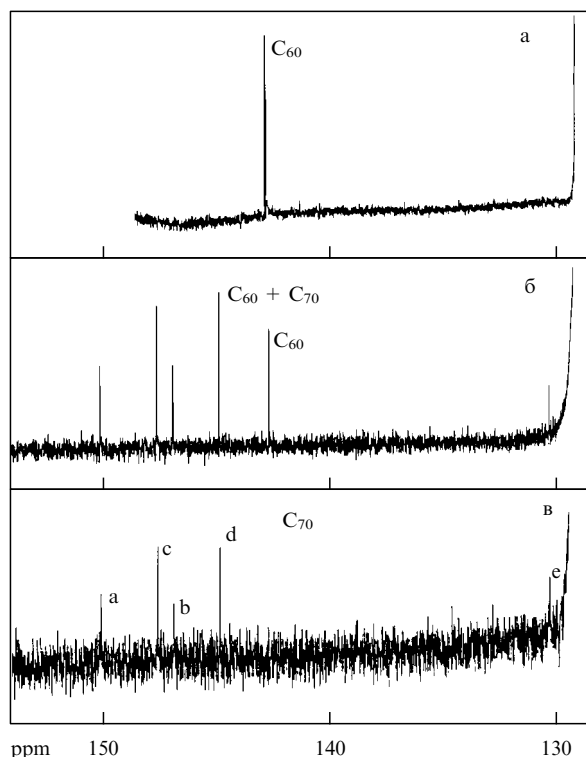


Рис. 18. ^{13}C ЯМР-спектр, снятый на хроматографически очищенных образцах растворимого материала, который был экстрагирован из графита, наработанного в дуговом разряде: (а) спектр очищенного C_{60} (пурпурная фракция); (б) спектр смеси; (в) спектр очищенного C_{70} (красная фракция), содержащий 5 линий в соответствии с расчетами для симметричной молекулы яйцевидной формы (рис. 9).

ских аспектов поведения фуллеренов, были запущены в работу в университете Сассекс. Приоритетным направлением, возглавляемым Роджером Тейлором и Дэвидом Уолтоном, стала синтетическая химия фуллеренов [98]. Роджер Тейлор с коллегами впервые синтезировали высшие фуллерены C_{76} , C_{78} и т.д. [31]. Спектроскопические исследования проводились совместно с Джоном Деннисом и Джонатаном Харе, при участии Сиднея Лича и его коллег из Мэдона/Орсе. Исследования, нацеленные на получение галогенированных соединений фуллеренов, оказались важными практически, и Пол Биркетт продемонстрировал возможность образования молекулы C_{60}Cl_6 (рис. 19) [98]. Эти результаты, которые могут рассматриваться как фуллереновый аналог орто-, мета- и парамодификаций бензола, привели к синтезу некоторых важнейших ацилированных производных. Адам Дарвиш осуществил широкий круг реакций, в частности, реакции гидрогенизации и гидроксильирования. Джонатан Крейн, Уин Лок и Питер Хичкок [98] получили интересные смешанные кристаллические соединения с участием ферроцена и фосфора и исследовали их структуру. Дальнейшее изучение химических свойств C_{60} (в роли синтона), включающее, в частности, осуществление реакций образования циклоаддуктов и металлокомплексов, проводилось Мохаммедом Мейдайнном, Брайаном О'Донованом и Мартином ван Уинкупом. Методы получения растворов развивались Хуангом Шаомином. Колин Кроули и Энди Каффин исследовали пути термоллиза C_{60} . Явления фрагментации изучались Пердитой Барран, Стивом Фиртом и Тони

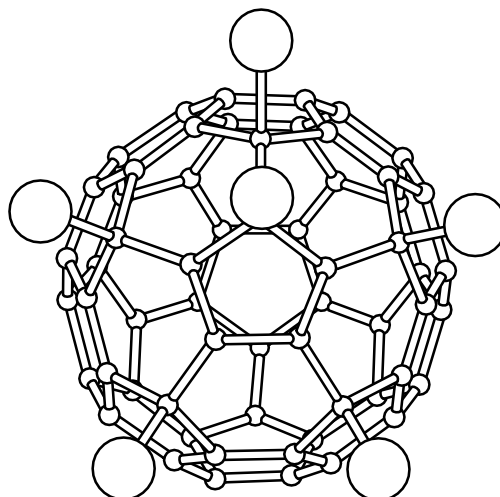


Рис. 19. Структура молекулы C_{60}Cl_6 [98].

Стейсом (в сотрудничестве с Элеанор Кембелл из берлинского Института Макса Борна). Эти исследования служили продолжением работы Саймона Балма, Ричарда Халлета, Кена МакКея и Вахаба Аллафа. Исследования холодной флуоресценции проводились Регом Колином, Пьером Кохё, Стивом Фиртом, Мишель Карлье (в Брюсселе) и Элеанор Кембелл (в Берлине).

Программа исследований в области твердотельной химии, инициированная Космасом Прассидесом, привела к установлению замечательных особенностей, проявляющихся в твердотельной динамике и фазовых переходах [99], а также в сверхпроводящих свойствах металлофуллереновых комплексов [100]. В настоящее время в группе Фреда Вудла детально исследуются элегантные азафуллерены [101].

Значительные успехи были достигнуты на фронте нанотехнологий [102]. Сотрудничество с Моринобу Эндо из японского университета Шиншу открыло несколько новых пиролизических способов получения наноструктур и привело к выявлению возможных механизмов роста нанотрубок. В результате сотрудничества Маури-

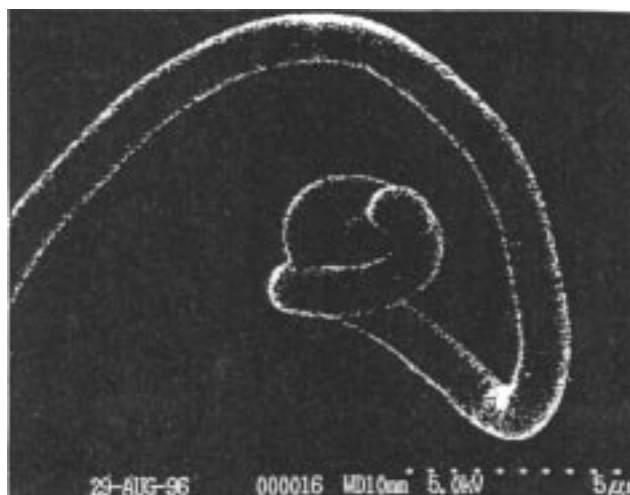


Рис. 20. Углеродная наноструктура, полученная термоллизом.

цио Терронеса, Вен Куанг Цу и Джона Харе, а также Умберто Терронеса из Мексики было установлено, что катализаторы на основе кластеров металлов решающим образом воздействуют на образование наноструктур. В настоящее время эти многообещающие для создания наноструктур проблемы исследуются также Томасом Мулером, Дугом Рейдом и Николь Гробер. Вен Куанг Цу получил впечатляющие результаты, связанные с электролитическим синтезом нанотрубок [101]. Наряду с углеродными нанотрубками многообещающими выглядят нанотрубки из нитрида бора. Некоторые из работ на эту тему выполняются в сотрудничестве с Тони Читхемом и Ксин Пин Чангом из UCSB и Лоуренсом Данном из университета Саут Бэнк. В общем, продвижение вперед увлекает всех. Наноструктуры, показанные на рис. 20, вполне напоминают нам фантастические фильмы и придают оптимизма при взгляде в будущее.

Эпилог. Космическая и микрокосмическая харизма футбольного мяча

Оценивая открытие кластера C₆₀, невозможно умолчать о том, что по форме он в точности совпадает с футбольным мячом, и это привело к оригинальной концепции. Сейчас самое время отметить, что многие современники играют в футбол. Далее, многие исследователи изучают особенности поведения мяча в масштабе микромира. Последнее, но не менее важное замечание: наиболее восхитительным свойством этих молекул является присущая им харизма [37], которая связана с их элегантно простой и чрезвычайно симметричной структурой, не похожей ни на что другое. Именно эта харизма дарит восторг и изумление всем химикам, независимо от возраста.

Благодарности. Наряду с учениками, коллегами и друзьями, упомянутыми выше в тексте доклада, есть много людей, которым я должен выразить свою особую благодарность. Я благодарен, в частности, тем своим студентам, исследования которых не были связаны непосредственно с C₆₀, но работы которых создавали основу для формирования многих идей. На протяжении всех этих лет мы получали поддержку из нескольких источников, в первую очередь от Школы химии и молекулярных наук при университете Сассекс, SRC, SERC, EPSRC, NATO, Королевского Общества, ВР (Джон Кэдоган), ICI/Zeneca (Питер Дойл, Майк Хатчинсон, Нейл Уинтертон), Бритиш Гэс и ВОС (Стив Вуд), а также Альфреда Бадера.

(Перевод с англ. А.В. Елецкого)

Список литературы

- Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E *Nature* (London) **318** 162 (1985)
- Osawa E *Kagaku* (Kyoto) **25** 854 (1970); *Chem. Abstr.* **74** 75698v (1971)
- Yoshida Z, Osawa E *Aromaticity* (Kyoto: Kagakudojin, 1971) pp. 174–178
- Бочвар Д А, Гальперн Е Г *ДАН СССР* **209** 610 (1973)
- Станкевич И В, Никеров М В, Бочвар Д А *Успехи химии* **53** (7) 640 (1984)
- Jones D E H *New Scientist* **32** 245 (3 November 1966)
- Jones D E H, in *The Inventions of Daedalus* (Oxford: Freeman, 1982) pp. 118–119
- Dietz T G, Duncan M A, Powers D E, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **74** 6511 (1981)
- Kroto H W, Allaf W, Balm S P *Chem. Rev.* **91** 1213 (1991)
- Weltner W, Jr, Van Zee R J *Chem. Rev.* **89** 1713 (1989)
- Heath J R et al. *Comments Condens. Matter Phys.* **13** 119 (1987)
- Curl R F, Smalley R E *Science* **242** 1017 (1988)
- Kroto H W *Science* **242** 1139 (1988)
- Meijer G, Bethune D S *Chem. Phys. Lett.* **175** 1 (1990)
- Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R *Nature* (London) **347** 354 (1990)
- Krätschmer W, Fostiropoulos K, Huffman D R *Dusty Objects in the Universe* (Eds E Bussoletti, A A Vittone) (Dordrecht: Kluwer, 1990)
- Krätschmer W, Fostiropoulos K, Huffman D R *Chem. Phys. Lett.* **170** 167 (1990)
- Kurosawa A, Richie D (Eds) *Rashomon* (New Brunswick: Rutgers University Press, 1987)
- Smalley R E *The Sciences* **31** 22 (1991)
- Kroto H W *Angew. Chem.* **31** 111 (1992)
- Curl R F, Smalley R E *Sci. Am.* (October 1991)
- Krätschmer W, Huffman D R, in *The Fullerenes* (Eds H W Kroto, D R M Walton) (Cambridge: Cambridge University Press, 1993) pp. 5–9
- Baggott J *Perfect Symmetry: The Accidental Discovery of Buckminsterfullerene* (Oxford: Oxford University Press, 1994)
- Aldersey-Williams H *The Most Beautiful Molecule in Chemistry: An Adventure in Chemistry* (London: Aurum Press, 1995)
- Krätschmer W, Schuster H *Von Fuller bis zu Fullerenen* (Braunschweig: Facetten Verlag, 1996)
- Detman J *Fullerene — Die Buckyballs erobern die Chemie* (Basel: Birkhäuser Verlag, 1994)
- Ball P *Designing the Molecular World* (Princeton: Princeton University Press, 1994) pp. 13–53
- Hirsch A *The Chemistry of the Fullerenes* (New York: Thieme, 1994)
- Kroto H W, Walton D R M (Eds) *The Fullerenes* (Cambridge: Cambridge University Press, 1993)
- Kroto H W, Cox D E, Fischer J E (Eds) *The Fullerenes* (Oxford: Pergamon Press, 1993)
- Taylor R (Ed.) *The Chemistry of the Fullerenes* (Singapore: World Scientific, 1995)
- Iijima S *Nature* (London) **58** 354 (1991)
- Nickon A, Silversmith E F *Organic Chemistry — The Name Game: Modern Coined Terms and Their Origins* (New York: Pergamon Press, 1987)
- Fuller R B *Inventions — The Patented Works of Buckminster Fuller* (New York: St. Martin's Press, 1983)
- Marx R W *The Dymaxion World of Buckminsterfuller* (New York: Reinhold, 1960)
- Baldwin J *Bucky Works* (New York: Wiley, 1996)
- Kroto H W *Materials Res. Soc. Bull.* **19** 21 (Nov 1994)
- Lawlor R *Sacred Geometry* (New York: Crossroad, 1982)
- Critchlow K *Time Stands Still* (London: Gordon Fraser, 1979; Forest Grove (Ore.): Int. Scholarly Book Service, 1980)
- Lee H D P *Plato's Timaeus and Critias* (Harmondsworth: Penguin, 1971) p. 73
- Van Vleck J H *Rev. Mod. Phys.* **23** 213 (1951)
- Condon E U, Shortley G H *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge: Cambridge University Press, 1967) [русский перевод 1 изд.: Кондон Е., Шортли Г. "Теория атомных спектров" М., ИЛ, 1949]
- Kroto H W *Molecular Rotation Spectra* (New York: Dover, 1992)
- Dixon R N, Kroto H W *Trans. Faraday Soc.* **59** 1484 (1963)
- Douglas A E *Astrophys. J.* **114** 466 (1951)
- Kroto H W *Chem. Soc. Rev.* **11** 435 (1982)
- Gier T E *J. Am. Chem. Soc.* **83** 1769 (1961)
- Hopkinson M J, Kroto H W, Nixon J F, Simmons N P C *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 513 (1976)
- Becker G Z *Anorg. Allg. Chem.* **423** 242 (1976)
- Hopkinson M J, Kroto H W, Nixon J F, Simmons N P C *Chem. Phys. Lett.* **42** 460 (1976)
- Eastmond R, Walton D R M *Chem. Commun.* 204 (1968)
- Eastmond R, Johnson T R, Walton D R M *Tetrahedron* **28** 4601 (1972)
- Johnson T R, Walton D R M *Tetrahedron* **28** 5221 (1972)

54. Eaborn C *Chem. Brit.* **6** 330 (1970)
55. Alexander A J, Kroto H W, Walton D R M *J. Mol. Spectrosc.* **62** 175 (1976)
56. Cheung A C, Rank D M, Townes C H, Thornton D D, Welch W J *Phys. Rev. Lett.* **21** 1701 (1968)
57. Kroto H W *Int. Rev. Phys. Chem.* **1** 309 (1981)
58. Turner B E *Astrophys. J.* **163** L35 (1971)
59. Avery L W et al. *Astrophys. J.* **205** L173 (1976)
60. Kirby C, Kroto H W, Walton D R M *J. Mol. Spectrosc.* 261 (1980)
61. Kroto H W et al. *Astrophys. J.* **219** L133 (1978)
62. Kroto H W *Proc. Royal Inst.* **58** 45 (1986)
63. Oka T *J. Mol. Spectrosc.* **72** 172 (1978)
64. Broten N W et al. *Astrophys. J.* **223** L105 (1978)
65. Herbst E, Klemperer W *Astrophys. J.* **185** 505 (1973)
66. Dalgarno A, Black J H *Rep. Prog. Phys.* **39** 573 (1976)
67. Becklin E E et al. *Astrophys. J.* **158** L133 (1969)
68. Michalopoulos D L, Geusic M E, Langridge-Smith P R R, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **80** 3556 (1984)
69. Hintenberger H, Franzen J, Schuy K D *Z. Naturforsch.* **18A** 1236 (1963)
70. Douglas A E *Nature* (London) **269** 130 (1977)
71. Herbig G H *Astrophys. J.* **196** 129 (1975)
72. Kroto H W et al. *Astrophys. J.* **314** 352 (1987)
73. Rohlfing E A, Cox D M, Kaldor A *J. Chem. Phys.* **81** 3322 (1984)
74. Bloomfield L A, Geusic M E, Freeman R R, Brown W L *Chem. Phys. Lett.* **121** 33 (1985)
75. Proulx M *Graphis* **132** (Zurich: Graphis Press, 1967) p. 379
76. Heath J R et al. *Comments Condens. Matter Phys.* **13** 119 (1987)
77. Thompson D W *On Growth and Form* (Cambridge: Cambridge University Press, 1942)
78. Schmalz T G, Seitz W A, Klein D J, Hite G E *Chem. Phys. Lett.* **130** 203 (1986)
79. Heath J R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **107** 7779 (1985)
80. Kroto H W *Nature* (London) **329** 529 (1987)
81. Schmalz T G, Seitz W A, Klein D J, Hite G E *J. Am. Chem. Soc.* **110** 1113 (1988)
82. O'Brien S C, Heath J R et al. *J. Chem. Phys.* **88** 220 (1988)
83. Cox D M, Reichmann K C, Kaldor A *J. Chem. Phys.* **88** 1588 (1988)
84. Fowler P W, Steer J I *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1403 (1987)
85. Kroto H W *Chem. Brit.* **26** 40 (1990)
86. Goldberg M *Tohoku Math. J.* **43** 104 (1937)
87. Coxeter H S M *Regular Polytopes* (New York: Macmillan, 1963)
88. Kroto H W, McKay K G *Nature* (London) **331** 328 (1988)
89. Iijima S *J. Cryst. Growth* **5** 675 (1980)
90. Zhang Q L et al. *J. Phys. Chem.* **90** 525 (1986)
91. Newton M D, Stanton R E *J. Am. Chem. Soc.* **108** 2469 (1986)
92. Wu Z C, Jelski D A, George T F *Chem. Phys. Lett.* **137** 291 (1987)
93. Disch R L, Schulman J M *Chem. Phys. Lett.* **125** 465 (1986)
94. Larsson S, Volosov A, Rosen A *Chem. Phys. Lett.* **137** 501 (1987)
95. Braga M, Larsson S, Rosen A, Volosov A *Astron. Astrophys.* **245** 232 (1991)
96. Taylor R, Hare J P, Abdul-Sada A K, Kroto H W *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1423 (1990)
97. Johnson R D, Meijer G, Bethune D S *J. Am. Chem. Soc.* **112** 8983 (1990)
98. Avent A G et al. *J. Mol. Struct.* **325** 1 (1994)
99. Prassides K et al. *Science* **263** 950 (1994)
100. Prassides K et al. *J. Am. Chem. Soc.* (in press, Jan 1997)
101. Prassides K et al. *Science* **271** 1833 (1994)
102. Kroto H W et al. *Materials Res. Soc. Bull.* **19** 51 (Nov 1994)