

Источники открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза

Р.Ф. Керл

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

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

Гипотеза

Несколько ученых в далеко отстоящих друг от друга частях света предвидели возможность существования класса каркасных соединений углерода, известного теперь как фуллерены, и в частности C_{60} , задолго до того, как мы приступили к своей работе. Наиболее ранняя ссылка в этой области относится, по-видимому, к несколько эксцентричному предложению Джонса [1]. Согласно ему гигантские каркасные молекулы углерода (которые мы будем называть гигантскими фуллеренами) могут быть синтезированы в результате внедрения дефектов в графитовый слой, что позволит ему свернуться и стать замкнутым. Он полагал, что такие молекулы должны проявлять уникальные свойства, в частности иметь очень низкую плотность. Несколько позднее он догадался, что требуемые дефекты должны иметь форму пятиугольника [2].

Первым человеком, представившим молекулу C_{60} в виде усеченного икосаэдра (рис. 1), был, по-видимому, Осава [3, 4]. Он угадал структуру C_{60} , когда, размышляя над структурой кораннулена ($C_{20}H_{10}$) (которая представляет собой центральный пятиугольник, составленный из атомов углерода, окруженный пятью шестиугольниками), остановил взгляд на футбольном мяче сына и представил себе ту же модель молекулы. Немного позднее в Советском Союзе был выполнен гюккелевский расчет π -электронов для этой молекулы [5], повторенный несколько лет спустя в США в рамках большой статьи [6]. Гюккелевские расчеты были вновь повторены Хэйметом [7], который исследовал проблему устойчивости молекулы.

Орвил Чепмен, специалист в области органического синтеза, в начале 80-х годов принял вызов и всерьез занялся синтезом C_{60} в форме усеченного икосаэдра. Он получил на эти цели финансирование от Национального научного фонда и вместе с несколькими дипломниками поставил задачу полного синтеза C_{60} [8]. Для традиционных методов органического синтеза этот проект оказался

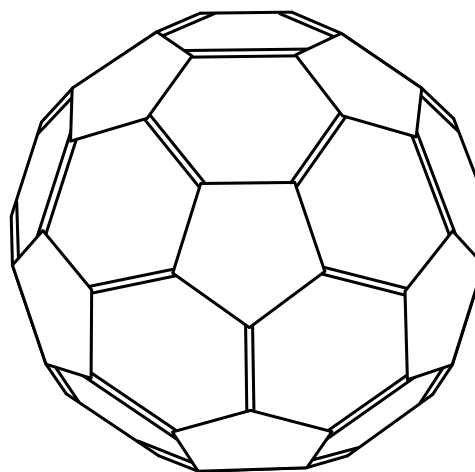


Рис. 1. Усеченный икосаэдр C_{60} с одной преобладающей структурой Кекуле.

дерзким вызовом, и такая программа полного синтеза C_{60} до сегодняшнего дня не выполнена.

Эти гипотезы относительно C_{60} были основаны на хорошей химической интуиции, подкрепленной квантово-химическими расчетами. Из этих догадок следовало, что C_{60} в форме усеченного икосаэдра может быть химически стабильным соединением, синтезировав которое можно с ним обращаться, как с любым другим веществом.

Эксперимент

Когда в конце августа 1985 г. мы приступили к своим экспериментам с кластерами углерода, то совершенно не учитывали перечисленных выше догадок. Наш проект исследований углеродных кластеров был предпринят с целью определить, может ли углеродная цепочка типа HC_7N (обнаруженная радиоастрономами в межзвездной среде [9, 10]) быть синтезирована в результате смешивания углеродного пара с подходящим реагентом типа аммиака, и выявить условия, необходимые для изучения низкотемпературных электронных спектров компаундов из углеродных цепочек методами резонансной двухфо-

тонной ионизации. Исследование спектров углеродных цепочек было инициировано предположением Дугласа [11], согласно которому электронное поглощение длинных углеродных молекулярных цепочек C_n ($n = 5-15$) может являться источником межзвездных диффузных полос [12]. Результаты работы по получению углеродных молекулярных цепочек были в конце концов опубликованы [13, 14], однако исследование спектров углеродных цепочек, по существу, и не начиналось.

Я не хочу здесь детально разбирать эксперименты, выполненные нами в августе и сентябре 1985 г. и приведшие нас к убеждению [15], что усеченный икосаэдр C_{60} (бакминстерфуллерен) образуется самопроизвольно при конденсации углеродного пара. Это было сделано двумя из пяти участников события [16, 17], а также авторами двух книг, посвященных истории открытия фуллеренов [8, 18]. Авторы этих книг консультировались с каждым из нашей пятерки и, на мой взгляд, сделали все возможное для восстановления тех событий на основе воспоминаний.

Однако для понимания того, что мы сделали, необходимо кое-что узнать об аппаратуре [19–21], разработанной Ричардом Смолли для исследования соединений и кластеров, образующихся из тугоплавких элементов. Он и его ученики использовали ее при изучении электронных спектров высокого разрешения димеров ряда металлов [20–23], тримеров меди [24] и SiC_2 [25]. В 1984 г. Френк Титтел, Смолли и я вместе с нашими дипломниками начали на этой аппаратуре исследование полупроводниковых кластеров.

Сердцем экспериментальной установки служил источник сверхзвукового молекулярного пучка с лазерным испарением. Этот источник претерпел несколько модификаций, учитывающих форму используемого для испарения материала образца. В этих экспериментах источник пара имел форму диска, поскольку исследуемые полупроводниковые материалы обычно поступали в виде листов. На рисунке 2 показано поперечное сечение этого импульсного источника молекулярного пучка. При включении импульсного магнитного клапана импульсный поток не через отверстие диаметром 1 мм за время чуть меньшее 1 мс обтекал образец. Давление в задней части потока могло достигать 10 атм. В некоторый момент времени, обычно приходящийся на середину

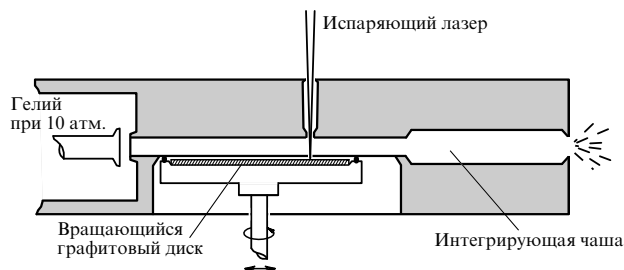


Рис. 2. Источник для получения кластерных молекулярных пучков тугоплавких элементов методом лазерного испарения. Интегрирующая чаша может быть удалена. В углеродных экспериментах использовалась мишень в виде медленно вращающегося графитового диска, что обеспечивало высокое качество облучаемой поверхности. Импульс испаряющего лазерного излучения с длиной волны 532 нм, длительностью 5 нс и энергией 30–40 мДж фокусируется на поверхность графита. Импульсное сопло пропускает гелий через эту зону испарения.

импульса газового потока, подается импульс второй гармоники испаряющего лазера, работающего в режиме модуляции добротности, с длительностью 5 нс, длиной волны 532 нм и энергией примерно 30–40 мДж. Луч лазера фокусируется на вращающийся и перемещающийся в плоскости графитовый диск (для предотвращения образования поверхностных раковин), испаряя струю углеродного пара, которая увлекается потоком гелия. Многофотонная ионизация и последующий нагрев образующейся при этом плазмы ограничивают количество материала, испаряемого за один выстрел лазерной пушки, гарантируя, что вначале пар состоит из атомов или очень небольших молекул типа C_2 или C_3 .

Испаряемый материал захватывается потоком гелия, смешивается с ним и в результате охлаждается. Далее охлажденный пар начинает конденсироваться в кластеры. Степень кластеризации могла варьироваться путем изменения давления газа, момента включения лазерного импульса относительно середины газового импульса, а также длины и геометрии канала в направлении вниз по потоку от точки испарения. В конфигурации, представленной на рис. 2, на конце газового канала была установлена интегрирующая чаша, увеличивающая время кластеризации и реакций перед началом сверхзвукового расширения.

После кластеризации происходит сверхзвуковое расширение газа через сопло в большую вакуумную камеру (см. рис. 3). Поскольку процесс расширения является адиабатически обратимым, температура частиц газа падает от величины, несколько превышающей комнатную, до нескольких кельвин. Когда в результате расширения диаметр газового облака в несколько десятков раз превысит диаметр сопла, столкновения между частицами в расширяющемся потоке газа сходят на нет, приводя к формированию узкого, остро направленного распределения частиц по скоростям. Образующаяся при этом струя холодных кластеров с помощью скиммеров может быть преобразована в молекулярный пучок и исследована в масс-спектрометре. Благодаря масс-спектрометрическому детектированию выявляется распределение компонентов пучка по массам, которое является важным источником информации о кластерах. В случае кластеров такое распределение всегда является широким. Кроме того, масс-спектрометрия частиц обладает высокой чувствительностью и позволяет тщательно

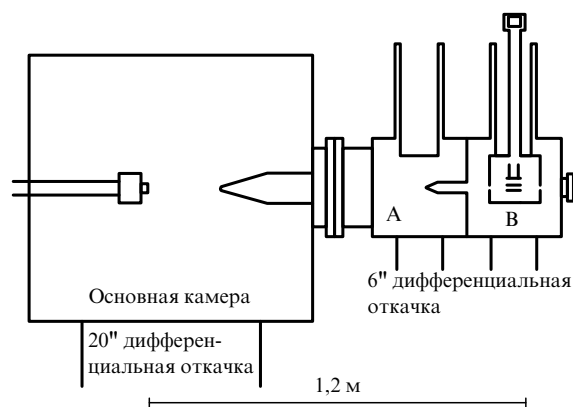


Рис. 3. Времяпролетный масс-спектрометр с фотоионизацией молекулярного пучка.

контролировать траектории кластерных ионов. В ходе дальнейшей работы над проектом было разработано и использовано множество методов управления и исследования потоков кластерных ионов. Эти более сложные методы будут описаны в соответствующих разделах статьи. А сейчас мы сосредоточимся на простейшем варианте масс-спектрометрической техники.

Для обеспечения масс-спектрометрического исследования газового потока скиммер, установленный в конце большой камеры, из части струи, движущейся в направлении от сопла, формирует молекулярный пучок. Этот пучок проходит через камеру дифференциальной откачки и минует другой скиммер, попадая в промежуток между пластинами ионного полевого экстрактора. В большинстве экспериментов обычно используется постоянное электрическое поле, а ионизация осуществляется импульсным эксимерным лазером на ArF с длиной волны 193 нм (энергия 6,4 эВ) и длительностью импульса около 10 нс. Образованные при этом ионы ускоряются в постоянном электрическом поле и попадают в дрейфовую трубку времяпролетного масс-спектрометра. Поскольку все ионы одного заряда приобретают одинаковую энергию, конечная скорость у ионов большей массы оказывается ниже, чем у более легких ионов. Таким образом, масса иона в ускоряющей области определяется по времени его прибытия на ионный детектор. Зависимость сигнала ионного детектора от времени прибытия иона воспроизводит масс-спектр кластеров. Часто такие кластерные распределения весьма колоритны и характеризуются наличием "магических чисел", для которых пик в распределении имеет примерно вдвое более высокую интенсивность по сравнению с соседями. На рисунке 4 показана функция распределения кластеров углерода, полученная ранее Ролфингом, Коксом и Калдором [26] при использовании примерно такой же установки. В этом распределении кластеры C_{11}^+ , C_{15}^+ , C_{19}^+ и C_{60}^+ могут быть отнесены к разряду магических. Открытие фуллеренов началось с того, что мы обнаружили, что при определенных условиях кластер C_{60}^+ может стать супермагическим с интенсивностью пика в распределении по размерам, значительно превосходящей интенсивность его соседей.

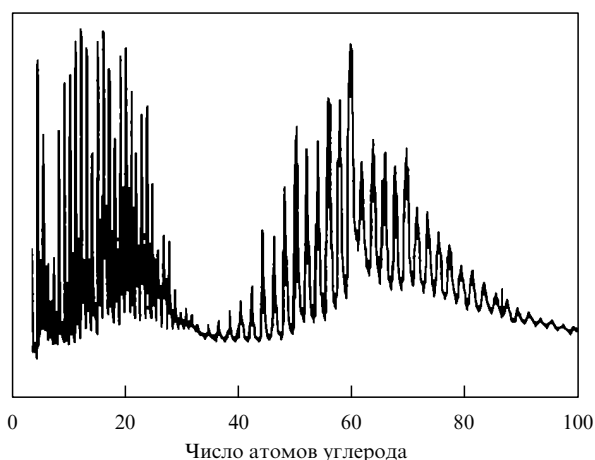


Рис. 4. Распределение кластеров углерода, наблюдаемое в условиях умеренной кластеризации. Аналогичное распределение было получено Ролфингом, Коксом и Калдором [26].

Когда в сентябре 1985 г. мы приступили к исследованиям углеродных систем, значительные флуктуации в интенсивности пика C_{60} заставили нас более тщательно изучить эту область масс, варьируя условия кластеризации. При этом было обнаружено, что относительная интенсивность пика с массой кластера C_{60} может изменяться от примерно удвоенного значения интенсивности соседей до величины, превышающей ее примерно в 50 раз. Это привело нас к предположению [15], что отмеченный повышенным содержанием кластер C_{60} представляет собой замкнутую высокосимметричную каркасную структуру, по форме напоминающую усеченный икосаэдр. Поскольку эта идея была навеяна созерцанием геодезических куполов Р. Бакминстера Фуллера, мы дали этой молекуле прозвище *бакминстерфуллерен*.

Предположение, касающееся бакминстерфуллерена, основывалось на единственном экспериментальном факте, согласно которому при должном подборе условий конденсации углеродного пара интенсивность пика C_{60} в масс-спектре кластеров углерода во много раз превосходила интенсивность любого из ближайших соседей по массе, как это показано в верхней части рис. 5. Было ли это предположение счастливой догадкой или единственного лабораторного наблюдения в рассматриваемых условиях оказалось достаточно для доказательства того, что выделенный пик C_{60} в представленном на рис. 5 масс-спектре связан со структурой молекулы изомера в форме усеченного икосаэдра (см. рис. 1)? Мы всегда считали, что ситуация гораздо ближе к доказательству, чем к гипотезе.

Как видно из рис. 5, относительная интенсивность пика C_{60} зависит от условий кластеризации. Этот пик становится более заметным, когда большее время остается для высокотемпературных (при комнатной температуре и выше) столкновений между кластерами углерода. Отсюда непосредственно следует, что какой бы изомер (или изомеры) C_{60} не был ответствен за высокую интенсивность пика, он должен обладать повышенной химической стабильностью, чтобы "выживать" несмотря на увеличение числа соударений.

Имеются, вероятно, миллионы возможных изомеров C_{60} , которые отличаются реакционной способностью. Большинство из этих миллионов молекул будет, очевидно, обладать высокой реакционной способностью (благодаря наличию всяких углеродных связей) и не сможет выжить при столкновениях. Роль химически активных столкновений проявляется в том факте, что все три распределения, показанные на рис. 5, относятся только к кластерам с четным числом атомов углерода, в то время как не приведенная здесь и воспроизведенная на рис. 4 область распределения кластеров с числом атомов меньше 25 включает как четные, так и нечетные кластеры со сравнимой интенсивностью. Можно найти такие условия кластеризации, при которых как четные, так и нечетные кластеры с сопоставимой интенсивностью наблюдаются в окрестности C_{60} ; эти условия соответствуют гораздо меньшему времени протекания химической реакции, чем в случае любого из масс-спектров, показанных на рис. 5. Такое распределение приведено на рис. 6. Таким образом, даже нижние масс-спектры, представленные на рис. 5 и содержащие только кластеры с четным числом атомов углерода, служат доказательством того, что все кластеры в этой области должны обладать некоторой особой структурой, менее подвер-

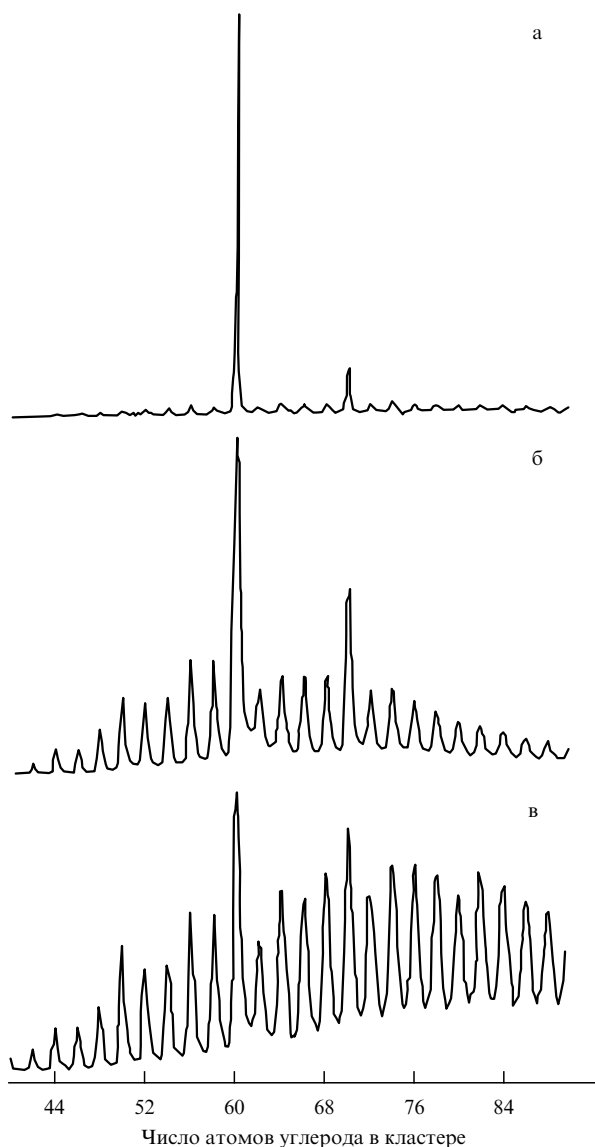


Рис. 5. Масс-спектры углеродных кластеров в окрестности C_{60} , показывающие рост относительной интенсивности C_{60} по мере изменения условий: (а) — давление буферного гелия невелико и интегрирующая чаша отсутствует; (б) — максимальное давление гелия, лазерный импульс приходится на середину импульса газового потока, интегрирующая чаша отсутствует; (в) — максимальное давление гелия и присутствует интегрирующая чаша.

женной воздействию химически активных столкновений по сравнению с обычными изомерами, имеющими висячие связи. Объяснение, очевидное с нашей современной точки зрения, состоит в том, что все эти кластеры также представляют собой замкнутые углеродные каркасные структуры (фуллерены). В сентябре 1985 г. мы, не имея еще концепции фуллеренов, отметили, что распределение с четными кластерами отражает, вероятно, пониженную реакционную способность таких изомеров по сравнению с нечетными кластерами.

Таким образом, мы полагали, что очень ярко выраженный на верхнем из масс-спектров рис. 5 пик C_{60} может быть объяснен только повышенной химической инертностью одного-единственного изомера C_{60} . Сразу напрашивается и альтернативное объяснение, согласно которому изомер C_{60} гораздо сильнее, чем его соседи,

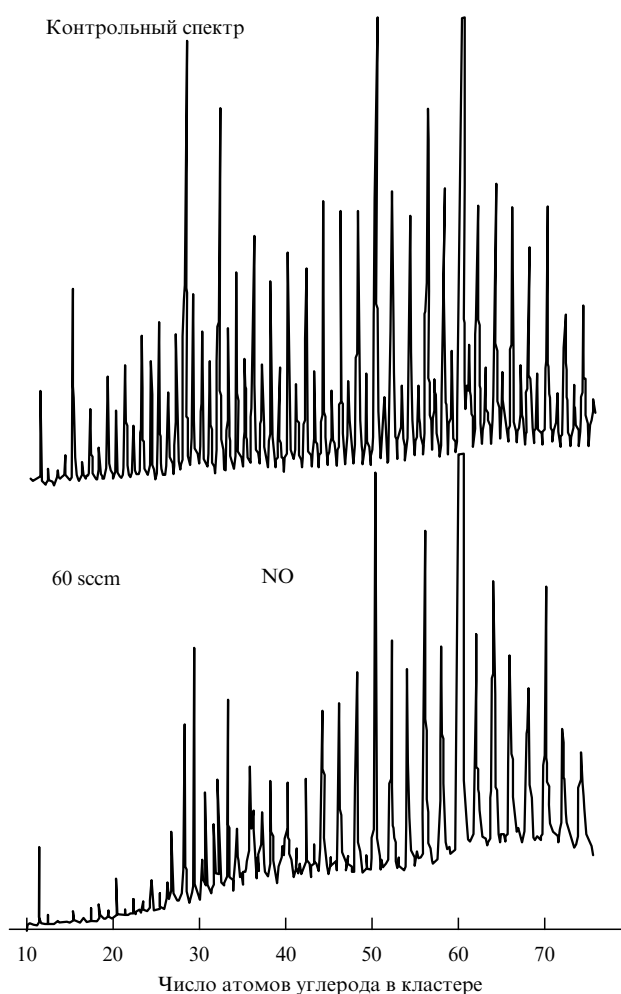


Рис. 6. Реакция кластеров углерода с NO. Верхний, контрольный масс-спектр снят в отсутствии NO. Нижний спектр получен при введении в газовый поток через проточную реакционную трубку примерно 1 Торр NO. Очевидно, нечетные кластеры реагируют с NO. Различные продукты этих реакций в масс-спектре не разрешены, однако видно, что они повышают спектральный фон.

подвержен фотоионизации квантами ArF-лазера с энергией 6,4 эВ. Однако такое объяснение не учитывает факт явного увеличения интенсивности сигнала C_{60} с ростом времени протекания химической реакции. Тем самым игнорируется очевидный факт пониженной химической активности C_{60} по сравнению с его соседями. В последующих экспериментах [27] были получены дополнительные данные, опровергающие объяснение, основанное на различиях в эффективности фотоионизации кластеров. В этом случае повышенное содержание кластера C_{60}^+ наблюдалось при использовании для фотоионизации излучения эксимерного F_2 -лазера с энергией кванта 7,9 эВ.

Очевидно, что молекула C_{60} в форме усеченного икосаэдра должна обладать очень высокой химической стабильностью. Она не имеет висячих связей, и валентность каждого атома насыщена. Показанное на рис. 1 взаимное расположение одинарных и двойных связей — это только одна из 12500 возможных структур Кекуле [28] (однако именно она оказалась преобладающей). В соответствии со свойствами симметрии все атомы эквива-

лентны, поэтому в такой структуре отсутствуют особые точки, уязвимые для химического воздействия. При сворачивании вначале плоской системы двойных связей в сферическую структуру возникает напряжение, однако оно симметрично и однородно распределено по молекуле, что также предотвращает возникновение химически уязвимых точек. Очевидно, не существует другой столь высокосимметричной структуры, и имеется очень мало оснований опасаться, что может быть найдена другая структура, вобравшая в себя столь уникальное сочетание достоинств. По этим причинам и вопреки тому обстоятельству, что образование столь высокосимметричной низкоэнтропийной молекулы из хаоса конденсирующихся паров углерода кажется противоестественным, мы в действительности никогда не считали, что отождествление повышенной интенсивности пика C_{60} в масс-спектре с бакминстерфуллереном является просто гипотезой.

В науке всегда требуется больше доказательств. Последующие эксперименты [27, 29] показали, что выделенное положение C_{60} не связано с каким-то преимущественным образованием иона C_{60}^+ при фотодиссоциации и что преобладания C_{60} можно достичь как среди остаточных положительных, так и отрицательных кластерных ионов (остаточный ион — это ион, образующийся в плазме при испарении и выживающий в процессе расширения).

Гипотеза — структура фуллеренов

Вскоре мы познакомились со статьей Хеймета [7] о правиле Эйлера [30], согласно которому жесткая фигура с любым четным числом вершин $n \geq 24$ может быть построена из 12 пятиугольников и $(n - 20)/2$ шестиугольников. Это дает непосредственное объяснение распределению кластеров углерода с четным числом атомов, наблюдаемому в масс-спектре в области $n > 30$, на языке углеродных молекул клеточной структуры, поскольку именно такие молекулы не имеют висячих связей и потому должны быть (относительно) химически инертны. Эти молекулы углерода в виде сфероидальных клеток, состоящие только из пятиугольников и шестиугольников, получили общее название фуллеренов.

Однако данный вывод, в отличие от ситуации с преобладанием в масс-спектре пика C_{60} , которая убедительно объясняется предположением о структуре этой молекулы в форме усеченного икосаэдра, всегда представлялся мне гораздо в большей степени гипотезой, хотя и правдоподобной. Последующие несколько лет мы посвятили экспериментальной проверке этой фуллереновой гипотезы и обнаружили, что она выдерживает все испытания.

Эксперимент — реакционная способность и фотолиз

Газообразные химические реагенты можно инжектировать в кластерный поток до его расширения, а затем наблюдать ионный масс-спектр продуктов реакции [31, 32]. К выходному отверстию кластерного источника была приделана реакционная трубка и в газовый поток инжектировались такие реагенты, как NO , SO_2 , NH_3 , H_2 , CO и O_2 [33]. Измеренная функция распределения кластеров по массам в отсутствие реагентов содержала пики от кластеров как с нечетным, так и с четным числом атомов углерода, причем интенсивность нечетных кластеров составляла примерно половину соответствующего значения для четных кластеров. При добавлении таких реагентов, как NO или SO_2 , нечетные пики исчезали, в то время как четные углеродные пики с числом атомов 40 и более оставались неизменными. Такой результат соответствовал предположению, что это были фуллерены, не имеющие висячих углеродных связей. Распределения, наблюдавшиеся в этом эксперименте, показаны на рис. 6. Отметим, что нечетные кластеры, которые, как считается, имеют висячие связи, химически гораздо активнее, чем четные.

Кластерные ионы с гипотетической фуллереновой структурой исследовались в серии экспериментов по фотодиссоциации, где использовался тандемный времяпролетный масс-спектрометр [34]. Соответствующая установка показана на рис. 7. В этих экспериментах селективный по массе отдельный кластерный ион углерода подвергался облучению фотодиссоциирующего лазера, как подробно показано на рис. 8. Затем он ускорялся во второй времяпролетной дрейфовой области, что позволяло определить массу его ионных

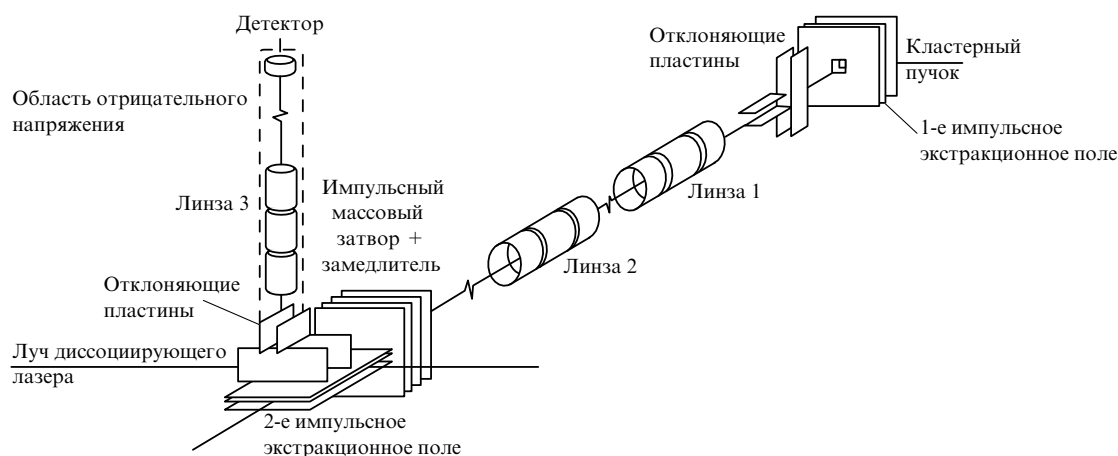


Рис. 7. Тандемный времяпролетный масс-спектрометр. Молекулярный пучок попадает в область экстракции первичного масс-спектрометра, на сетки которого прикладывается импульсное напряжение 2000 В. Дефлекторы снижают скорость молекулярного пучка. Одиночные линзы фокусируют пучок ионов. С помощью затвора ионы селективируются по массам, затем диссоциируют под действием лазерного излучения и анализируются с помощью второго времяпролетного масс-спектрометра.

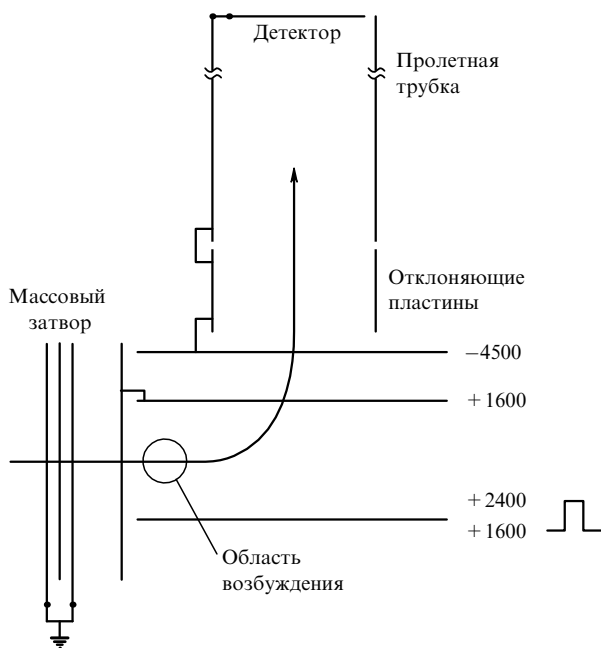


Рис. 8. Детальное изображение области фотодиссоциации тандемного времяпролетного масс-спектрометра, где показаны массовый затвор, область лазерного возбуждения, экстрагирующая оптика и пролетная трубка.

фрагментов. Масс-спектры продуктов фотодиссоциации C_{60}^+ приведены на рис. 9. Как видно, результаты для кластеров вплоть до C_{32}^+ указывают на потерю при фотодиссоциации четного числа атомов. Далее спектр фрагментов диссоциации кластеров претерпевает резкий скачок, что проявляется в образовании ионных фрагментов с числом атомов углерода около 20. Мы считаем, что C_{60}^+ теряет четное число атомов за несколько стадий. При этом после отделения нейтрального фрагмента, состоящего из четного числа атомов, клетка фуллерена вновь замыкается. Резкое изменение характера диссоциации в окрестности $n = 32$ происходит потому, что испытывающая напряжение небольшая молекула фуллерена уже неспособна вновь замкнуться после потери нескольких атомов углерода. Вместо этого внезапное выделение энергии деформации, которое имеет место при открытии клетки, вызывает отделение большого нейтрального фрагмента.

На рисунке 10 приведены результаты расчетов энергии многих молекул фуллеренов, полученные Скусерия и др. [35] методом STO-3G/SCF. В используемом приближении энергия атома углерода составляет $-37,198393$ а.е. Следует отметить, что в случае фуллеренов размером $n = 28$ и более каждому заданному числу атомов углерода соответствует более чем одна структура [36]. Так, например, один только фуллерен C_{60} имеет 1812 изомеров (т.е. клеток, содержащих 12 пятиугольников и 20 шестиугольников) [37, 38]. Данные, приведенные на рис. 10, соответствуют изомерам с минимальным значением энергии. Молекулы C_{60} со структурой усеченного икосаэдра и C_{70} с симметрией D_{5h} , которые обладают наименьшей энергией из всех изомеров фуллеренов, содержащих соответственно шестьдесят и семьдесят атомов углерода, находятся, как видно из результатов расчетов, на локальных минимумах кривой энергии. Мы

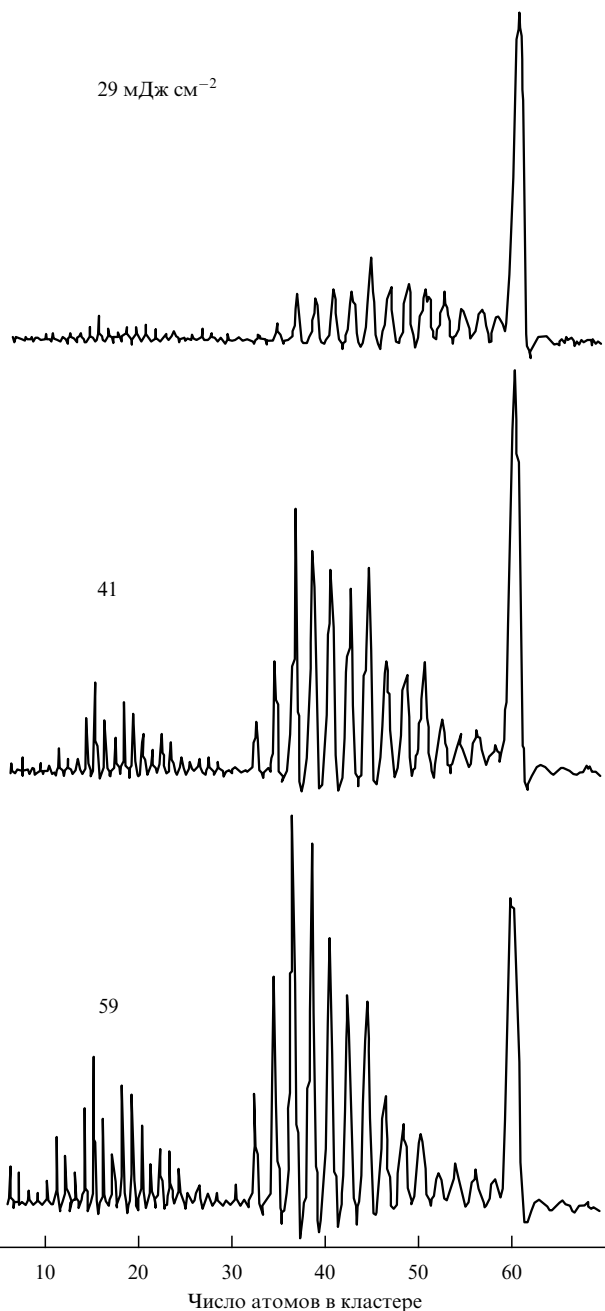


Рис. 9. Спектр фрагментов фотодиссоциации ионов C_{60}^+ , позволяющий видеть убывь кластеров, состоящих из четного числа атомов углерода, и изменение характера диссоциации при $n = 32$.

обозначили изомер C_{60} , имеющий структуру бакминстерфуллерена, символом C_{60}^{BF} .

Учитывая, что энергия связи молекулы C_2 равна $6,21$ эВ [39], и используя результаты цитированных выше энергетических расчетов, можно определить суммарное изменение энергии при диссоциации. Так, суммарное изменение энергии для процесса



составляет $\Delta E = 0,7$ эВ, в то время как для процесса диссоциации C_{60}^{BF} , т.е.



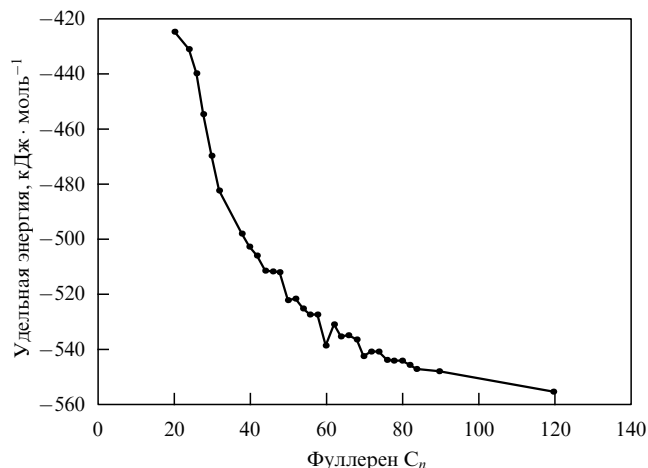


Рис. 10. Зависимость энергии, приходящейся на один атом углерода, от размера фуллеренового кластера, вычисленная Р.Л. Марри, Д.Л. Страутом и Дж.Е. Скусерия [35] для фуллереновых структур с наимизшей энергией методом STO-3G/SCF при оптимизации геометрии по ММЗ.

соответствующая величина $\Delta E = 11,2$ эВ. Активационный барьер для диссоциации молекулы C_{60} не может быть меньше, чем энергия диссоциации, равная 11,2 эВ. Я оценил, что для сколько-нибудь заметной диссоциации иона $C_{60}^{BF^+}$ за те несколько микросекунд, что он проводит в зоне реакции (см. рис. 9), он должен получить около 100 эВ энергии.

Если активационные барьеры, соответствующие диссоциации, определяются энергетикой, то можно ожидать, что повышенная стабильность C_{60} найдет отражение в фотодиссоциационном спектре. На рисунке 11 показаны результаты диссоциации кластеров несколько большего размера, полученные при облучении образца прямо перед входом в ускоряющий промежуток второй времяпролетной области (см. рис. 9). Облученные кластеры располагают для диссоциации лишь несколькими микросекундами в промежутке между началом ускорения и детектированием, поэтому в данной ситуации кластеры C_{60} и C_{70} лишь немногим отличаются от соседей. Если, однако, облучение производится в *первой* времяпролетной области непосредственно перед экстракцией и ионы имеют достаточно времени для того, чтобы исходные компоненты на рис. 12 успели пройти через масс-анализатор, то результат существенно изменяется. При этом последовательность событий такова, что большой ион облучается и ускоряется до того, как диссоциирует; так что он имеет около 120 мкс для диссоциации на всем пути до второй области экстракции.

На рисунке 12 ясно видно преобладание сигнала от C_{60} . Исходный ион обладает меньшим запасом энергии, чем в случае кратковременной диссоциации, так что распределение фрагментов по массам гораздо более чувствительно к энергетике процесса диссоциации. Соотношение между долговременной диссоциацией, результаты которой показаны на рис. 12 (где ионы C_{60}^+ явно преобладают), и кратковременной диссоциацией (рис. 11, преобладание $C_{60}^{BF^+}$ выражено слабее) может быть объяснено путем предположения, что активационные барьеры для перестраивания колец на поверхности фуллереновых ионов гораздо ниже, чем активационный барьер для диссоциации типичного фуллеренового иона.

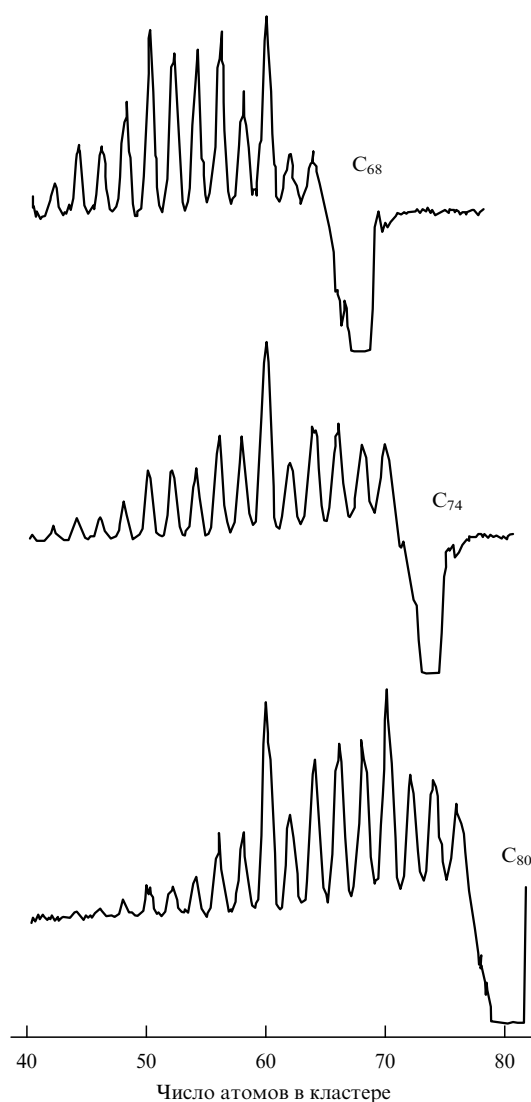


Рис. 11. Результат фотодиссоциации больших четных кластеров углерода при облучении ArF-лазером с плотностью энергии 15 мДж/см². Спектры фрагментов фотодиссоциации больших кластеров практически не отличаются друг от друга. Незначительно выделены сигналы от C_{60} и C_{70} .

Предположим далее, что идет некий процесс диссоциации, в результате которого образуется ион фуллерена C_{60}^+ . Маловероятно, что этот ион имеет структуру бакминстерфуллерена. Возможно, этот ион должен несколько раз перестроиться, прежде чем образуется особо стабильная структура $C_{60}^{BF^+}$. В условиях большого времени диссоциации перед фрагментацией может произойти несколько процессов перестройки колец, имеющих малые активационные барьеры, поскольку энергия, приобретенная исходным ионом, относительно мала по сравнению с аналогичным показателем в условиях малого времени диссоциации. В результате таких перестроек образуется низкоэнергетическая структура бакминстерфуллерена, которая нелегко поддается фрагментации. В условиях кратковременной диссоциации на исходном ионе выделяется гораздо больше энергии, и фрагментация происходит до того, как успеет образоваться низкоэнергетическая структура бакминстерфуллерена.

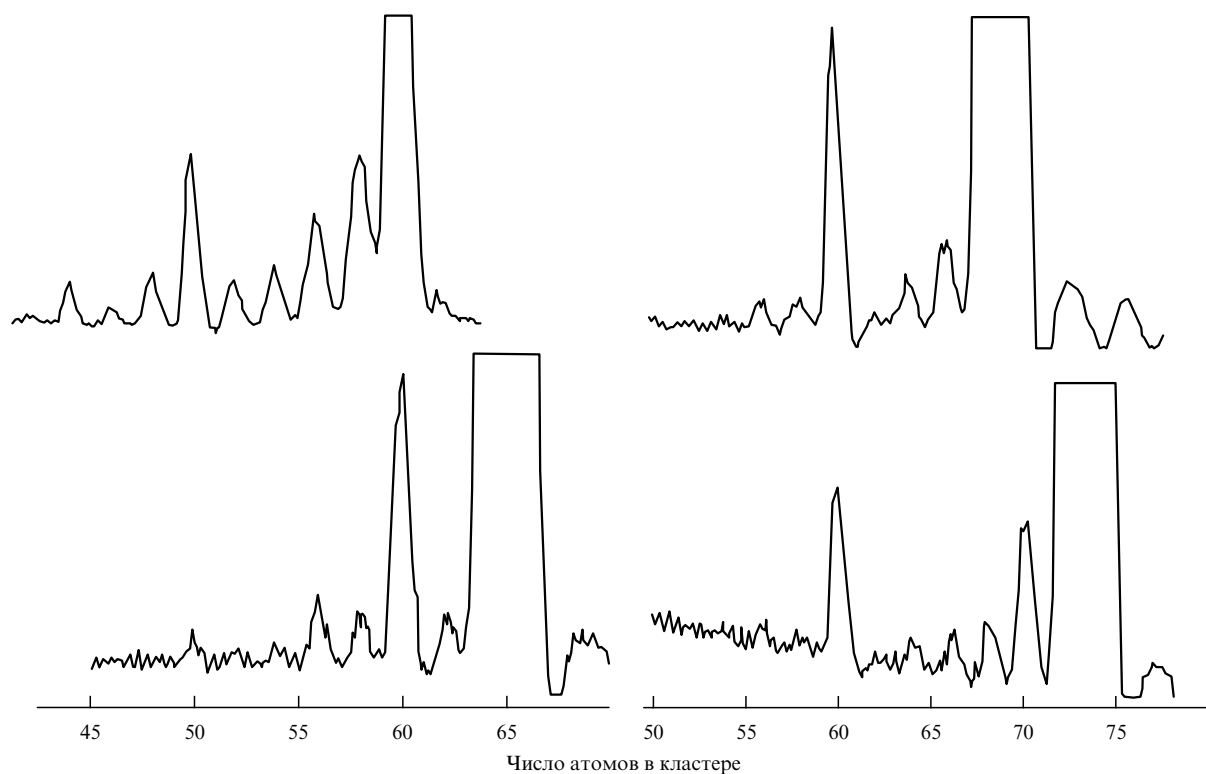


Рис. 12. Времяпролетные масс-спектры метастабильных кластеров, образующихся при фотодиссоциации кластеров из 60, 66, 70 и 74 атомов углерода. Кластеры облучались импульсным излучением ArF-лазера с плотностью энергии 15 мДж/см² за 1 мкс до включения первого импульса экстракции. Ионы одного из перечисленных выше размеров отбирались с помощью массового затвора и анализировались во втором времяпролетном масс-спектрометре. Время движения до второго масс-спектрометра составляло около 120 мкс. Видно преобладание кластеров C₆₀ и C₇₀.

Результаты, представленные на рис. 9, 11 и 12, дают убедительные доказательства взаимосвязи структур исследованных катионов друг с другом и с C₆₀^{BF}. Похоже, что клеточная структура молекул сохраняется при диссоциации вплоть до точки разрыва, приходящейся на молекулу C₃₂.

Гипотеза — существование эндоэдральных фуллеренов

Фуллерены внутри пустые. Внутри бакминстерфуллерепа имеется полость диаметром почти 0,4 нм, способная вместить любой атом из Периодической таблицы Менделеева. Нам представлялось, что можно ввести в эту полость атом чужого сорта и получить эндоэдральное соединение. Мы осознавали, что конденсированное вещество из таких молекул, если бы его удалось получить, могло бы обладать многими необычными и потенциально полезными свойствами. Важной особенностью таких соединений является то обстоятельство, что эндоэдральный атом было бы трудно извлечь из клетки.

Эксперимент — эндоэдральные металлофуллерены и "тесная одежда"

Успех в синтезе аддуктов был достигнут почти немедленно при получении соединения с единичным атомом лантана [40]. В этих экспериментах диск, изготовленный из графита низкой плотности, вымачивался в водном растворе LaCl₃, просушивался и использовался в качестве мишени для лазерного испарения. При низкой интенсивности излучения ионизирующего лазера в масс-спектре ионов наблюдалось множество линий,

соответствующих как чисто углеродным кластерам, так и продуктам присоединения лантана к углероду. При увеличении мощности лазерного излучения, вызывающего фотодиссоциацию наименее стабильных соединений, все чисто углеродные кластеры, за исключением C₆₀ и C₇₀, исчезают, однако кластеры с четным числом атомов углерода, содержащие один атом лантана, остаются. При этом не наблюдаются кластеры, содержащие более одного атома лантана. Таким образом, при лазерном облучении, способном разрушить наименее стабильные кластеры углерода, в кластер попадает один и только один атом лантана. Это является сильным аргументом в пользу предположения о нахождении такого атома внутри клетки.

Как оказалось, легко образуются эндоэдральные металлофуллерены, содержащие атомы щелочных металлов K и Cs. Это открывает уникальную возможность для проверки фуллереновой гипотезы методом "тесной одежды" ("shrink-wrapping"). На установке ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье была проведена серия экспериментов по фотодиссоциации ионов C₆₀K⁺ и C₆₀Cs⁺ [41]. Сверхзвуковой пучок кластерных ионов, приготовленный описанным выше способом, инжестировался в ячейку ионно-циклотронного резонатора, где ионы могут в течение нескольких минут находиться в ловушке. Прикладывая к ячейке высокочастотное электрическое поле варьируемой частоты, добиваются такого положения, когда почти все ионы, кроме исследуемых (например C₆₀K⁺ или C₆₀Cs⁺), удаляются из ячейки. Затем исследуется характер фотодиссоциации оставшихся ионов.

Исходя из результатов наших предыдущих экспериментов по фотодиссоциации и исследованию ионов $C_{60}La^+$, мы ожидали, что при низких интенсивностях лазерного излучения ионы будут терять фрагменты типа C_2 , C_4 , C_6 , сохраняя атом металла. Если предположить, что металл находится внутри клетки, то напряжение в клетке по мере отделения нейтральных фрагментов углерода будет возрастать, поскольку клетка будет все плотнее надеваться на сопротивляющееся этому процессу металлическое ядро. В результате в некоторый момент времени произойдет разрушение клетки и освобождение металла. Этот момент зависит от размера иона металла и, следовательно, в случае $C_{60}Cs^+$ будет достигнут при большем размере кластера, чем в случае $C_{60}K^+$. Следовательно, точка разрушения клетки может быть грубо оценена через ван-дер-ваальсовские радиусы ионов щелочных металлов и атомов углерода. На рисунке 13 представлены результаты экспериментов по фотодиссоциации. Кластер $C_{60}K^+$ в результате последовательной потери фрагментов с четным числом атомов разрушается на стадии иона $C_{44}K^+$, для $C_{60}Cs^+$ этим критическим фрагментом оказывается ион $C_{48}Cs^+$, что хорошо согласуется с ван-дер-ваальсовскими оценками. Мы не можем дать этим результатам никакого другого объяснения, кроме того, что мы наблюдали фрагментацию эндоэдральных фуллереновых комплексов.

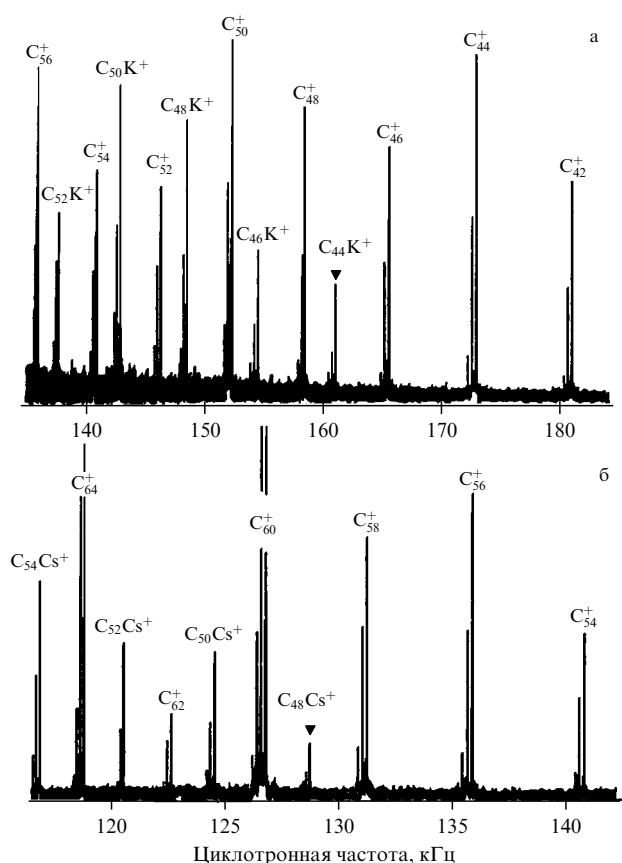


Рис. 13. Часть масс-спектра ионных осколков, образующихся при интенсивном лазерном возбуждении ионов $C_{60}K^+$ (а) и $C_{60}Cs^+$ (б), который был снят в ловушке ионно-циклотронного резонатора с преобразованием Фурье (FT-ICR). Как видно, наряду с кластерами углерода, содержащими атом металла, в ловушке находятся также чисто углеродные кластеры, образующиеся в результате фотодиссоциации "пустых" ионов фуллеренов.

Гипотеза — C_{70} имеет симметрию D_{5h}

Почти во всех распределениях углеродных кластеров, установленных масс-спектрометрическим методом, где преобладающим ионом был C_{60}^+ (или C_{60}^-), следующим по амплитуде сигнала ионом в диапазоне масс $C_{40}-C_{90}$ обычно оказывался C_{70}^+ (или C_{70}^-). Отсюда следует, что он, вероятно, должен также иметь в чем-то особую структуру. Согласно одному из правдоподобных предположений [40], эта структура получается при введении в экваториальную область C_{60} пояса, состоящего из пяти шестиугольников. Чтобы построить такую структуру (см. рис. 14), выберем ориентацию молекулы C_{60} таким образом, чтобы на северном и южном ее полюсах находились пятиугольники; затем разрежем $C-C$ связи, соединяющие северную и южную полусферы, отделим их друг от друга, повернем одну из полусфер относительно другой на $1/10$ оборота, введем в экваториальную область струну из 10 атомов углерода и вновь соединим полусферы.

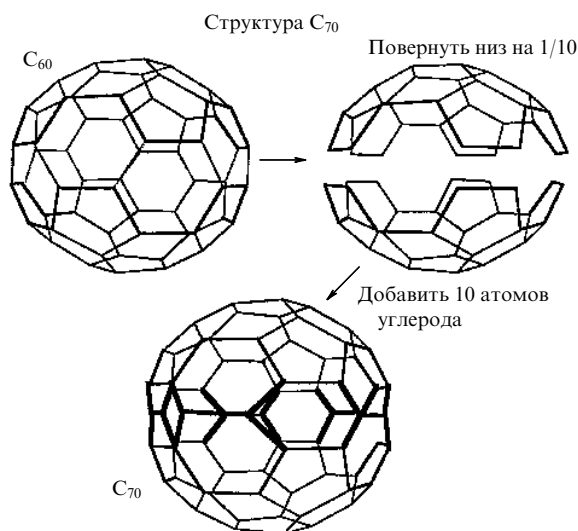


Рис. 14. Сравнение структур, предложенных для C_{70} и C_{60} (бакминстерфуллерен).

Как бакминстерфуллерен C_{60} , так и молекула C_{70} с симметрией D_{5h} не содержат примыкающих пятиугольников. Хеймет [7] предположил, что связанные таким образом кольца могут быть причиной нестабильности. Несколько позже Шмальц с сотрудниками [42] указал, что такие примыкающие пятиугольники непременно содержат восемь дестабилизирующих антиароматичных атомов углерода, соединенных цепочками из π -электронов, что делает подобные структуры менее стабильными. Как Крото [43], так и Шмальц с сотрудниками [44] высказали предположение, что C_{70} со структурой D_{5h} представляет собой наименьшую из клеточных структур, больших C_{60}^{BF} , которая не содержит примыкающих пятиугольников. Авторы отмечали, что они выполнили тщательный, но не исчерпывающий поиск структур между C_{60} и C_{70} с изолированными пятиугольными клетками. Впоследствии Лиу и др. [45] смогли доказать это предположение. Крото [43] установил, что "магические числа" в масс-спектре кластеров, содержащих менее 60 атомов углерода, соответствуют структурам с мини-

мальным числом примыкающих пятиугольников. Эти соображения воплотились в "правило изолированного пятиугольника", согласно которому в стабильных фуллеренах пятиугольники изолированы.

Хотя гипотеза о том, что структура C_{70} характеризуется группой симметрии D_{5h} , была основательно поддержана вышеприведенными теоретическими рассуждениями, она не смогла получить экспериментальное подтверждение масс-спектрометрии молекулярных пучков. Для этого пришлось ждать синтеза смеси молекул C_{60} и C_{70} в макроскопическом количестве [46], разделения C_{60} и C_{70} и получения ЯМР-спектра ^{13}C для C_{70} [47].

Гипотеза — C_{60} может быть носителем диффузных межзвездных полос

Не все гипотезы оказываются в итоге правильными. Когда мы писали нашу первую статью [15], посвященную молекуле C_{60} , мы были вдохновлены безумными мечтами о потенциальной значимости получения столь замечательной молекулы для всех областей химии и астрофизики. Поскольку мы уже размышляли об углеродных молекулярных цепочках как о возможных носителях межзвездных диффузных полос [11], было естественным рассмотреть молекулу C_{60} через призму потенциального объяснения характера межзвездных диффузных полос, и мы посчитали это возможным.

Кластер C_{60} представлялся нам привлекательным кандидатом по нескольким причинам. Во-первых, любой молекулярный носитель межзвездных диффузных полос должен быть достаточно большим, чтобы не подвергаться диссоциации при поглощении фотонов с энергией до 13,6 эВ. В столь большой молекуле, как C_{60} , при поглощении фотона быстро происходит внутренняя конверсия, в результате чего молекула вновь возвращается в основное состояние. Если энергия поглощенного фотона превышает значение, необходимое для мономолекулярной диссоциации, то процесс диссоциации конкурирует с колебательным переизлучением избыточной энергии в инфракрасной области спектра. Молекула C_{60} , имеющая порог диссоциации 11 эВ и множество типов колебаний, даже при поглощении энергии 13,6 эВ практически не испытывает мономолекулярного распада, а теряет эту энергию полностью на инфракрасное переизлучение. Кроме того, известно не так много межзвездных диффузных полос, следовательно, любой предложенный носитель должен быть ответственным лишь за небольшое число полос и не должен быть представителем большого класса равно привлекательных кандидатов. Высокосимметричная молекула C_{60} может быть носителем лишь небольшого числа полос, и хотя существует целое семейство фуллеренов, эта молекула часто преобладает в распределениях. Любой носитель межзвездных полос должен состоять из элементов, зримо присутствующих в космическом пространстве. Наконец, диффузный характер полос может быть обусловлен перемешиванием спектроскопически активного возбужденного электронного состояния с основным или нижними возбужденными состояниями. В результате развития нашего исходного предположения стало очевидным, что велика вероятность фотоионизации молекулы C_{60} или ее реакции с H , так что более привлекательными кандидатами могут оказаться кластерный ион C_{60}^+ и слабо гидрогенизованная производная C_{60} [48–50].

Эксперимент

В конце концов оказалось возможным, используя резонансную двухфотонную ионизацию, получить часть видимого электронного спектра молекул C_{60} и C_{70} [51]. Эти результаты убедительно показали, что ни нейтральный C_{60} , ни нейтральный C_{70} не имеют в спектре поглощения особенностей, соответствующих известным межзвездным диффузным линиям в той же области спектра. Указанные наблюдения сами по себе не исключают C_{60}^+ или, возможно, протонированные производные C_{60} из числа носителей межзвездных диффузных полос; однако, спектр C_{60}^+ полученный в условиях матричной изоляции [52], похоже, отрицает и такую возможность.

Гипотеза — сажа образуется из спиральных икосаэдральных углеродных оболочек

Понимание механизма образования сажи имеет огромное практическое значение; поэтому природа сажи и процессы, определяющие ее образование, были и остаются предметом интенсивных научных исследований. Поскольку сажа состоит главным образом из углерода, мы, естественно, задумались над тем, не связаны ли между собой химические процессы, протекающие при получении фуллеренов и образовании сажи. Основное отличие процесса горения от конденсации углеродного пара связано с присутствием в первом случае большого количества водорода. Действительно, в обычной саже содержится почти столько же атомов H , сколько C . Ее структура содержит слоистые листы больших полициклических ароматических углеводородов, примыкающих к неупорядоченным участкам.

Мы считали, что при образовании фуллеренов к растущим закругленным слоям, состоящим из пяти- и шестичленных колец, добавляются такие малые кластеры углерода, как C_2 и C_3 . Скругление и в конце концов замыкание слоев в фуллерены управляется определенным родом процессом выстраивания, в результате которого кластер углерода занимает наиболее химически стабильное состояние, характеризующееся наименьшей энергией. Рост полициклических углеводородов при образовании сажи сопровождается, как считают авторы [53], образованием химически активных атомов углерода на периферии в результате удаления атомов H из периферийных связей $C-H$. К образовавшемуся при этом активному центру присоединяется ацетилен, после чего при удалении атома H происходит замыкание кольца. Аналогия между тем, как, по нашему мнению, образуются фуллерены и как происходит рост полициклических углеводородов при образовании сажи в процессе горения, казалась нам удивительной. Основное различие предположительно состояло в том, что наличие водорода на краях растущих слоев могло препятствовать процессам замыкания фуллеренов, приводя к образованию несовершенных клеток. Возможно, что частицы сажи возникают в результате такого неидеального роста и могут напоминать спиральные фуллереновые оболочки. Таким образом, мы предположили, что в основе частиц сажи могла бы лежать спиральная икосаэдральная оболочка, аналогичная по структуре той, что показана на рис. 15.

Эксперимент

Данное предположение было встречено с неодобрением некоторыми специалистами, занимавшимися сажей [54–

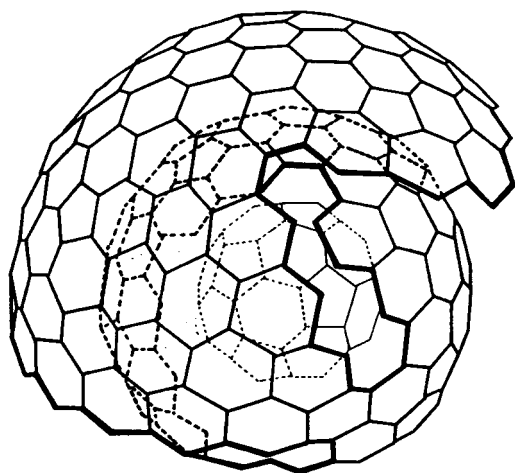


Рис. 15. Модель роста частиц сажи, основанная на спиральных икосаэдральных оболочках. Рост второй оболочки почти полностью завершен.

56]. Однако оно стимулировало исследование фуллеренов в пламенах некоторыми ведущими учеными в области горения. Так, Хоман [57] обнаружил заметное присутствие ионов C_{30}^+ , C_{60}^+ и C_{70}^+ в пламенах углеводородов. Он предположил [58], что частицы сажи могут содействовать росту фуллеренов. Несколько позже он предложил более усовершенствованные и проработанные модели образования фуллеренов [59] и наметил связи этого процесса с образованием сажи [60]. Когда молекулы C_{60} и C_{70} стали доступны в макроскопических количествах, специалисты начали, и небезуспешно, искать их в саже пламен [61, 62]. В оптимальных условиях суммарный выход C_{60} и C_{70} в саже достигал 20 %, а в угольных отходах — 0,5 % [63]. Это делает пламена удобным источником производства фуллеренов. Выполненные совсем недавно с помощью электронного микроскопа исследования наноструктур, содержащихся в саже пламени [64], обнаружили целый набор фуллереновых структур: фуллерены, нанотрубки и вложенные друг в друга фуллерены, напоминающие русские матрешки. Эти наблюдения с очевидностью подтверждают, что углерод имеет сильную склонность к образованию подобных структур в совершенно различных с точки зрения химии ситуациях, в которых способны создаваться элементарные формы углерода.

Таким образом, для образования фуллеренов, похоже, не нужна какая-то особая химия. Хоуард [65] предложил детальную кинетическую схему образования молекул C_{60} и C_{70} в пламенах, близкую к стандартному механизму образования ароматических углеводородов, считающихся предшественниками сажи. Тем не менее, процессы образования фуллеренов и сажи остаются, по его мнению, явно различными.

Большинство специалистов, занимающихся сажей, считают, что хотя из сажи в качестве побочного продукта и могут образовываться фуллерены, но процессы образования сажи и фуллеренов отличаются. По их мнению, сажа изначально состоит из полициклических углеводородов, и ничто не говорит в пользу существования спиральных икосаэдральных оболочек. Следует отметить, что более половины полициклических углеводородов, присутствующих в пламенах, содержат

пятичленные кольца и, следовательно, имеют искривленную поверхность [66]. Интересный вопрос о том, играет ли кривизна, обусловленная такими пятичленными кольцами, какую-либо роль в образовании частиц сажи, остается пока открытым.

Заключение

Догадка в науке движет как теорией, так и экспериментом, поскольку только формулируя гипотезы, мы можем придать осмысленность направлению развития наших экспериментальных исследований и теорий. Если что-либо является верным, то я должен суметь доказать это экспериментально или сформулировать теоретически. И обратно, эксперимент и теория стимулируют гипотезы. Сделав неожиданное наблюдение или внезапно прозрев, начинаешь рассуждать об их смысле и следствиях, а затем формулируешь заключения (гипотезы).

Однако не все гипотезы обладают одинаковой ценностью или полезностью. Так, предположение о связи C_{60} с межзвездными диффузными полосами было и остается в значительной степени спекулятивным. Оно служило одной из моих любимых спекуляций [50], поскольку основывалось на многих аргументах: углерод инжектируется в межзвездную среду, и молекула C_{60} в соответствующих условиях образуется самопроизвольно при конденсации углерода; C_{60} является уникальной молекулой, образующей ограниченное число соединений, причем лишь немногие из них могут стать носителями межзвездных диффузных полос; ионы C_{60}^+ способны выживать в межзвездной среде несмотря на воздействие УФ облучения, причем диффузный характер может быть обусловлен перемешиванием спектроскопически активного возбужденного состояния с основным или нижними возбужденными уровнями. Однако для оценки справедливости гипотез необходимо накопить подтверждающие либо противоречащие им факты. На сегодняшний день имеются многочисленные свидетельства, отрицающие связь C_{60} с межзвездными диффузными полосами, и нет фактов в поддержку такой связи. Основной фатальный недостаток этой гипотезы состоит в том, что она стимулировала малопродуктивные научные поиски.

Гипотеза о том, что сажа может состоять из спиралевидных сфероидальных оболочек углерода, принадлежит к несколько другой категории. Она основана на предположении, в те времена довольно туманном, о механизме образования фуллеренов. Таким образом, это не было безумной идеей, создающей почву для спекуляций. На мой взгляд, гипотеза о том, что сажа состоит из спиральных сфероидальных оболочек, является скорее всего неверной. Однако я считаю, что имеется, вероятно, какая-то более тонкая связь между процессом образования сажи и механизмом искривления углеродной поверхности в результате внедрения пятичленных колец. Безотносительно к ее справедливости, эта гипотеза представляется чрезвычайно ценной, поскольку она, иногда весьма коварным образом, заставляла исследователей свойств сажи задуматься о механизмах образования фуллеренов и других модификаций углерода в пламенах. В результате этого в пламенах и саже были обнаружены фуллерены. Похоже, что в пламенах могут быть получены все новые модификации углерода [64].

Возвращаясь к главной теме, отметим, что гипотеза Джонаса [1, 2] о возможности существования соединений

углерода с клеточной структурой, имеющих интересные свойства, и гипотеза Осавы [3] и некоторых других исследователей о том, что C_{60} должна оказаться стабильной, интересной с химической точки зрения молекулой, являются примерами корректных и ценных догадок, которые сами по себе не могут превратиться в полезные. Не было способа (или, по Чепмену, легкого способа) развивать эту гипотезу дальше.

С другой стороны, гипотеза о том, что целый новый класс соединений углерода с клеточной структурой (фуллеренов) образуется самопроизвольно при конденсации паров углерода, привела к блистательным последствиям. В свое время эта гипотеза касалась только логического объяснения наблюдаемых углеродных масс-спектров, однако она не была самоочевидной. Как видно из доклада, мы проверяли это предположение во множестве экспериментов, результаты которых всегда его подтверждали. Такое многократное подтверждение ожидаемых следствий указывает на верность гипотезы. В конце концов фуллереновая гипотеза оказалась абсолютно правильной, и она заложила основу для целого нового направления исследований в органической химии.

Наконец, я считаю, что наше изначальное предположение, согласно которому молекула C_{60} в форме усеченного икосаэдра самопроизвольно образуется при конденсации паров углерода, вряд ли принадлежит к категории гипотез. Три масс-спектра, представленные на рис. 5, вкуче с условиями, при которых они наблюдаются, указывают на то, что соединения, ответственные за преобладание пика C_{60} , должны обладать неповторимым своеобразием и относительной химической стабильностью. Человеческий разум пока не может предложить никакого другого изомера C_{60} , который бы лучше удовлетворял этим требованиям.

(Перевод с англ. А.В. Елецкого)

Список литературы

- Jones D E H *New Scientist* **32** 245 (1966)
- Jones D E H, in *The Inventions of Daedalus* (Oxford, San Francisco: W H Freeman, 1982) pp. 118–119
- Osawa E *Kagaku (Kyoto)* **25** 854 (1970)
- Yoshida Z, Osawa E, in *Aromaticity* (Kyoto: Kagakudojin, 1971) pp. 174–178
- Бочвар Д А, Гальперн Е Г *ДАН СССР* **209** 610 (1973)
- Davidson R A *Theor. Chim. Acta* **58** 193 (1981)
- Haymet A D J *J. Am. Chem. Soc.* **108** 319 (1986)
- Baggett J *Perfect Symmetry: The Accidental Discovery of Buckminsterfullerene* (Oxford: Oxford University Press, 1994)
- Kroto H W et al. *Astrophys. J.* **219** L133 (1978)
- Avery L W, in *Interstellar Molecules* (Ed. B H Andrew) (Hingham: D. Reidel, 1979) pp. 47–55
- Douglas A E *Nature* (London) **269** 130 (1977)
- Herbig E *Astrophys. J.* **196** 129 (1975)
- Heath J R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **109** 359 (1987)
- Kroto H W et al. *Astrophys. J.* **314** 352 (1987)
- Kroto H W et al. *Nature* (London) **318** 162 (1985)
- Smalley R E *The Sciences* **31** 22 (1991)
- Kroto H W *Angew. Chem.* **31** 111 (1992)
- Aldersey-Williams H *The Most Beautiful Molecule: An Adventure in Chemistry* (London: Aurum Press, 1995)
- Dietz T G, Duncan M A, Powers D E, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **74** 6511 (1981)
- Powers D E et al. *J. Phys. Chem.* **86** 2556 (1982)
- Hopkins J B et al. *J. Chem. Phys.* **78** 1627 (1983)
- Michalopoulos D L et al. *J. Phys. Chem.* **86** 3914 (1982)
- Langridge-Smith P R R, Morse M D, Smalley R E, Merer A J *J. Chem. Phys.* **80** 593 (1984)
- Morse M D, Hopkins J B, Langridge-Smith P R R, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **79** 5316 (1983)
- Michalopoulos D L, Geusic M E, Langridge-Smith P R R, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **80** 3556 (1984)
- Rohlfing E A, Cox D M, Kaldor A *J. Chem. Phys.* **81** 3322 (1984)
- Liu Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **126** 215 (1986)
- Klein D J, Schmalz T G, Hite T G, Seitz W A *J. Am. Chem. Soc.* **108** 1301 (1986)
- O'Brien S C et al. *Chem. Phys. Lett.* **132** 99 (1986)
- Euler L *Novi commentarii academie Petropolitanae* **4** 109 (1752/3) (1758)
- Geusic M E, Morse M D, O'Brien S C, Smalley R E *Rev. Sci. Instr.* **56** 2123 (1985)
- Morse M D, Geusic M E, Heath J R, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **83** 2293 (1985)
- Zhang Q L et al. *J. Phys. Chem.* **90** 525 (1986)
- O'Brien S C, Heath J R, Curl R F, Smalley R E *J. Chem. Phys.* **88** 220 (1988)
- Murry R L, Strout D L, Scuseria G E *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **138** 113 (1994)
- Fowler P W, Manolopoulos D E *An Atlas of Fullerenes* (Oxford: Clarendon Press, 1995)
- Manolopoulos D E *Chem. Phys. Lett.* **192** 330 (1992)
- Liu X, Schmalz T G, Klein D J *Chem. Phys. Lett.* **192** 331 (1992)
- Huber K-P, Herzberg G H *Constants of Diatomic Molecules* (New York: van Nostrand, 1979)
- Heath J R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **107** 7779 (1985)
- Weiss F D et al. *J. Am. Chem. Soc.* **110** 4464 (1988)
- Schmalz T G, Seitz W A, Klein D J, Hite G E *Chem. Phys. Lett.* **130** 203 (1986)
- Kroto H W *Nature* (London) **329** 529 (1987)
- Schmalz T G, Seitz W A, Klein D J, Hite G E *J. Am. Chem. Soc.* **110** 1113 (1988)
- Liu X, Klein D J, Schmalz T G, Seitz W A *J. Compt. Chem.* **12** 1252 (1991)
- Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R *Nature* (London) **347** 354 (1990)
- Taylor R, Hare J P, Abdul-Sada A K, Kroto H W *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **20** 1423 (1990)
- Léger A, d'Hendecourt L, Vertraete L, Schmidt W *Astron. Astrophys.* **203** 145 (1988)
- Léger A, d'Hendecourt L, Vertraete L, Schmidt W, in *Quasicrystals, Networks, and Molecules of Fivefold Symmetry* (Ed. I Hargittai) (New York: VCH, 1990)
- Curl R F, in *Buckminsterfullerenes* (Eds W E Billups, M A Ciufolini) (New York: VCH, 1993) pp. 1–20
- Haufler R E et al. *J. Chem. Phys.* **95** 2197 (1991)
- Fulara J, Jakobi M, Maier J P *Chem. Phys. Lett.* **211** 227 (1993)
- Frenklach M, Clary D W, Gardiner J W C, Stein S E, in *Proc. Twentieth Int. Symp. on Combustion* (The Combustion Institute, 1984) pp. 887–901
- Frenklach M, Ebert L B *J. Phys. Chem.* **92** 561 (1988)
- Ebert L B *Science* **247** 1468 (1990)
- Baum R M, in *Chem. Eng. News* (1990)
- Gerhardt P, Löffler S, Homann K H *Chem. Phys. Lett.* **137** 306 (1987)
- Gerhardt P, Löffler S, Homann K H, in *Proc. Twenty-Second Int. Symp. on Combustion* (The Combustion Institute, 1989) p. 395
- Baum T, Löffler S, Weilmünster P, Homann K H, in *ACS Div. Fuel Chem. Prepar.* **36** 1533 (1991)
- Baum T et al. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **96** 841 (1992)
- Howard J B et al. *Nature* (London) **352** 139 (1991)
- McKinnon J T, Bell W L, Barkley R B *Combust. Flame* **88** 102 (1992)
- Howard J B et al. *Carbon* **30** 1183 (1992)
- Chowdhury K D, Howard J B, Van der Sande J B *J. Mater. Res.* **11** 341 (1996)
- Pope C J, Marr J A, Howard J B *J. Phys. Chem.* **97** 11001 (1993)
- Lam F W, Longwell J P, Howard J B, in *Proc. Twenty-Third Int. Symp. on Combustion* (The Combustion Institute, 1991) p. 1477