

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Эндоэдральные структуры

А.В. Елецкий

*Рассмотрено современное состояние и перспективы развития исследований в области эндоэдральных структур — молекул фуллеренов и углеродных нанотрубок, внутри которых заключен один или несколько атомов. Обсуждаются методы синтеза и исследования таких структур, а также основные полученные при этом результаты. Анализируется зарядовое состояние атомов, инкапсулированных в фуллерены, их геометрическое положение и химические свойства образующегося эндоэдрального комплекса. Разработанные в последние несколько лет методы получения таких молекул в чистом виде в макроскопических количествах привели к формированию направления исследований, нацеленных на установление характеристик и физико-химических свойств вещества, составленного из эндоэдральных фуллеренов. Анализируются результаты этих исследований и перспективы их дальнейшего развития.*

PACS numbers: 36.40. + d, 61.46. + w, 61.48. + c, 85.42. + m

## Содержание

1. Введение (113).
  2. Методы получения и очистки эндоэдральных фуллеренов (115).
    - 2.1. Лазерное распыление. 2.2. Электродуговой метод. 2.3. Газовый метод синтеза эндоэдральных фуллеренов. 2.4. Ионная имплантация. 2.5. Другие методы синтеза эндоэдральных фуллеренов. 2.6. Выделение и очистка эндоэдральных фуллеренов.
  3. Структура эндоэдральных фуллеренов (124).
    - 3.1. Магнитный резонанс. 3.2. Электронное состояние инкапсулированных атомов. 3.3. Положение атомов внутри фуллереновой оболочки. 3.4. Динамика инкапсулированных атомов внутри фуллереновой оболочки.
  4. Эндоэдральные фуллериты (131).
    - 4.1. Агрегация эндоэдральных фуллеренов. 4.2. Кристаллические структуры эндоэдральных фуллеритов.
  5. Химия эндоэдральных фуллеренов (134).
  6. Заполненные углеродные нанотрубки (136).
    - 6.1. Капиллярные эффекты. 6.2. Синтез заполненных нанотрубок.
  7. Заключение (140).
- Список литературы (141).

## 1. Введение

Анализируя развитие направлений физических и физико-химических исследований, связанных с изучением микроскопических объектов, можно обратить внимание на изменение характера таких исследований, которое

наиболее ярко проявилось в последние десятилетия. Если раньше в качестве основного объекта исследования выступала атомная частица (атом, ион, молекула) природного происхождения, то теперь на первый план выходит исследование искусственно созданных объектов субмикронных и нанометровых размеров, типичными примерами которых являются кластеры, квантовые точки, сверхрешетки и т.п. Такую ситуацию можно охарактеризовать как переход от анализа физических объектов к их синтезу, что, несомненно, может рассматриваться как признак качественного развития научного направления. Данная статья посвящена одному из характерных примеров искусственно созданных объектов — эндоэдральным фуллеренам

Открытие фуллеренов в 1985 г. [1–4], удостоенное Нобелевской премии по химии за 1996 г., — одно из наиболее значительных достижений науки прошедшего века. Фуллерены — это химически стабильные замкнутые поверхностные структуры углерода, в которых атомы углерода располагаются в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, регулярным образом покрывающих поверхность сферы или сфероида. Структура наиболее широко распространенной молекулы фуллерена  $C_{60}$  представляет собой правильный усеченный икосаэдр, поверхность которого составлена из 12 пятиугольников и 20 шестиугольников, так что каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками, а каждый шестиугольник граничит попеременно с пятиугольниками и шестиугольниками. Молекула фуллерена  $C_{60}$  обладает чрезвычайно высокой симметрией, поэтому положения всех атомов углерода в ней полностью эквивалентны. Каждый атом в такой молекуле принадлежит одновременно одному пятиугольнику и двум шестиугольникам, что определяет его химическое состояние и электронную структуру. Наряду с  $C_{60}$ , к классу фуллеренов относятся и более крупные молекулы, такие как  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$  и др., обладающие, однако,

А.В. Елецкий. Российский научный центр "Курчатовский институт"  
123182 Москва, пл. Курчатова 1  
Тел./Факс (095)196-72-80  
E-mail: eletskii@imp.kiae.ru

Статья поступила 30 июля 1999 г.

существенно более низкой симметрией. Открытие фуллеренов послужило стимулом для дальнейших исследований, направленных на получение и изучение новых структур углерода. Интенсивность этих исследований особенно возросла после создания в 1990 г. Кретчмером и Хафманом [5] способа получения фуллеренов в макроскопических количествах, основанного на использовании дугового разряда с графитовыми электродами. В результате семейство искусственно синтезируемых структур углерода пополнилось такими новыми объектами, как углеродные нанотрубки, эндоэдральные фуллерены и др. Свойства фуллеренов и некоторых других структур углерода подробно рассмотрены ранее на страницах УФН [6–10].

Уникальная структура молекул фуллеренов, по существу представляющая собой полую сферическую или сфероидальную оболочку, наводит на мысль о возможности существования и путях синтеза молекул фуллеренов, внутри которых заключены один или несколько атомов или молекул. Указанная возможность, которая интенсивно обсуждалась в литературе с момента открытия фуллеренов [1], основана на том обстоятельстве, что размер внутренней полости в молекулах фуллеренов (около 0,7 нм) значительно превышает характерный эффективный диаметр атомов и простейших молекул (0,1–0,4 нм). Молекулы фуллеренов, в клетку которых заключены один или несколько атомных частиц (атомов или молекул), получили название эндоэдральных соединений (или эндоэдралов). Для обозначения таких молекул используется формула  $M_m@C_n$ , где  $M$  — инкапсулированный атом или молекула, а нижние индексы  $m$  и  $n$  указывают на число таких атомов и атомов углерода в молекуле фуллерена соответственно. Используемое обозначение позволяет отличать эндоэдральные молекулы от обычных химических соединений, которые (в случае фуллеренов) традиционно обозначаются символом  $M_mC_n$ .

Первые сообщения о синтезе и наблюдении эндоэдральных фуллеренов появились вскоре после открытия фуллеренов и принадлежат авторам этого открытия [11]. Однако синтезируемого в первых экспериментах количества эндоэдральных молекул едва хватало на то, чтобы зарегистрировать сигнал в масс-спектрометре. При столь малом числе синтезируемых молекул трудно было избавиться от сомнений, действительно ли структура молекулы соответствует положению атома внутри клетки фуллерена, а тем более ответить на более глубокие вопросы о конкретном местоположении инкапсулированной частицы, ее зарядовом состоянии, а также о свойствах макроскопических объектов, составленных из эндоэдральных молекул.

Разрешить эти сомнения оказалось возможным только в результате создания в 1990 г. метода получения, разделения и очистки фуллеренов в макроскопических количествах [5]. Согласно этому методу в результате термического распыления графитовых электродов в дуговом разряде, горящем в атмосфере инертного газа (гелия или аргона), образуется сажа, содержащая до 20 % фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с небольшой примесью более тяжелых фуллеренов. Последующая экстракция фуллеренов из сажи основана на их свойстве, в отличие от других модификаций углерода, растворяться во многих растворителях (бензоле, толуоле, ксилоле,  $CS_2$  и др.). Это позволяет, обрабатывая сажу растворителем, отделять

фуллерены от других компонентов сажи. Отделение фуллеренов друг от друга и их глубокая очистка также производится с помощью растворителей с использованием методов жидкостной хроматографии [12]. Указанные методы основаны на различиях растворимости фуллеренов разного сорта, а также на различии сорбционной способности фуллеренов разного сорта по отношению к некоторым сорбентам. Развитие метода получения фуллеренов в чистом виде в макроскопических количествах предоставило исследователям возможность изучить не только молекулярные свойства этого соединения, но и кристаллическую структуру, оптические, электрические и другие физико-химические характеристики фуллерена как материала макроскопических размеров.

Синтез фуллеренов электродуговым методом в сочетании с их последующим хроматографическим отделением и очисткой оказался весьма эффективным средством получения эндоэдральных соединений в макроскопических количествах. Это стало возможным благодаря дальнейшему развитию электродугового метода, основанного на использовании графитового катода с отверстием, заполненным смесью металлического порошка с графитовой пудрой [13]. Данное достижение поставило на качественно новую ступень исследования, направленные на получение и установление физико-химических характеристик эндоэдральных соединений. Возможность синтеза таких соединений в макроскопических количествах позволила использовать при их исследовании такие эффективные методы анализа, как оптическая, электронная, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, электронная и рентгеновская дифрактометрия и др. В результате с высокой степенью достоверности был не только установлен факт существования и химической стабильности широкого класса эндоэдральных соединений, но и определены особенности структуры этих соединений, их электрические, оптические и механические характеристики, что в конечном счете позволяет рассматривать эндоэдральные фуллерены как новый достаточно обширный класс молекулярных наноструктур, весьма перспективный для использования в исследовательских и прикладных целях.

К настоящему времени накоплен значительный объем информации об эндоэдральных соединениях фуллеренов. Список элементов, атомы которых удалось инкапсулировать внутрь клетки фуллерена, включает в себя значительную часть Периодической таблицы. Получены уникальные данные о зарядовом состоянии этих атомов, о точном геометрическом положении и характере колебательного движения атомов внутри клетки фуллерена, о типе их химической связи с атомами углерода в молекуле. Наряду с этим получены данные о свойствах эндоэдральных фуллеренов в кристаллическом состоянии (фуллеритов). В частности, установлено [14], что некоторые молекулы эндоэдральных металлофуллеренов благодаря значительному смещению положения атома металла относительно центра молекулы обладают достаточно большим дипольным моментом, что определяет характер межмолекулярного взаимодействия в кристалле. Это, в свою очередь, является причиной упорядоченного расположения эндоэдральных молекул в кристалле и обуславливает спонтанную электрическую поляризацию таких кристаллов и, как следствие, их сегнетоэлектрические свойства.

Электронная структура большинства эндоэдральных металлофуллеренов такова, что все или часть валентных электронов атома металла, находящегося внутри клетки фуллерена, переходят на внешнюю поверхность молекулы фуллерена, заполняя имеющиеся электронные вакансии [15]. В результате молекулы эндоэдральных фуллеренов приобретают особые химические свойства, которые отличаются от соответствующих характеристик как полых фуллеренов, так и изолированных атомов металла. Наличие на внешней оболочке молекул эндоэдральных фуллеренов некоторого количества слабосвязанных электронов придает этим молекулам качества сильного восстановителя и обуславливает возможность их участия в различных химических реакциях, приводящих к присоединению к ним разнообразных атомов, молекул или радикалов, что существенно расширяет круг исследуемых объектов. Тем самым можно говорить о химии эндоэдральных соединений как о новом направлении химических исследований. Здесь возникает интересная особенность эндоэдральных химических соединений, связанная с тем, что положение инкапсулированной частицы (атома или молекулы), как правило, смещено относительно центра молекулы фуллерена. Это вызывает дополнительную асимметрию молекулы фуллерена, так что химические соединения, образующиеся в результате присоединения какого-либо радикала к молекуле фуллерена в различных точках ее поверхности, должны отличаться друг от друга по своим свойствам. Подобный вид химической изомерии не наблюдается в случае полых фуллеренов, не содержащих внутри себя атомных частиц. Исследование различий физико-химических свойств изомеров эндоэдральных химических соединений открывает новое направление в региохимии [16].

В данной статье представлен обзор современного состояния исследований в области эндоэдральных фуллеренов. Рассмотрены способы получения эндоэдральных молекул, а также методы исследования их физико-химических свойств. Приведены результаты таких исследований, проанализированы перспективы дальнейшего развития этого направления химической физики. Ранние достижения в области получения и исследования эндоэдральных соединений детально рассмотрены в обзорных публикациях [15].

## 2. Методы получения и очистки эндоэдральных фуллеренов

Эндоэдральная молекула, вообще говоря, может быть получена двумя путями. Первый путь состоит в создании таких условий, когда уже в процессе синтеза фуллеренов некоторая доля молекул оказывается заполненной атомами или молекулами элемента, присутствующего в зоне синтеза. В этом случае в качестве исходного материала для получения эндоэдральных соединений обычно используется графит с добавлением мелкодисперсного порошка внедряемого элемента. Термическое распыление графита под действием внешнего источника энергии сопровождается также атомизацией материала примеси. Это способствует последующему образованию эндоэдральных фуллеренов. Второй путь синтеза эндоэдральных соединений основан на внедрении атомов или молекул внутрь клетки уже готовых молекул фуллерена. Если вещество инкапсулируемых атомов или молекул в

нормальных условиях находится в газовом состоянии, такое внедрение может быть осуществлено просто в результате выдерживания фуллеренов в атмосфере этого газа при повышенных температурах и давлениях. Нагрев способствует увеличению "окоп" в молекуле фуллерена, а повышенное давление облегчает проникновение частиц внутрь клетки. В случае, если речь идет о внедрении атомов конденсированных веществ, это достигается в результате облучения кристалла или пленки фуллерена атомами или ионами элемента, ускоренными до энергии, при которой возможно проникновение частицы внутрь клетки.

### 2.1. Лазерное распыление

Метод лазерного распыления был использован для получения фуллеренов еще в пионерской работе [1]. Согласно этому методу графитовый диск подвергается воздействию лазерного облучения умеренной интенсивности. Источником излучения была выбрана вторая гармоника неодимового лазера ( $\lambda = 532$  нм) с длительностью импульсов 5 нс и энергией 30–40 мДж. Образующаяся в результате испарения графита струйка углеродного пара увлекается потоком гелия, где происходит его конденсация в кластеры, среди которых оказывается весьма небольшое количество фуллеренов.

Для получения эндоэдральных фуллеренов необходимо присутствие в высокотемпературной области определенного количества паров того элемента, который должен быть заключен в клетку фуллерена. В первых экспериментах [11] это достигалось использованием специально приготовленного материала мишени, представляющего собой графит низкой плотности, вымоченный в водном растворе соли  $\text{LaCl}_3$ . Поверхность графита подвергалась воздействию импульсов сфокусированного лазерного излучения с длиной волны 532 нм, длительностью 5 нс и энергией 30–40 мДж. После окончания лазерного импульса облучаемая поверхность обдувалась потоком гелия, который формировался в импульсном сопле. Углеродный пар, содержащий также примесь паров лантана, уносился потоком гелия, и по мере остывания атомов углерода происходила конденсация, сопровождаемая образованием кластеров углерода. Полученный таким образом поток кластеров направлялся в камеру масс-спектрометра. Масс-спектр кластеров, образующихся в результате термического испарения материала мишени, приведен на рис. 1. Как видно, наряду с обычными, полыми фуллеренами  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  и др. он содержит также эндоэдральные фуллерены  $\text{La}@\text{C}_{60}$  и  $\text{La}_2@\text{C}_{60}$ . Синтез эндоэдральных фуллеренов в макроскопическом количестве был впервые осуществлен в работе [13], существенной особенностью которой было использование в качестве лазерной мишени композитного материала, полученного прессованием  $\text{La}_2\text{O}_3$ , графитового порошка и смолы. Мишень помещалась в цилиндрическую, заполненную гелием, подогреваемую камеру. Как показали результаты масс-спектрометрического исследования, при лазерном облучении металлографитного материала в атмосфере гелия наряду с обычными молекулами фуллеренов образуются также соединения типа  $\text{La}@\text{C}_{2n}$ , где  $2n = 60, 70, 74$  и  $82$ . При этом экстракт, полученный из этой сажи с помощью толуола, содержал только  $\text{La}@\text{C}_{82}$ .

Дальнейшее развитие метод лазерного распыления металлизированного графита нашел в работе [17], в

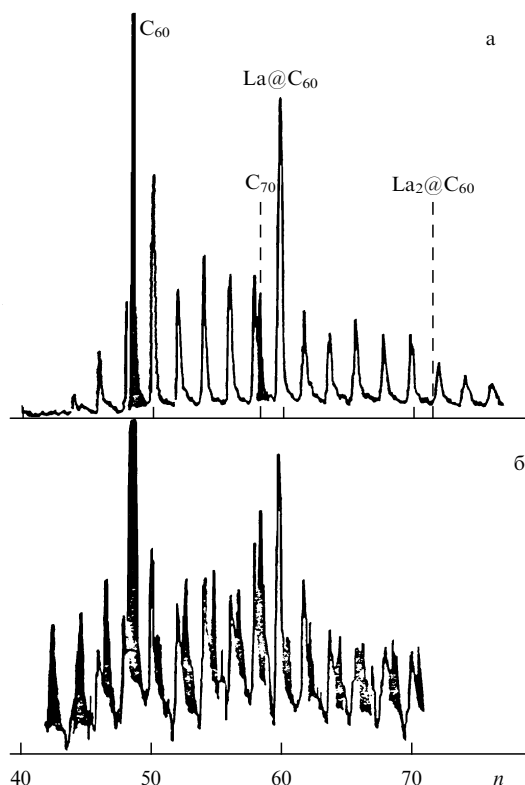


Рис. 1. Масс-спектр кластеров углерода, полученных в результате лазерного испарения поверхности графитового диска [11]: (а) интенсивность излучения ионизирующего AgF-лазера составляет 1–2 мДж см<sup>-2</sup>; (б) <math>< 0,01 \text{ мДж см}^{-2}</math>.

которой получено большое количество эндоэдральных соединений, содержащих атомы актинидов, включая соединения урана  $U_m@C_{2n}$ ,  $U@C_{28}$ ,  $U_2@C_{60}$ , а также атомов металла основной группы. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что атомы урана в эндоэдральных фуллеренах  $U@C_{2n}$  химически инертны и имеют формальную валентность +4.

Метод получения эндоэдральных фуллеренов посредством лазерного воздействия на мишени из композитного материала не нашел в дальнейшем широкого распространения, что связано в первую очередь с его весьма низкой производительностью, а также малым выходом эндоэдралов, характеризующими данный метод. Однако известны случаи, когда определенные эндоэдральные соединения можно получить только методами лазерного распыления. К этим соединениям относятся упоминавшиеся выше эндоэдральные соединения урана, синтезированные в работе [17].

## 2.2. Электродуговой метод

Существенно более высокими показателями характеризуется электродуговой метод получения фуллереносодержащей сажи. В этом методе используется традиционный способ синтеза фуллеренов, разработанный Кретчмером и Хафманом [5]: в результате термического распыления материала графитового электрода в электрической дуге, горящей в атмосфере He, образуется сажа, содержащая до 20% фуллеренов, главным образом  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ; фуллерены получают при конденсации углеродного пара, образующегося вследствие термического распыле-

ния материала анода в нагретой области электрической дуги, температура которой превышает 3000 К. Добавление некоторого (небольшого) количества паров металла приводит к образованию в той же области эндоэдральных металлофуллеренов, содержание которых не превышает нескольких процентов от содержания фуллеренов в саже.

Наиболее простой способ введения металлического пара в дугу основан на использовании композитного электрода (анода), изготовленного из графита с небольшой примесью порошка металла либо его соединения (оксида, карбида). Так, в работе [18], где описанный подход применялся впервые, в качестве электрода использовался стержень, полученный в результате прессования и последующего отжига смеси графитового порошка,  $La_2O_3$  и декстрина в качестве связующего материала. Последующая модификация данного подхода [19–21] существенно упростила процедуру получения материала анода, который был выполнен в виде графитового стержня с высверленным с торцевой части отверстием, заполняемым смесью аморфного мелкодисперсного графита с порошком металла, его оксидом либо карбидом. Содержание металла в материале анода обычно не превышает нескольких процентов. Детальное описание процедуры изготовления графитового анода с высверленным отверстием приведено, в частности, в работе [22], где такие стержни использовались для синтеза сажи, содержащей эндоэдральные фуллерены типа  $M@C_{82}$  ( $M = Sc, Y, La$ ). При этом установлено, что выход эндоэдралов растет при введении в материал электрода карбидов металлов, а также, если богатый карбидами катодный осадок, образующийся в процессе дугового испарения металлосодержащего графитового стержня, периодически "дожигается" в результате смены полярности электродов.

Примером эффективного использования электродугового метода получения сажи, содержащей эндоэдральные металлофуллерены, может служить работа [23], где впервые выделен в чистом виде в макроскопическом количестве эндоэдральный фуллерен лантана  $La@C_{82}$ . Для изготовления анода в графитовом стержне длиной 300 мм и диаметром 15 мм высверливалось отверстие длиной 270 мм и диаметром 10 мм, которое заполнялось порошком  $La_2O_3$  и графитовым порошком. Доля лантана в материале анода составляла 1,6 ат.%. Для упрочнения материала стержня вначале прогревались в печи при 100 °С в течение 30 ч, после чего медленно (со скоростью 30 °С ч<sup>-1</sup>) нагревались до 900 °С и выдерживались при этой температуре в потоке аргона. Для очистки от органических загрязнений и снижения содержания кислорода в материале стержней они еще раз в течение 30 ч подвергались тепловой обработке при 950 °С в вакууме 10<sup>-5</sup> мбар. После этого стержни становились гигроскопичными и чувствительными к присутствию влаги, поэтому для получения высокого выхода металлофуллеренов было необходимо использовать их немедленно. Катодом служил чистый графитовый стержень. Дуга в атмосфере прокачиваемого гелия (давление 500 мбар) горела при токе 250 А. Сажа, увлекаемая потоком He, проходила через фильтр в условиях отсутствия кислорода. Фуллерены экстрагировались из сажи с помощью горячего толуола или  $CS_2$  в течение 24 ч. Аналогичная методика применялась также в работе [24], целью которой было получение и выделение в чистом

виде эндоэдральной молекулы  $Sc_3C_{82}$ . Для производства фуллереносодержащей сажи использовался дуговой разряд с композитными электродами, полученными при спекании в вакууме  $Sc_2O_3$  (2,5 г) с графитовой пудрой (4,3 г) при  $T = 1000^\circ C$  в течение 5 ч и затем еще в течение 5 ч при  $1600^\circ C$ . Дуга осуществлялась в атмосфере He при давлении 50–100 Торр и токе 500 А.

Описанная методика получения фуллереносодержащей сажи, впервые использованная в 1991 г., не претерпела принципиальных изменений до наших дней. Наиболее существенная модификация этой методики связана с повышением чувствительности процесса производства металлофуллеренов к присутствию кислорода воздуха. Обеспечение анаэробных условий синтеза значительно увеличивает выход эндоэдральных металлофуллеренов и изменяет их состав в направлении роста содержания молекул с большим числом атомов металла. Впервые это было обнаружено в работе [25], где получали эндоэдральные металлофуллерены типа  $M@C_n$  ( $M = Sc, Y, La$ ). Для преодоления данной проблемы была создана установка, изолированная от доступа воздуха.

В дальнейшем технические проблемы, обусловленные необходимостью герметизации установки для создания анаэробных условий, удалось преодолеть более простым способом, заполняя камеры инертным газом при атмосферном давлении [26]. Полученная в таких условиях фуллереносодержащая сажа с порами, заполненными инертным газом, некоторое время может находиться на открытом воздухе.

Другая модификация электродугового метода получения фуллереносодержащей сажи связана с усложнением химического состава композитного стержня. Так, в работе [26], посвященной синтезу и исследованию эндоэдральных фуллеренов  $M@C_n$  ( $M = La, Y, Ce, Gd$ ), использовались графитовые стержни диаметром 15 мм, в которые наряду с оксидами металла (доля металла составляла 1,5 ат.%) добавлялся нитрид бора BN (1 мас. %). После термической обработки стержни подвергались термическому распылению в дуговом разряде при токе 350 А и давлении He 100 мбар. Как показали исследования, добавление нитрида бора приводит к увеличению выхода высших фуллеренов и эндоэдралов в 1,5–2 раза.

Отличительная особенность электродугового метода получения фуллереносодержащей сажи — необычайно богатое содержание в саже молекул фуллеренов различного сорта. При добавлении некоторого количества металла это многообразие становится еще больше за счет эндоэдральных фуллеренов. Определенное представление о богатстве спектра фуллеренов, образующихся в условиях электродуговой плазмы с графитовыми электродами, можно составить на основании результатов масс-спектрометрических исследований состава растворимого экстракта сажи, полученной при электродуговом распылении графитового стержня, заполненного оксидом лантана  $La_2O_3$  [21]. Концентрация металла в материале стержня составляла 0,5–5 ат.%. Дуга в атмосфере He (при давлении 180–220 Торр) горела при токе 95–115 А и напряжении 20–25 В. С ростом содержания металла в материале электродов увеличивалась доля  $La_2@C_{72}$  среди других эндоэдралов. Масс-спектр экстракта сажи, полученный во времяпролетном масс-спектрометре с лазерной десорбцией, представлен на рис. 2. Обращает на себя внимание чрезвычайное богатство

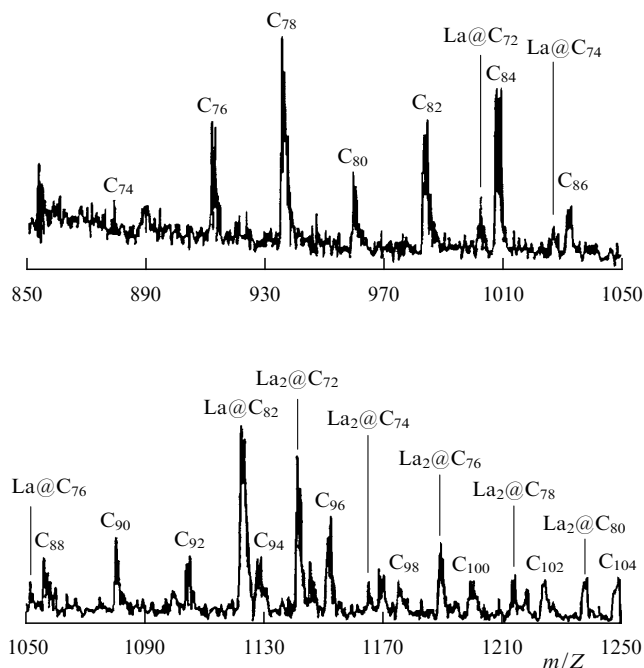


Рис. 2. Полученный методом лазерной десорбции времяпролетный масс-спектр растворимого экстракта сажи, образованной в результате электродугового термического распыления графитового стержня, внутренняя полость которого заполнена смесью порошка  $La_2O_3$  с аморфным углеродом [21].

спектра, который содержит как полые фуллерены  $C_n$ ,  $n = 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, \dots, 104$ , так и эндоэдральные  $La_m@C_n$  ( $m = 1, 2; n = 72, 74, 76, 78, 80, 82$ ). Следует отметить также отсутствие фуллерена  $C_{72}$  при наличии эндоэдрального соединения  $La_2@C_{72}$ . Это указывает на то, что атом металла, внедренный в клетку фуллерена, положительно воздействует на стабильность структуры клетки фуллерена. Механизм и детали такого воздействия рассмотрены в последующих разделах статьи.

Еще одна модификация электродугового метода получения сажи, содержащей эндоэдральные фуллерены, состоит в замене металлического порошка газообразным носителем металла, который наряду с инертным газом добавляется в электроразрядную камеру. Указанный метод применялся, в частности, в работе [27], где для получения эндоэдральных фуллеренов  $Fe@C_{60}$  использовалась графитовая дуга в атмосфере  $He + Fe(CO)_5$ . С помощью электродугового метода получено большинство известных металлсодержащих эндоэдральных соединений, среди которых можно упомянуть, в частности, соединения, содержащие атомы редкоземельных металлов (La, Y, Sc), лантаноиды и др.

Важным параметром, определяющим эффективность синтеза эндоэдральных фуллеренов в электрической дуге, является температура в области горения дугового разряда. Поскольку обычно объем этой области значительно меньше объема электроразрядной камеры, в дуге постоянного тока, используемой для синтеза фуллеренов, имеется довольно значительный перепад температур. В силу разной плотности газа в областях с различающимися температурами под действием гравитационных сил возникает свободная конвекция, снижающая температуру газа в окрестности межэлектродного промежутка. Это, в свою очередь, снижает эффективность

синтеза фуллеренов. Интересный способ преодоления свободной конвекции, затрудняющей синтез фуллеренов, предложен и реализован в работах [28–30], в которых для получения фуллеренов используется импульсный дуговой разряд с подавленной гравитацией. Для этого из стальных труб диаметром 4,85 см построена башня высотой 12 м с основанием  $2 \times 2$  м. Дуга зажигается в цилиндрической камере диаметром 11 см и высотой 18 см, оснащенной графитовым анодом диаметром 6 мм и длиной 100 мм и графитовым катодом диаметром 10 мм. Камера подвешена на тросе внутри башни и периодически в течение 1,1 с испытывает свободное падение. В анодный стержень впрессовано 9,3 мас.% порошка  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Разряд горит при давлении  $\text{He}$  300 Торр, межэлектродном расстоянии 5 мм, токе 20–40 А и напряжении 20–30 В. Разрядный ток синхронизован с осцилляциями камеры и протекает только во время ее падения. Как показывают расчеты, температура, необходимая для производства фуллеренов, достигается лишь в течение 0,01 с, что много меньше времени свободного падения, поэтому фуллерены синтезируются заведомо в условиях свободного падения. Из измерений следует, что в условиях подавленной гравитации производство сажи вдвое выше, чем в условиях наличия гравитации. Согласно оценкам производство  $\text{LaC}_{82}$  (эндоэдральная структура не подтверждена) в отсутствии гравитации примерно в 14 раз больше соответствующего значения для обычных условий. Производство  $\text{C}_{60}$  в этих условиях увеличивается в 2,5 раза.

### 2.3. Газовый метод синтеза эндоэдральных фуллеренов

Полые молекулы фуллеренов, полученные традиционными методами, при длительном нагреве в присутствии газа при повышенном давлении могут поглощать атомы или молекулы газа, образуя эндоэдральные молекулы [31]. Данный метод использовался для синтеза и исследования эндоэдральных молекул, содержащих атомы инертных газов  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  [31–39], а также простейшие молекулы ( $\text{CO}$  [40],  $\text{CN}$  [41]).

Как показали детальные исследования, выполненные, в частности, в указанных выше работах, при длительной выдержке фуллеренов в атмосфере газа при повышенном давлении и достаточно высокой температуре между полыми и эндоэдральными молекулами фуллеренов устанавливается термодинамическое равновесие. При этом в оптимальных условиях, которые в зависимости от сорта газа соответствуют интервалу температуры 600–1000 °С и давлению газа в несколько тысяч атмосфер, равновесное содержание эндоэдральных молекул не превышает десятой доли процента. Последующее обогащение материала стандартными хроматографическими методами позволяет получить эндоэдральные молекулы в количестве, достаточном для исследования не только структурных, но и физико-химических характеристик эндоэдральных молекул.

Интересно отметить, что использование газового метода дает возможность синтезировать эндоэдральные молекулы, содержащие не только один, но и два атома инертного газа. Так, в работе [32] эндоэдралы  $^3\text{He}@C_{70}$  и  $^3\text{He}_2@C_{70}$  получали, выдерживая в течение 8 ч 200 мг  $\text{C}_{70}$  чистотой 96% в медной ампуле при давлении  $^3\text{He}$  3000 атм и температуре 650 °С. Как следует из результатов измерений, выполненных мето-

дом ЯМР, а также с помощью масс-спектрометра, отношение концентраций  $\text{C}_{70}$ ,  $^3\text{He}@C_{70}$ ,  $^3\text{He}_2@C_{70}$  в образце составляет примерно 37:1:0,05.

### 2.4. Ионная имплантация

Еще один весьма эффективный метод синтеза эндоэдральных фуллеренов основан на бомбардировке полых фуллеренов ионами того элемента, который должен быть заключен в клетку фуллерена. Данный метод незаменим при получении эндоэдральных соединений, содержащих внутри себя атомы элементов повышенной химической активности. Так, используя этот метод, авторы работ [42–49] успешно синтезировали соединения  $\text{N}@C_{60}$ , в котором чрезвычайно высокая химическая активность атомарного азота оказалась практически полностью подавленной, несмотря на наличие неспаренных валентных электронов.

Для получения этого соединения производилась бомбардировка пленки фуллерена  $\text{C}_{60}$ , напыленной на подложку, ионами азота. Источником ионов азота может служить либо стандартный ионный источник, либо тлеющий разряд. В соответствии с этим имеются две схемы экспериментальных установок. В установке с ионным источником (рис. 3) пленка  $\text{C}_{60}$  напыляется на медную подложку, одновременно подвергаясь облучению ионами азота, испускаемыми плазменным источником. Энергия ионов варьируется изменением напряжения между источником и мишенью. Типичные значения энергии и тока ионов составляют 40 эВ и 50 мкА. Отношение токов ионов  $\text{N}_2^+$  :  $\text{N}^+$  равно примерно 7:1. При напылении в течение нескольких часов толщина пленки достигала 2–4 мкм. Затем напыленный материал удаляли с медной подложки, растворяли в толуоле с последующей фильтрацией. Обычно доля растворимой фракции составляла 10–20%, в то время как остальной материал оставался на фильтре. Эта растворимая фракция массой 1–2 мг, представляющая собой  $\text{C}_{60}$  с примесью  $\text{N}@C_{60}$  на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-5}$ , исследовалась методом ЭПР.

В установке с использованием тлеющего разряда получение эндоэдралов  $\text{N}@C_{60}$  значительно проще в реализации и возможно в любой лаборатории, однако эта схема пока еще не оптимизирована. Экспериментальная установка (рис. 4) состоит из кварцевой трубки

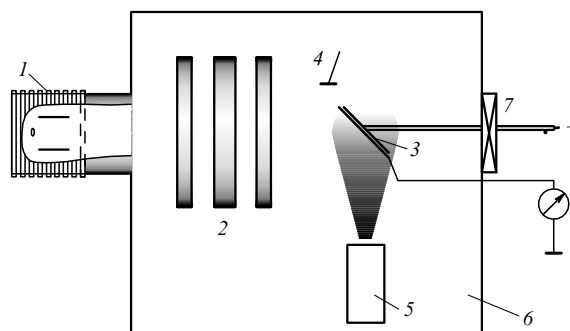


Рис. 3. Схема установки для получения  $\text{N}@C_{60}$  посредством одновременного напыления  $\text{C}_{60}$  на подложку и облучения подложки ионами азота [43]: 1 — источник ионов азота, 2 — электростатическая линза, 3 — подложка для напыления фуллеренов, 4 — устройство для контроля толщины покрытия, 5 — источник пучка фуллеренов, 6 — вакуумная камера, 7 — водяное охлаждение.

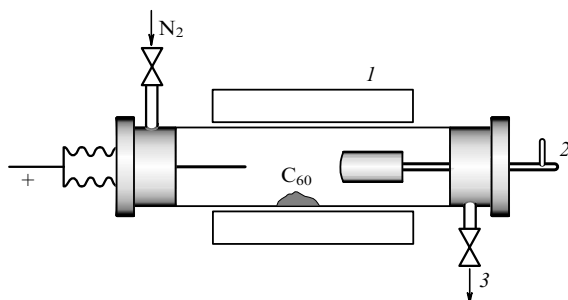


Рис. 4. Схема установки для получения  $N@C_{60}$  методом ионной имплантации в газоразрядной плазме: 1 — печь, 2 — устройство водяного охлаждения, 3 — к насосу.

с двумя электродами, через которую пропускается поток газообразного азота. Центральная часть трубки, где напылен  $C_{60}$ , окружена печью. При наличии разрядного тока  $C_{60}$  сублимируется на водоохлаждаемом катоде. После нескольких часов работы образуется конденсат, масса которого составляет 10–50 мг, содержащий наряду с  $C_{60}$  от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$   $N@C_{60}$ . При этом, хотя содержание эндоэдральных молекул в фуллерене при газоразрядном способе их получения в несколько раз ниже, чем в случае использования ионного источника, первый способ представляется предпочтительным благодаря его простоте, более высокой производительности (по массе производимого депозита) и нереализованным возможностям улучшения.

Еще более эффективным оказался метод ионной имплантации при получении эндоэдральных соединений, содержащих атомы щелочных металлов [50–54]. Использование для этой цели традиционных электродуговых методов сопряжено с огромными техническими трудностями, связанными с высокой химической активностью атомов щелочных металлов, поэтому метод ионной имплантации, по-видимому, является единственным возможным способом получения таких соединений. Согласно данному методу, детально описанному в работах [50–54], пленка чистого фуллерена  $C_{60}$  либо  $C_{70}$  напыляется на кремниевую либо никелевую подложку в виде диска диаметром 2,5 см при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Толщина фуллереновой пленки достигает 30 монослоев. После напыления каждого монослоя пленка облучается ионами щелочного металла. Энергия ионного пучка изменяется в диапазоне 15–70 эВ и характеризуется разбросом 1 эВ. После окончания напыления пленка в условиях высокого вакуума (порядка  $10^{-9}$  Торр) нагревается до температуры  $800^\circ\text{C}$  со скоростью 10 К/с с целью осуществления десорбции. Десорбированные молекулы ионизируются электронным ударом (энергия электрона 70 эВ) и детектируются с помощью квадрупольного масс-спектрометра.

Измерения показывают, что максимальный выход эндоэдральных металлофуллеренов  $M@C_{60}$  и  $M@C_{70}$ , где  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ , достигается в случае лития и при энергии ионов 30 эВ и отношении числа ионов к числу молекул мишени 6 : 1 составляет около 50 %. С ростом массового числа атома щелочного металла выход падает, однако не опускается ниже нескольких процентов. Зависимость отношения числа эндоэдралов к числу полых фуллеренов от энергии ионного пучка приведена на рис. 5. Эта зависимость имеет явно выраженный

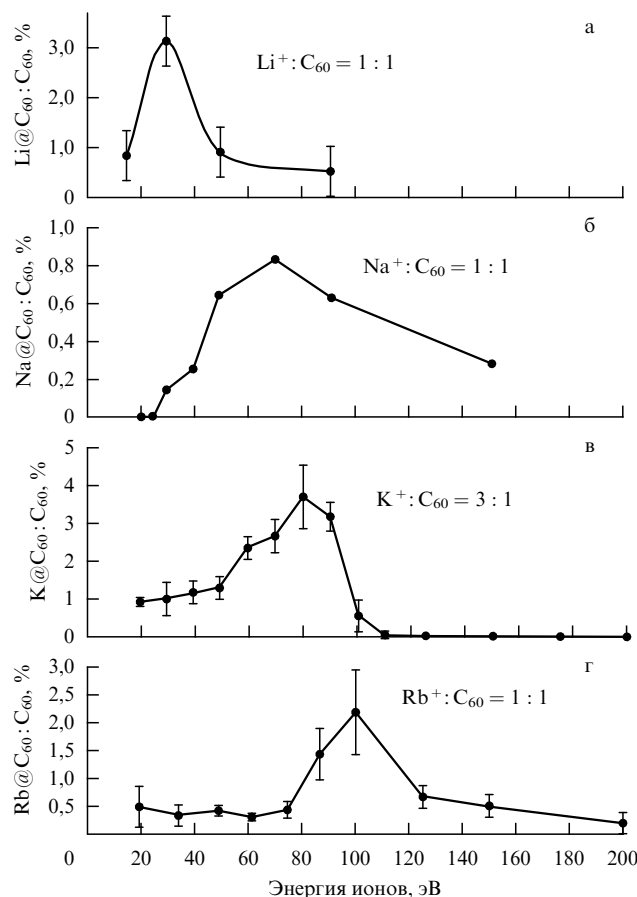


Рис. 5. Зависимость отношения числа эндоэдральных фуллеренов  $\text{La}@C_{60}$  (а),  $\text{Na}@C_{60}$  (б),  $\text{K}@C_{60}$  (в),  $\text{Rb}@C_{60}$  (г) к числу полых фуллеренов от энергии ионов, используемых для бомбардировки фуллереновой пленки [50].

максимум при некоторой энергии ионов, что указывает на существование "энергетического окна" для образования эндоэдральных фуллеренов. С увеличением ионного радиуса "окно" сдвигается в направлении роста энергии. Наличие оптимальной энергии для образования эндоэдральных фуллеренов легко объяснить, исходя из простых физических соображений. При малых энергиях ионам не удастся преодолеть энергетический барьер, препятствующий их проникновению в клетку фуллерена. При очень больших энергиях столкновение иона с молекулой фуллерена приводит к ее разрушению. С увеличением ионного радиуса энергия, необходимая для проникновения иона в клетку, возрастает, поэтому максимум сдвигается в направлении увеличения энергии, а выход эндоэдральных фуллеренов падает.

Исследования, выполненные в серии работ [50–54], показали, что эндоэдралы, как правило, не разрушаются при ионизации электронным ударом с энергией электронов 70 эВ. В масс-спектрах наблюдался сигнал, соответствующий эндоэдралу с двумя инкапсулированными атомами лития. Относительная интенсивность этого сигнала примерно в 6 раз ниже, чем для эндоэдрала с одним инкапсулированным атомом. Температурная зависимость сигнала термодесорбции использовалась для оценки энергии связи молекулы фуллерена и эндоэдрала в пленке. Для пленки чистого фуллерена эта энергия составила  $137 \pm 4$  кДж моль $^{-1}$ , а с увеличением доли эндоэдралов в пленке она растет.

Механизм захвата атома при столкновении с фуллереновой клеткой детально исследован в работе [55], где представлены результаты измерений и модельных расчетов энергетических зависимостей сечения захвата атомов He и Ne заряженной молекулой  $C_{60}^+$ . Как следует из результатов этой работы, имеется два различных механизма захвата атома He клеткой фуллерена. Согласно первому из этих механизмов атом He проникает сквозь шестичленное кольцо, не нанося сколько-нибудь заметных повреждений молекуле фуллерена. Пороговая энергия соударения, характеризующая данный механизм, составляет около 6 эВ, а максимальное сечение близко к  $8 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ . Второй механизм можно интерпретировать как результат рассеяния атома He на фрагменте  $C_2$ , входящем в состав фуллереновой клетки. При благоприятных условиях это может привести к дополнительному раскрытию клетки, что способствует проникновению рассеянного атома внутрь клетки. Данный механизм характеризуется пороговой энергией соударения около 11 эВ и более резким ростом сечения захвата с энергией соударения. Максимальное значение сечения достигается примерно при 20 эВ и составляет около  $4 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ . Дальнейшее увеличение энергии соударения сопровождается преимущественно разрушением молекулы фуллерена.

Изложенные представления о механизмах проникновения быстрого атома внутрь фуллереновой клетки, по-видимому, неприменимы для случая внедрения атома Ne, характерный размер которого примерно в 1,5 раза превышает соответствующее значение для He. В этом случае проникновение атома внутрь фуллереновой клетки при соударении возможно только при условии, если молекула фуллерена находится в колебательно возбужденном состоянии. Колебания атомов углерода в молекуле сопровождаются периодическим увеличением размера шестичленных колец, что способствует проникновению атома Ne внутрь клетки при соударении. Характерное значение колебательной энергии, достаточное для проникновения атома Ne внутрь фуллереновой клетки, оценивается в 20–30 эВ, а пороговая энергия соударения составляет при этом 18 эВ. Следует отметить, что проникновение атома неона внутрь фуллереновой клетки сопровождается разрывом локальной связи, которая с некоторой вероятностью вновь восстанавливается после соударения.

### 2.5. Другие методы синтеза эндоэдральных фуллеренов

Наряду с описанными выше методами получения эндоэдральных фуллеренов имеются также и другие способы решения этой задачи. Для их реализации требуется специальное оборудование, вследствие чего эти методы не нашли столь широкого распространения, как описанные выше. Однако их использование может оказаться в некоторых отношениях более эффективным по сравнению с традиционными и привести к качественно новым результатам, недостижимым другими способами. Так, авторы работы [56] получали эндоэдральные металлофуллерены при испарении смеси сажи с оксидами металлов с помощью плазменного факела. При этом выходы полых фуллеренов и эндоэдральных металлофуллеренов  $Y_2@C_{80,82}$  оказались сопоставимыми с соответствующими характеристиками, достигаемыми при использовании дугового разряда.

Еще более экзотичными выглядят методы синтеза эндоэдральных фуллеренов, основанные на использовании реакций ядерного превращения. Так, эндоэдралы  $Be@C_{60}$  получали в результате проникновения в клетку фуллерена  $C_{60}$  быстрых ядер отдачи  ${}^7\text{Be}$ , образующихся в ядерной реакции [57]. Для получения ядер  ${}^7\text{Be}$ , имеющих период полураспада 53,3 сут и распадающихся с образованием  ${}^7\text{Li}$  и излучением  $\gamma$ -кванта с энергией 478 кэВ, использовались две ядерные реакции:  ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$  и  ${}^{12}\text{C}(\gamma, \alpha n){}^7\text{Be}$ . В случае реакции  ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$  10 мг фуллерена  $C_{60}$  чистотой 99,5 % смешивали с порошком  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в массовом отношении 1 : 1, заворачивали в алюминиевую фольгу и в течение 2 ч облучали протонами с энергией 12 МэВ при токе 2 мкА. В случае реакции  ${}^{12}\text{C}(\gamma, \alpha n){}^7\text{Be}$  10 мг  $C_{60}$  чистотой 99,5 % также заворачивали в алюминиевую фольгу и помещали в кварцевую трубку, где образец в течение 12 ч облучался  $\gamma$ -квантами с энергией 50 МэВ. Источником  $\gamma$ -квантов служило тормозное излучение, образующееся в результате рассеяния пучка электронов от ускорителя с энергией 300 МэВ при токе 120 мкА на платиновой мишени.

В обоих случаях облученные образцы растворяли в  $\text{CS}_2$ , раствор фильтровали и после испарения растворителя осадок подвергали разделению в HPLC-установке Buckyclutcher с использованием в качестве элюэнта смеси толуол–гексан в отношении 7:3. Характер хроматограммы, подтвержденный временными измерениями интенсивности  $\gamma$ -излучения, указывает на практически полное разделение эндоэдральных и полых фуллеренов.

Радиационный метод синтеза эндоэдральных фуллеренов получил дальнейшее развитие в работах [58–60], где в качестве ядер отдачи использовались атомы инертных газов. Остановимся подробнее на работе [58], в которой внедрение атомов ксенона и криптона в фуллерены происходит в результате отдачи от ядерных реакций, стимулированных дейтроном:  ${}^{127}\text{I}(d,2n){}^{127}\text{Xe}$  и  ${}^{79}\text{Br}(d,2n){}^{79}\text{Kr}$ . Ядра отдачи ксенона и криптона обладают энергией порядка нескольких сот электронвольт, что позволяет им проникать в клетку фуллерена. Полученный таким образом радиоактивный  ${}^{127}\text{Xe}$  ( ${}^{79}\text{Br}$ ) вновь распадается с образованием  ${}^{127}\text{I}$  ( ${}^{79}\text{Br}$ ) с периодом полураспада 36,4 сут (34,9 ч) и испусканием характеристических  $\gamma$ -квантов с энергией в несколько сот килоэлектронвольт. Из смеси 10 мг  $C_{60}$  ( $C_{70}$ ) с 10 мг KI (KBr) были изготовлены четыре образца, и один образец — из смеси 10 мг  $C_{60} + C_{70}$  с 10 мг KI. Образцы в течение часа подвергались облучению дейтронами с энергией 16 МэВ при токе 5 мкА, источником которых служил циклотрон. Облученный образец растворялся в о-дихлорбензоле, после чего подвергался хроматографической процедуре. Полученные образцы контролировались с помощью детектора  $\gamma$ -излучения. Наличие излучения на характерных переходах радионуклидов убедительно свидетельствует об эндоэдральной природе соединений. По оценкам, полное количество эндоэдральных фуллеренов  $\text{Xe}@C_{60}$  и  $\text{Kr}@C_{60}$  составляет  $10^{10}$ . Отмечено наличие в растворе димеров и тримеров фуллеренов, один из которых эндоэдральный. Предполагается, что такие кластеры образуются при ударе в момент проникновения радионуклида в клетку фуллерена.

Более высокий выход эндоэдральных фуллеренов наблюдался в работах [59, 60], где в качестве исходного материала использовался кристаллический фуллерен  $C_{60}$ , в решетку которого внедрены атомы инертных



газов. Это приводило к образованию эндоэдралов с радионуклидами инертных газов, инкапсулированными в клетку фуллера. Образцы  $C_{60}$  при повышенной температуре подвергались воздействию давления (около 1700 атм) в атмосфере инертного газа, в результате чего в кристаллическую решетку фуллеренов внедрялись атомы инертного газа со стехиометрией  $Ag_1C_{60}$ ,  $Kg_{0,9}C_{60}$  и  $Xe_{0,4}C_{60}$ . Полученные образцы массой 0,4 г облучались потоком нейтронов плотностью  $5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  в реакторе в течение 4 ч. После этого кристаллические образцы фуллеренов, а также их растворы подвергались гамма-спектроскопическому исследованию. Как показали результаты рентгенодифракционных исследований, нейтронное облучение кристаллов фуллеренов не привело к сколько-нибудь заметному изменению их кристаллической решетки. Образование эндоэдральных фуллеренов в результате нейтронного облучения и последующего  $\gamma$ -излучения атомов подтверждается уровнем активности раствора фуллеренов, полученного после облучения кристалла нейтронами. Количество эндоэдралов составляет 1–2 % активированных атомов инертного газа.

Ядерные методы используются не только для получения быстрых атомных частиц, способных проникать в клетку полового фуллера, но также для изменения сорта атома, уже инкапсулированного внутрь такой клетки. Это позволяет синтезировать эндоэдральные фуллерены, которые трудно получить обычными методами. Кроме того, эндоэдральные фуллерены, содержащие атомы с радиоактивными нестабильными ядрами, легко регистрируются с помощью соответствующих детекторов, что облегчает исследование поведения таких систем. Впервые подобное преобразование было осуществлено в работе [61], где кристалл  $Gd@C_{82}$ , полученный традиционным электродуговым способом, подвергся облучению тепловыми нейтронами. В результате облучения, стимулирующего  $\beta$ -распад ядер, происходили превращения ядра гадолиния по схеме  $^{161}Gd \rightarrow ^{161}Tb \rightarrow ^{161}Dy$ . При этом установлено, что ядерное превращение не нарушает стабильность эндоэдрального соединения.

Описанный подход нашел дальнейшее развитие в недавней работе [62], посвященной сравнительному исследованию стабильности эндоэдральных фуллеренов с инкапсулированными атомами металлов различного сорта. В качестве исходных использовались чистые образцы эндоэдральных фуллеренов  $Sm@C_{82}$  и  $Yb@C_{82}$ , полученные стандартным электродуговым методом с последующей хроматографической очисткой. Образцы подвергались облучению потоком тепловых нейтронов плотностью  $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . В результате нейтронной активации ядер  $Sm$ , инкапсулированных в клетку, происходила цепочка ядерных распадов  $^{155}Sm \rightarrow ^{155}Eu \rightarrow Gd^{155}$ . После облучения вновь производились хроматографическое разделение и очистка. При этом обнаружено, что превращение металлов практически не нарушает стабильность эндоэдральных фуллеренов. Аналогичным образом микрокристаллы  $Yb@C_{82}$  облучались потоком нейтронов плотностью  $2,8 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , что приводило к реакциям распада  $^{177}Yb \rightarrow ^{177}Lu \rightarrow ^{177}Hf$ . Однако в этом случае превращение  $^{177}Yb \rightarrow ^{177}Lu$  нарушало стабильность фуллереновой структуры и эндоэдральное соединение  $Lu@C_{82}$  практически не наблюдалось. Такое различие в стабильности эндоэдралов, образующихся в результате ядерных превращений, находит свое объяснение с

учетом изменения окислительного состояния образующегося атома (окислительное состояние  $Yb \rightarrow +2$ , а  $Lu \rightarrow +3$ ). Тем самым перестройка электронной структуры эндоэдрального фуллера вследствие изменения окислительного состояния нарушает ее стабильность.

Следует упомянуть еще одну публикацию [63], посвященную исследованию динамического поведения атомов церия в клетке эндоэдрального соединения  $^{140}Ce@C_{82}$ . Это соединение получали, облучая в течение 10 ч образец  $^{139}La@C_{82}$  массой 3 мг потоком нейтронов плотностью  $10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Нейтронная активация ядер лантана вызывает образование нестабильного ядра  $^{140}La$ ,  $\beta^-$ -распад которого сопровождается образованием ядер  $^{140}Ce$ . Полученные таким способом образцы  $^{140}Ce@C_{82}$  еще раз очищались в хроматографической колонке от примесей, образовавшихся в ходе облучения, и приготавливались для дальнейших исследований в виде порошка и раствора в о-дихлорбензоле.

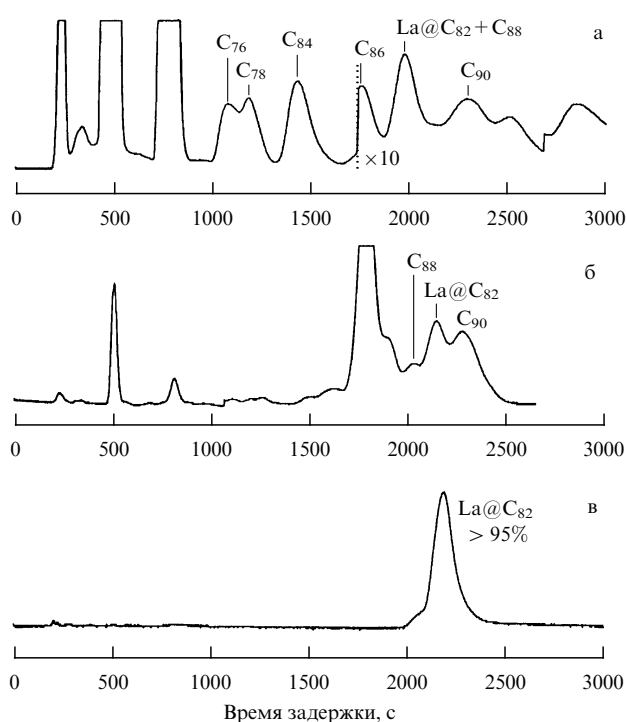
## 2.6. Выделение и очистка эндоэдральных фуллеренов

Наиболее распространенный способ выделения фуллеренов из фуллереносодержащей сажи [5, 12] основан на том обстоятельстве, что фуллерены представляют собой, по существу, единственную модификацию углерода, растворимую в большинстве органических растворителей, таких как толуол, бензол, ксилол и др. (Поведение фуллеренов в растворах детально обсуждается в обзоре [10], где имеется также обширный справочный материал по этому вопросу.) Сажу промывает одним из таких растворителей, в результате чего фуллерены экстрагируются из сажи в раствор. Поскольку процесс растворения очень медленный, целесообразно организовать непрерывный проток растворителя через сажу. Полученный раствор непрерывно испаряется, и сконденсированный пар растворителя вновь пропускается через сажу. В результате испарения растворителя концентрация раствора возрастает до значения, соответствующего насыщению, после чего происходит выпадение осадка в виде поликристаллического порошка, содержащего смесь фуллеренов различного сорта. Установка, работающая по описанному принципу, называется SOXHLET и широко используется для выделения (экстракции) фуллеренов из сажи.

Полученная в результате экстракции смесь фуллеренов различного сорта разделяется на чистые фракции методами, основанными на идеях жидкостной хроматографии. Согласно этим методам раствор, содержащий смесь фуллеренов, пропускается через сорбент, представляющий собой пористый материал с разной сорбционной способностью по отношению к молекулам фуллеренов различного сорта. Молекулы фуллеренов, содержащиеся в растворе, сорбируются развитой поверхностью сорбента. Последующая обработка сорбента чистым растворителем приводит к экстракции молекул фуллера из сорбента в раствор, причем в силу различия сорбционной способности сорбента по отношению к молекулам разного сорта характерное время экстракции различных молекул из сорбента является специфической характеристикой молекулы. Использование достаточно протяженных колонок, заполненных сорбентом, позволяет отделять друг от друга не только молекулы фуллеренов разного сорта, но и (в отдельных случаях) молекулы, отличающиеся изомерной структурой. При необходимости дальнейшей очистки выделенных фрак-

ций хроматографическая процедура может быть повторена многократно, причем наибольший эффект достигается при использовании на разных стадиях различных типов сорбентов.

Описанные принципы экстракции, выделения и очистки фуллеренов широко использовались уже на ранних этапах исследований в области фуллеренов [5, 12, 64, 65]. Эти принципы, разработанные для выделения полых фуллеренов, нашли применение также при решении значительно более сложной проблемы выделения и очистки эндоэдральных фуллеренов. Основная трудность, возникающая на пути решения этой проблемы, связана с чрезвычайно низким содержанием эндоэдральных фуллеренов в фуллеренсодержащей саже и в извлекаемом из нее растворимом экстракте. Кроме того, для преодоления этой трудности требуется многократное повторение хроматографической процедуры, а также подходящее сочетание различных типов сорбентов и растворителей на каждой стадии. На рисунке 6 показаны типичные хроматограммы, которые наблюдаются при последовательном выделении эндоэдрального соединения  $\text{La}@C_{82}$  [66]. Как видно, последовательное использование на различных стадиях очистки колонок, отличающихся сортом сорбента, позволяет освободить раствор от фракций, для которых время задержки близко к соответствующему значению для целевого продукта  $\text{La}@C_{82}$ .



**Рис. 6.** Хроматограммы, иллюстрирующие последовательное хроматографическое выделение и очистку эндоэдрального соединения  $\text{La}@C_{82}$  [66]: (а) хроматограмма экстракта сажи, полученной при использовании графитового анода с добавлением  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; в качестве растворителя использовался толуол, в качестве разделительной колонки — Cosmosil; (б) повторная хроматограмма обогащенного относительно  $\text{La}@C_{82}$  раствора, полученная при использовании толуола в качестве растворителя и Buckyclutcher в качестве разделительной колонки; (в) хроматограмма раствора, обогащенного относительно  $\text{La}@C_{82}$  на предыдущей стадии; получена при использовании толуола в качестве растворителя и Buckyclutcher в качестве разделительной колонки.

Поскольку большинство эндоэдральных металлофуллеренов имеет достаточно большой дипольный момент, они неплохо растворяются в полярных растворителях. В связи с этим экстракцию эндоэдралов удобно проводить в две стадии: сначала использовать неполярный растворитель (например, толуол), с тем чтобы удалить основную массу  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , после чего продолжать экстракцию со смесью  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CS}_2$  (в соотношении 16/84), содержащей полярный растворитель. Полученный таким образом экстракт содержит 0,1–0,5 % эндоэдралов. В таблице 1 представлено несколько различных схем разделения металлофуллеренов, использованных разными авторами. Применяя адекватные комбинации растворителей, колонок и элюэнтов на первой и второй стадиях процесса, авторы цитированных работ смогли получить образцы эндоэдральных металлофуллеренов чистотой выше 95 % в количестве до 0,1 мг в день. В результате дальнейшего развития описанных методов выделения и очистки эндоэдральных фуллеренов их производительность возросла в несколько раз, а чистота полученных образцов приблизилась к 99 %. Однако процедура выделения эндоэдральных фуллеренов в чистом виде в макроскопическом количестве остается весьма трудоемкой. Так, в работе [26] указывается, что для получения 10 мг  $\text{M}@C_{82}$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Gd}$ ) необходимо выполнить 40–50 хроматографических загрузок в течение 25–35 ч, при этом требуется 30–40 л толуола.

Расширение круга растворителей, используемых для экстракции эндоэдральных соединений из фуллеренсодержащей сажи, приводит к увеличению списка синтезируемых соединений. Так, применение для этой цели анилина и пиридина [75, 76] позволило выделить целую группу эндоэдральных соединений, куда вошли  $\text{Ca}@C_{60}$ ,  $\text{Sr}@C_{60}$ ,  $\text{Y}@C_{60}$ ,  $\text{Ba}@C_{60}$ ,  $\text{La}@C_{60}$ ,  $\text{Ce}@C_{60}$ ,  $\text{Pr}@C_{60}$ ,  $\text{Nd}@C_{60}$  и  $\text{Gd}@C_{60}$ , при относительно низких температурах. При этом даже не понадобилось обеспечение анаэробных условий. В цитированных работах использовался графитовый анод, в который вводился порошок оксида металла ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  и т.д.) при концентрации 0,3 либо 0,8 мол. %. Дуга горела при токах 100–180 А, напряжении 25 В и давлении He 100–200 Торр. Растворитель (анилин или пиридин) прокачивался через сажу в течение 3–5 ч при  $T = 273–278$  К. Полученный экстракт исследовался в масс-спектрометре с лазерной десорбцией. Масс-спектр экстракта, полученного из сажи с помощью анилина, содержал пики указанных выше эндоэдральных соединений, причем интенсивность пиков, как правило, была соизмерима с интенсивностью пиков полых фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Еще сложнее в техническом отношении процедура разделения различных изомеров, относящихся к одному и тому же эндоэдральному соединению фуллерена. Такие молекулы обладают одинаковой массой, но различной пространственной структурой, поэтому соответствующие времена задержки при их хроматографическом разделении различаются незначительно. Кроме того, пики отдельных изомеров эндоэдральных соединений могут оказаться в тесном соседстве с соответствующими пиками полых фуллеренов, что также затрудняет выделение изомеров в чистом виде. Однако при использовании многоступенчатой хроматографической процедуры эта задача может быть успешно решена.

Одна из первых работ по выделению определенного структурного изомера эндоэдральной молекулы в

Таблица 1. Различные схемы разделения и очистки эндоэдральных металлофуллеренов

Эндоэдральное соединение	Описание колонки и элюэнта (указаны сорбент/растворитель)	Метод экстракции; растворитель	Литература
Sc <sub>2</sub> @C <sub>74</sub> , Sc <sub>2</sub> @C <sub>82</sub> , Sc <sub>2</sub> @C <sub>84</sub>	Две ступени: а) полистирол/толуол, б) Buckyclutcher (Trident-Tri-DNP); толуол/гексан (отношение 50:50)	SOXHLET; CS <sub>2</sub>	[67]
La@C <sub>82</sub>	Две ступени: а) Cosmosil (2-(1-pyrenil)-ethylsilylated silica); толуол, б) итерация ступени (а)	SOXHLET; 1,2,4-трихлорбензол	[68]
La@C <sub>82</sub>	Две стадии: а) полистирол/CS <sub>2</sub> , б) Buckyclutcher; толуол	SOXHLET; CS <sub>2</sub>	[69]
Sc <sub>3</sub> @C <sub>82</sub>	Многоступенчатая процедура: полистирол/толуол; декалин	SOXHLET; CS <sub>2</sub>	[70]
Pr@C <sub>82</sub>	Две стадии: а) Cosmosil; толуол, б) Buckyclutcher; толуол	SOXHLET; CS <sub>2</sub> или CS <sub>2</sub> : метанол	[66, 71]
La@C <sub>82</sub>	Одна стадия: (p-карбоксилфенил)трифенил-порфирин (CPTPP)/сикагел; толуол:CS <sub>2</sub> (3:1)	Толуол; пиридин	[72–74]

чистом виде была выполнена еще в 1993 г. [69]. Она посвящена изоляции основного изомера La@C<sub>82</sub> методом двухступенчатой жидкостной хроматографии. Второй, не основной изомер этого соединения был выделен [77] в результате многократного применения одноступенчатой хроматографической процедуры, причем в силу высокой чувствительности данного изомера к присутствию атмосферного воздуха после каждой хроматографической промывки производилась дегазация раствора.

Усилия исследователей по выделению изомеров эндоэдральных молекул стали более целенаправленными после публикации атласа фуллеренов [78], в котором введена систематическая классификация изомеров фуллеренов. В основу этой классификации положены свойства симметрии молекул фуллеренов, определяющие их поведение в условиях спектроскопических, ЯМР-или ЭПР-исследований. Однако наряду с классификацией, основанной на использовании свойств симметрии молекул, широко применяется так называемая хроматографическая классификация [79], в основу которой положена последовательность появления пиков соответствующего изомера на хроматограмме. Согласно этой классификации различным изомерам присваиваются номера I, II, III, ... в соответствии с последовательностью появления пиков на хроматограмме.

Остановимся подробнее на недавно опубликованных работах [80, 81], в которых были впервые выделены и очищены все структурные изомеры (I–IV) эндоэдральной молекулы Ca@C<sub>82</sub>. Авторы этих работ получали фуллереносодержащую сажу в анаэробных условиях в дуге с графитовыми электродами с добавкой металла на уровне 0,3 ат. % при токе 350–400 А и давлении He 50 Торр. Экстракция фуллеренов из сажи проводилась с помощью CS<sub>2</sub>. Эндоэдральные молекулы разделяли и очищали до 99,9 % методом двухступенчатой хроматографии с использованием колонок Cosmosil Buckyuprep и Regis Buckyclutcher. При этом для повышения разделяющей способности метода процедура двухступенчатого разделения повторялась от 2 до 9 раз. В масс-спектрах

экстракта присутствовали все эндоэдральные молекулы, содержащие атомы кальция, от Ca@C<sub>72</sub> до Ca@C<sub>84</sub>, причем преобладали молекулы Ca@C<sub>72</sub>, Ca@C<sub>82</sub> и Ca@C<sub>84</sub>. Эта особенность сильно отличает эндоэдральные металлофуллерены с инкапсулированным атомом Ca от содержащих лантаноиды и металлы IIIA группы, для которых типично преобладание M@C<sub>82</sub>. При разделении эндоэдральных соединений Ca@C<sub>82</sub> и Ca@C<sub>84</sub> методом двухступенчатой хроматографии обнаружены различные изомеры, которые в соответствии с хроматографической классификацией имеют обозначения I, II, III и т.д., в порядке возрастания времени задержки. В случае Ca@C<sub>82</sub> было обнаружено четыре изомера, а в случае Ca@C<sub>84</sub> — два. При этом все изомеры Ca@C<sub>82</sub> были обнаружены в хвосте фракции C<sub>84</sub>, а изомеры Ca@C<sub>84</sub> — в хвосте фракции C<sub>86</sub>. Многократно используя процедуру двухступенчатого HPLC разделения, можно довести чистоту каждого изомера до 99 %.

Описанный подход к решению проблемы получения, выделения и очистки изомерных модификаций эндоэдральных металлосодержащих молекул фуллеренов нашел дальнейшее развитие в работе [82], в которой выделены в чистом виде в макроскопическом количестве и исследованы методами оптической и ЯМР-спектроскопии эндоэдральные соединения Ca@C<sub>80</sub>, Sr@C<sub>80</sub>, Ba@C<sub>80</sub>, Ca@C<sub>82</sub>, Sr@C<sub>82</sub>, Ba@C<sub>82</sub>, Ca@C<sub>84</sub>, Sr@C<sub>84</sub>, Ba@C<sub>84</sub>. Фуллереносодержащую сажу получали стандартным способом, используя графитовые электроды с добавкой металла в виде карбида в количестве 0,3 ат.%. Дуговой разряд осуществлялся в полностью анаэробных условиях при постоянном токе 250 А, напряжении 28 В и давлении He 40–70 Торр, прокачиваемого со скоростью 12 л мин<sup>-1</sup>. Растворимая фракция экстрагировалась из сажи с помощью CS<sub>2</sub> и ультразвука. Фуллерены разделялись с помощью трехступенчатой хроматографической процедуры. При этом на первой стадии использовалась разделительная колонка Cosmosil 5PPE, в то время как на последующих стадиях — колонка Buckyclutcher. Как следует из анализа хроматограмм, в результате исполь-

зования такой процедуры удалось выделить четыре изомера  $\text{Ca}@C_{82}$ . При этом максимальным содержанием в экстракте характеризуется изомер III, содержание изомеров I и IV примерно вдвое ниже, а изомера II вдвое ниже последних. Для фуллера  $\text{Ca}@C_{84}$  обнаружено и выделено два изомера, которые располагаются на хроматограмме на медленном плече  $C_{86}$ . Амплитуда изомера I примерно в 2 раза больше, чем изомера II, и близка к амплитуде изомера III  $\text{Ca}@C_{82}$ . Наряду с указанными выше эндоэдральными фуллеренами, вблизи пика  $C_{86}$  экстрагируется также фуллерен  $\text{Ca}@C_{80}$ . Это вещество легко отделяется от  $C_{86}$  и  $C_{84}$  с помощью колонки Vuckyclutcher. Для эндоэдральных фуллеренов  $\text{Sr}@C_{82}$ ,  $\text{Ba}@C_{82}$  обнаружен только один изомер.

Как показывает сравнение хроматограмм, полученных для различных эндоэдральных фуллеренов  $\text{Ca}@C_{84}$ ,  $\text{Sr}@C_{84}$ ,  $\text{Ba}@C_{84}$ , с увеличением атомного номера инкапсулированного металла наблюдается рост времени задержки. При этом, однако, снижается выход металлофуллера (до 70 % для Sr и до 20 % для Ba) по сравнению с выходом изомера I  $\text{Ca}@C_{84}$ . Авторы объясняют это ростом ионного радиуса по мере увеличения атомной массы (0,099, 0,110 и 0,134 нм в ряду кальций, стронций, барий).

Наиболее трудной для реализации оказалась процедура хроматографического обогащения эндоэдральных фуллеренов, содержащих атомы инертного газа. Это связано с химической инертностью таких атомов, в силу которой эндоэдральные молекулы по своей сорбционной способности весьма незначительно отличаются от полых фуллеренов. А поскольку при использовании газового метода получения эндоэдральных фуллеренов подобного типа их доля в массе полых фуллеренов не превышает долей процента, указанная трудность препятствует получению таких молекул в макроскопическом количестве в чистом виде. В этой связи остановимся подробнее на работе [33], где описана процедура хроматографического обогащения эндоэдральных фуллеренов  $\text{Kr}@C_{60}$  в растворе  $\text{CS}_2$  с использованием алюминиевого сорбента. Исходное содержание эндоэдральных молекул в образце фуллера  $C_{60}$  составляло около 0,1 %. В результате разделения получено три фракции (медленная, средняя и быстрая), отличающиеся содержанием эндоэдралов. Анализ содержания эндоэдралов производился путем прогрева образца при 1000 °C в течение 2 ч и последующего измерения количества извлеченного криптона с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Коэффициент обогащения, определяемый как отношение содержания эндоэдральных молекул в медленной и быстрой фракциях, находился в пределах от 12 до 38 % в зависимости от типа растворителя и сорбента. Очевидно, при столь низком значении коэффициента обогащения получение чистых образцов оказывается весьма сложным в техническом отношении.

Существенного продвижения на пути решения этой проблемы удалось достичь авторам работы [35], где продемонстрировано эффективное хроматографическое обогащение  $\text{Ar}@C_{60}$ . Эндоэдралы получали, выдерживая фуллерен при температуре до 1000 K и давлении аргона свыше 1000 атм в течение нескольких часов. В результате концентрация  $\text{Ar}@C_{60}$  в образце фуллера  $C_{60}$  достигала 0,1 %. Для обогащения материала относительно  $\text{Ar}@C_{60}$  0,5 мл раствора экстракта в толуоле при концентрации 2 г мл<sup>-1</sup>

пропускали через хроматограф с колонкой Cosmosyl. Состав полученного образца исследовали с помощью масс-спектрометра с лазерной десорбцией, а структуру эндоэдральных молекул — методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). В результате обогащения концентрация  $\text{Ar}@C_{60}$  в образце достигла 40 %, а коэффициент обогащения в хроматографе составил около 400.

### 3. Структура эндоэдральных фуллеренов

Как показывают результаты многочисленных экспериментальных исследований, структуры эндоэдральных фуллеренов отличаются большим разнообразием. Обсуждая структуру эндоэдрального соединения, можно выделить два основных вопроса, относящихся к этой проблеме. Первый касается структурных особенностей фуллереновой клетки, заключающейся в себе один или несколько атомов какого-либо элемента. Второй вопрос связан с особенностями положения атомов внутри фуллереновой оболочки. В настоящее время накоплено достаточно много информации по каждому из двух перечисленных вопросов.

#### 3.1. Магнитный резонанс

Основным источником такой информации являются измерения, выполненные методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Метод ЭПР основан на резонансном поглощении электромагнитного излучения парамагнитными частицами, находящимися в магнитном поле. Поглощение энергии сопровождается переходами между магнитными подуровнями системы, расщепленными в магнитном поле. Измерения спектра ЭПР проводят либо при постоянном внешнем магнитном поле, изменяя частоту электромагнитного поля (обычно в сантиметровом или миллиметровом диапазоне), либо при фиксированной частоте переменного сигнала, варьируя постоянное магнитное поле. В качестве парамагнитных частиц обычно выступают атомы или молекулы, содержащие неспаренные электроны.

Следовательно, спектр ЭПР эндоэдрального соединения несет информацию о химическом состоянии (валентности) атома или радикала, инкапсулированного в молекулу фуллера, о числе таких атомов, а также о структуре и степени симметрии фуллереновой оболочки. Так, число резонансов в спектре ЭПР указывает на величину полного спина неспаренных электронов. Частота резонансного поглощения определяется магнитным полем в области локализации инкапсулированных атомов, при этом источником магнитного поля может служить не только внешнее устройство, но и магнитный момент ядра данного атома или его соседей. Ширина резонансной линии ЭПР характеризует время релаксации заселенности магнитного подуровня под действием частиц, окружающих данный атом.

Метод ЯМР имеет ту же физическую природу, что и метод ЭПР, только в этом случае в качестве парамагнитных частиц выступают ядра атомов с отличным от нуля спином  $I$ . ЯМР проявляется при одновременном воздействии на ядра двух взаимно перпендикулярных магнитных полей: сильного постоянного  $H_0$  и слабого радиочастотного  $H_1$ . В соответствии с правилами квантования моментов энергия взаимодействия постоянного магнит-

ного поля с магнитным моментом ядра испытывает расщепление и в зависимости от взаимной ориентации этих векторов может принимать одно из  $2I + 1$  целочисленных значений. Под действием определенным образом ориентированного магнитного поля  $H_1$ , меняющегося с частотой, соответствующей разности энергий этих расщепленных подуровней, между ними происходят переходы, сопровождающиеся резонансным поглощением электромагнитной энергии.

Частота ЯМР, обычно составляющая  $10^6 - 10^7$  Гц, пропорциональна магнитному полю  $H_0$  в области локализации исследуемых ядер, которое складывается из внешнего магнитного поля и магнитных полей, создаваемых окружающими атомными частицами. Тем самым спектр ЯМР содержит информацию обо всех источниках магнитного поля в данной области и, в частности, о химической структуре соединения или кристаллической структуре твердого материала. Число резонансов в спектре ЯМР данного химического соединения соответствует числу различных химических состояний, в которых находятся атомы определенного сорта, входящие в состав этого соединения. Ширина резонансов определяется временами релаксации равновесного распределения ядер по магнитным подуровням, что, в свою очередь, зависит от пространственного распределения магнитных полей в данной области.

Так, например, спектр ЯМР молекулы фуллерена  $C_{60}$  определяется тем, что в состав этой молекулы наряду с атомами изотопа  $^{12}C$ , ядерный спин которых равен нулю, входит некоторое количество (в естественных условиях — около 1 %) атомов изотопа  $^{13}C$ , имеющих отличный от нуля ядерный спин  $I = 1/2$ . Химическое состояние всех атомов углерода в этой молекуле абсолютно идентично — каждый атом является вершиной одного пятиугольника и двух шестиугольников, регулярным образом покрывающих сферическую поверхность. Поэтому спектр ЯМР этого материала состоит только из одной линии [4], что является убедительным доказательством столь совершенной структуры фуллерена. Ширина резонанса ЯМР, измеренная в кристаллическом образце  $C_{60}$ ,

указывает на наличие или отсутствие разупорядоченного вращения молекул фуллерена в кристалле. Результаты аналогичных измерений, выполненных в растворе, служат источником информации об интенсивности взаимодействия молекул фуллерена с молекулами растворителя, которая определяет частоту вращения молекул фуллерена. Спектры ЯМР молекул высших фуллеренов, характеризующихся более низкой симметрией, имеют несколько линий, отвечающих нескольким различным химическим положениям атомов углерода в молекуле. Так, спектр ЯМР молекулы  $C_{70}$  имеет пять линий. Таким образом, спектроскопия ЯМР позволяет не только детектировать молекулы фуллеренов на количественном уровне, но и различать изомерные модификации одного и того же соединения.

Еще одним важным источником информации о структуре и других характеристиках эндоэдральных фуллеренов служат оптические спектры поглощения этих соединений. Сравнение спектров поглощения эндоэдральной и полый молекулы фуллерена с одинаковой структурой оболочки позволяет сделать заключение о характере взаимодействия инкапсулированного атома с поверхностью оболочки, а в некоторых случаях и о местоположении такого атома. В качестве удачного примера подобного анализа можно указать уже цитированную выше работу [82], в которой получены оптические и  $^{13}C$  ЯМР-спектры эндоэдральных металлофуллеренов, процедуры синтеза и выделения которых детально описаны выше.

### 3.2. Электронное состояние инкапсулированных атомов

Спектры оптического поглощения различных эндоэдральных металлофуллеренов, измеренные в видимом и ближнем ИК-диапазоне, представлены на рис. 7. Как видно, спектры, относящиеся к атомам разных металлов, заключенных в одну и ту же фуллереновую оболочку, имеют общие особенности. Так, оптические спектры поглощения  $M@C_{80}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ), приведенные на рис. 7в, характеризуются ростом при  $\lambda \leq 1400$  нм и имеют общие резко выраженные особенности в обла-

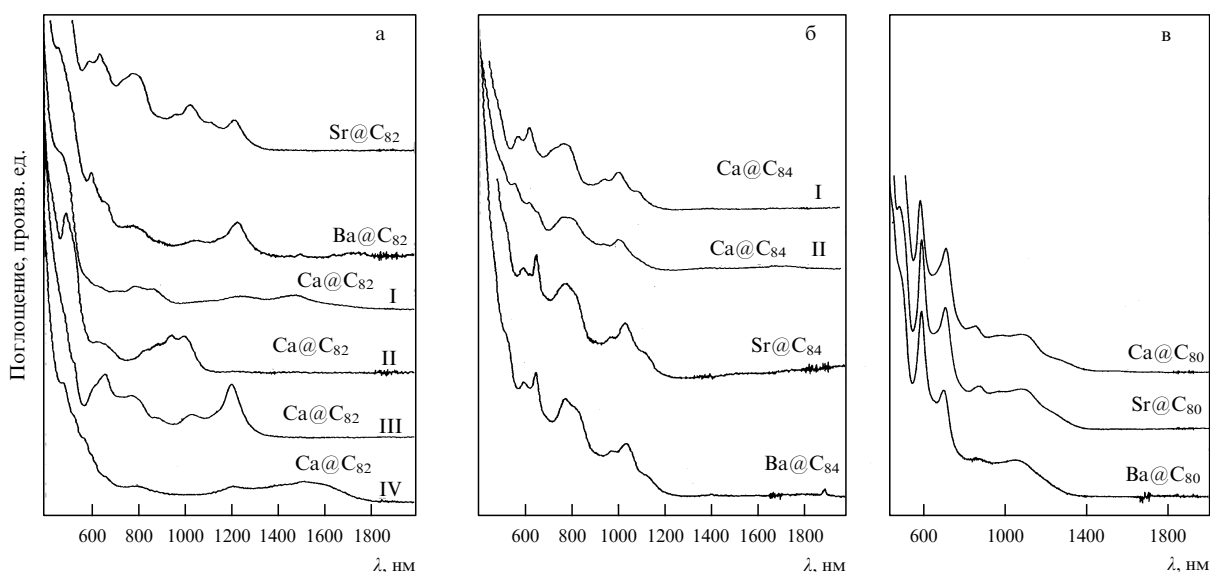


Рис. 7. Спектры поглощения (а–в) эндоэдральных металлофуллеренов в видимом и ближнем ИК-диапазоне [82].

стях 500, 600 и 700 нм. Эти спектры, однако, существенно отличаются от спектров полой молекулы  $C_{80}$ , полученных в работе [83]. Они отличаются также от спектров других эндоэдральных металлофуллеренов на основе  $C_{80}$ . В частности, в отличие от приведенных здесь, в спектрах  $Ce_2@C_{80}$  и  $La_2@C_{80}$  наблюдается рост поглощения при  $\lambda \leq 600$  нм, других особенностей они практически не имеют [84]. С другой стороны, измеренные спектры электронного поглощения трех изомеров  $Ca@C_{82}$  оказались почти полностью аналогичными спектрам трех изомеров  $TmC_{82}$ , измеренным в [85]. Следовательно, основные отличительные особенности оптических спектров эндоэдральных молекул определяются не столько структурой фуллереновой оболочки, сколько валентностью инкапсулированных атомов.

Сформулированный выше вывод имеет общий характер и связан с тем обстоятельством, что валентные электроны, которые принадлежат атомам металла, инкапсулированным в клетку фуллерена, не локализируются на атомных орбитах, а располагаются на внешней стороне поверхности фуллерена. Также и отличие в спектрах оптического поглощения эндоэдральных молекул  $La@C_{82}$  и  $Y@C_{82}$  от аналогичных соединений с инкапсулированными атомами металлов второй группы [86] обусловлено различием валентностей атомов металлов и, соответственно, числа электронов, передаваемых от атома клетке. В обобщенном виде структура эндоэдральных металлофуллеренов может быть выражена формулой  $M_k^{m+}C_n^{m-}$ , где  $k$  — число инкапсулированных атомов металла,  $m = kv$ ,  $v$  — валентность атома металла. При этом следует иметь в виду, что фуллереновая оболочка имеет, возможно, не более шести электронных вакансий, что ограничивает полное число передаваемых электронов  $m$ . Тем не менее имеются экспериментальные доказательства существования таких комплексов с передачей заряда, как  $(La^{3+})_2@C_{80}^{6-}$ ,  $(La^{3+})_2@C_{72}^{6-}$  и  $(Sc^{2+})_2@C_{84}^{4-}$  [21, 87].

Указанная особенность электронной структуры эндоэдральных металлофуллеренов была установлена еще на ранней стадии исследования этих соединений. Так, в работе [19] на основании анализа спектров ЭПР эндоэдрального соединения  $Y@C_{82}$  показано, что атом иттрия в этом соединении трехкратно ионизован, поэтому электронная структура соединения выражается формулой  $Y^{3+}@C_{82}^{3-}$  (см. также работу [88], авторы которой опираются в своих заключениях на результаты, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии). К аналогичному выводу пришли авторы ранней работы [18], в которой на основании спектров ЭПР установлена электронная структура соединения  $La^{3+}@C_{82}^{3-}$ .

Следует отметить, что описанные выше представления о передаче валентных электронов от инкапсулированного атома металла на внешнюю поверхность фуллереновой оболочки имеют приближенный, качественный характер и, вообще говоря, не вполне точно отражают реальную ситуацию. Это замечание относится ко всей совокупности явлений, касающихся природы химической связи, квантовая подоплека которой существенно усложняет простую модельную картину перехода валентного электрона от радикала-восстановителя к окислителю. В действительности, в соответствии с квантовым поведением химических систем, при образовании химической связи в зависимости от энергии связи электрона в атоме,

его орбитального момента и других факторов возможен неполный переход валентного электрона на орбиту радикала-окислителя.

Указанная особенность отмечается также и в случае эндоэдральных металлофуллеренов. Так, в работе [89] с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что атомы  $La$  в эндоэдральных фуллеренах  $La@C_{82}$  химически инертны и имеют формальную валентность  $+3$ , однако, как следует из измерений, передаваемый заряд оказывается несколько меньше, чем в случае  $LaBr_3$ . При этом установлено, что электроны, перешедшие с валентной оболочки атома металла на внешнюю поверхность клетки фуллерена, испытывают на ней практически полную дelokализацию. К аналогичному заключению пришли также авторы работ [90], которые, облучая молекулу  $La@C_{82}$  резонансными фотонами, соответствующими энергии перехода  $3d$ -электрона на незаполненную  $4f$ -орбиталь, наблюдали резонансное поглощение оптического излучения. Это явление демонстрирует, что валентные электроны лантана не полностью переходят на внешнюю поверхность эндоэдральной молекулы и, следовательно, имеется некоторая вероятность нахождения электронов на атомных орбиталях. Значит, электронная структура системы не может быть описана традиционным образом как чисто перезарядочный комплекс  $La^{3+}@C_{82}^{3-}$ . Подобный же вывод делается в работе [91], где электронная структура одного из изомеров молекулы  $Tm@C_{82}$  исследовалась методами фотоэлектронной и рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии. Измеренное значение химического сдвига состояния тулия  $4d$  указывает, что валентность его атома в этой молекуле меньше 3. Результат не изменился после выдержки образца на открытом воздухе, из чего следует, что соединение имеет эндоэдральную природу. Спектры рентгеновских фотоэлектронов, полученные при использовании синхротронного излучения от ондуляторного источника, указывают на электронную структуру эндоэдральной молекулы  $Tm^{2+}@C_{82}^{2-}$ .

Явление передачи электронного заряда от инкапсулированного атома на внешнюю поверхность фуллереновой оболочки характерно для металлсодержащих эндоэдральных фуллеренов. Подобной передачи не происходит в случае, когда инкапсулирован атом инертного газа или атом с высоким значением энергии ионизации. Так, выполненное в работе [46] методом ЭПР исследование эндоэдрального соединения  $N@C_{60}$  показало, что электронное состояние атома азота в этом соединении соответствует основной конфигурации  $4S_{3/2}$ . Это означает, что атом азота, потенциал ионизации которого составляет 14,5 эВ, находясь внутри фуллереновой оболочки, не претерпевает никаких существенных изменений. Аналогичная ситуация имеет место и в случае атома фосфора, инкапсулированного в оболочку  $C_{60}$  [92], а также, как следует из расчетов [93, 94], в случаях  $F@C_{60}$ ,  $O@C_{60}$  и  $N@C_{60}$ . (Потенциал ионизации атома фосфора равен 10,48 эВ, атома фтора 17 эВ, атома кислорода 13,6 эВ.)

Особенность электронной структуры эндоэдральных металлофуллеренов, связанная с передачей валентных электронов металла фуллереновой оболочке, фундаментальным образом отражается на свойствах этих соединений. Так, эндоэдральные фуллерены, содержащие атомы металлов второй группы, имеют диамагнитные свой-

ства, поскольку инкапсулированный двухзарядный ион металла содержит только полностью заполненные электронные оболочки, а спиновые моменты валентных электронов, находящихся на внешних орбиталях фуллереновой оболочки, полностью скомпенсированы. Это объясняет отсутствие какого-либо сигнала в спектре ЭПР. Так, в работе [95], где синтезировано и детально исследовано эндоэдральное соединение  $\text{Eu}@C_{74}$ , отмечается отсутствие спектров ЭПР этой молекулы, что указывает на зарядовое состояние инкапсулированного атома  $\text{Eu}^{2+}$ .

Циклические вольтаммограммы  $\text{Eu}@C_{74}$ , полученные в растворе 1,2-дихлорбензола, имеют шесть пиков, четыре из которых соответствуют области катодного потенциала, а два — анодного. Этот результат также подтверждает вывод о двухвалентном состоянии атома  $\text{Eu}$  в клетке фуллерена. Однако определенные данные об изомерной структуре таких молекул могут быть получены на основании измерения спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР, как это сделано в работе [79] для молекулы  $\text{Sc}_2@C_{84}$ , также являющейся диамагнетиком. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР высокого разрешения для  $\text{Ca}@C_{82}$  (изомер III) в растворе  $\text{CS}_2$  измерялся в течение 6 суток. Он состоит из 41 линии равной интенсивности, расположенных в диапазоне 0,013–0,015%. Анализ показывает, что это соответствует  $C_2$  симметрии данного изомера. Как следует из расчетов, имеется семь различных структурных изомеров  $C_{82}$ , из которых три имеют  $C_2$  симметрию. Используемая здесь одномерная спектроскопия ЯМР не позволяет различить эти три изомера, однако структура изомера, реализующегося с наибольшей вероятностью, приведена на рис. 8 [82]. В этой структуре, полученной методом компьютерного моделирования, атом  $\text{Ca}$  расположен на оси  $C_2$  и смещен в направлении от центра к стенке клетки.

Интересно отметить, что электронное состояние инкапсулированных атомов металла мало чувствительно к изомерной структуре фуллереновой оболочки. На это указывают, в частности, результаты измерений фотоэлектронных спектров изомеров  $C_{30}$ (8) и  $C_5$ (6) молекулы  $\text{Tm}@C_{82}$  [96]. Объектом исследования в данной работе служили полученные и очищенные стандартными методами пленки эндоэдрального металлофуллерена, которые помещались на сетку электронного микроскопа, вводимую в камеру спектрометра. Полученные таким образом пленки исследовались методами электронной и оптической спектроскопии. При этом в качестве источника излучения использовались линии  $K_\alpha$  алюминия (энергия 1486,6 эВ),  $\text{Ne}$  (16,8 эВ),  $\text{He}$  (21,2 эВ) и  $\text{He}^+$  (40,8 эВ) с разрешением 350 мэВ (для рентгеновской линии) и 150 мэВ (для оптических линий). Энергетическое и спектральное разрешение при измерениях методом EELS составляло 115 мэВ и 0,05 А для низкоэнергетической области и 160 мэВ и 0,1 А в случае возбуждения состояния  $C\ 1s$ . При измерениях края поглощения  $\text{Tm}\ 4d$  использовалось рентгеновское излучение электронного кольцевого накопителя. Энергия эмиттируемых электронов определялась с разрешением 70 мэВ. Как следует из данных эксперимента, фотоэмиссионные спектры  $\text{Tm}\ 4d$ , измеренные для двух различных изомеров  $C_{82}$ , практически неотличимы. Также идентичны спектры возбуждения  $4d$ -электрона, полученные для двух изомеров. Измеренное значение энергии связи  $4d$ -электрона в металлофуллерене составляет 172,7 эВ, что

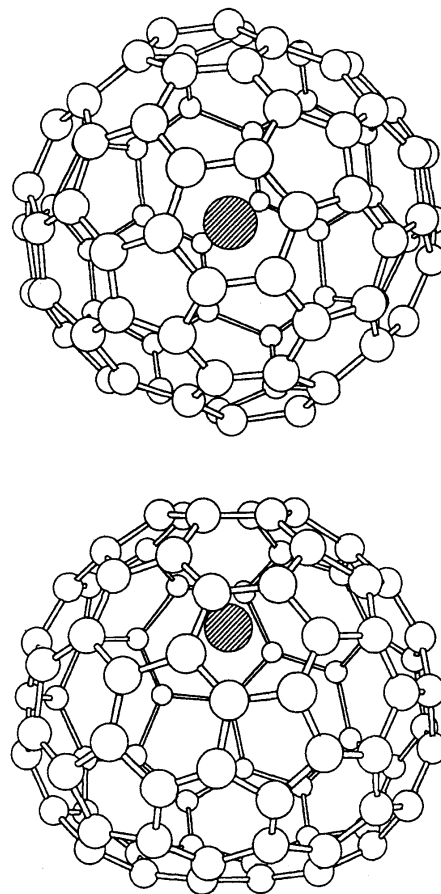


Рис. 8. Структура молекулы  $\text{Ca}@C_{82}$  (изомер III), полученная путем согласования ЯМР-спектров  $^{13}\text{C}$  с результатами последовательных квантовомеханических расчетов [82].

примерно на 2,5 эВ меньше, чем соответствующее значение в трехвалентном металлическом тулии. Это говорит о том, что валентность тулия в обоих изомерах металлофуллерена меньше трех. Дальнейший анализ привел авторов к заключению, что зарядовое состояние атома в обоих изомерах  $\text{Tm}^{2+}$ . Анализ электронных спектров показывает, что основное электронное состояние тулия в обоих изомерах металлофуллерена соответствует конфигурации  $4f^{13}$ . В то время как характеристики электронных состояний тулия в эндоэдральных металлофуллеренах не зависят от изомерной структуры молекулы, электронные состояния углерода (оптическая ширина запрещенной зоны, диэлектрическая постоянная) чувствительны к этому параметру.

Следует также отметить сделанный авторами работы [97] вывод о слабой чувствительности электронного состояния инкапсулированного атома металла к числу атомов, заключенных в оболочку фуллерена. Основанием для такого вывода послужило подобие рентгеновских фотоэлектронных спектров атома  $\text{Pr}$ , входящего в состав молекул  $\text{Pr}@C_{82}$  и  $\text{Pr}_2@C_{80}$ . Как следует из сравнения оптических спектров поглощения указанных соединений со спектрами других эндоэдральных молекул ( $\text{La}@C_{82}$ ,  $\text{Y}@C_{82}$ ,  $\text{Gd}@C_{82}$  и др.) [98], электронная структура инкапсулированного атома имеет вид  $\text{Pr}^{3+}$ . Этот же вывод относится к соединению  $\text{Nd}@C_{82}$ .

### 3.3. Положение атомов внутри фуллереновой оболочки

В большинстве эндоэдральных соединений газокинетический размер инкапсулированного атома значительно меньше внутреннего размера фуллереновой оболочки. Отсюда возникает вопрос о положении атома внутри фуллереновой клетки. Ответ на этот вопрос зависит от того, насколько велико взаимодействие инкапсулированного атома с атомами углерода, составляющими структуру фуллера. Рассмотренное выше явление передачи валентных электронов от инкапсулированного атома на внешнюю поверхность фуллереновой оболочки вызывает сильное электростатическое взаимодействие образующегося при этом положительного иона с отрицательно заряженной оболочкой. Это взаимодействие приводит к смещению равновесного положения инкапсулированного атома (или атомов) внутри оболочки относительно ее центра. Подобное смещение наблюдалось для всех исследованных эндоэдральных металлофуллеренов.

Так, в работе [99], в которой исследование эндоэдральных соединений  $Y@C_{82}$  и  $Y_2@C_{82}$  методом ЭПР выполнено при  $T = 10$  К и комнатной температуре, установлено, что расстояние от точки расположения атомов иттрия до стенок в этих соединениях составляет 0,24 и 0,29 нм соответственно. Это значительно меньше, чем среднее расстояние от стенок до геометрического центра молекулы  $C_{82}$ , равное 0,41 нм. На несимметричное положение инкапсулированного атома в эндоэдральной молекуле  $La@C_{82}$  указывают также результаты обработки двумерных спектров ЭПР этой молекулы, растворенной в толуоле, в диапазоне температур от 178 К до комнатной [100].

Смещение равновесного положения инкапсулированного атома относительно геометрического центра фуллереновой оболочки определяет наличие у таких молекул довольно значительного постоянного дипольного момента. Так, согласно оценке, выполненной авторами работы [101], дипольный момент молекулы  $Y@C_{82}$  составляет 2,5 Д. Значение дипольного момента молекулы  $La@C_{82}$  оценивается как 3–4 Д [89, 102], а для молекулы  $Nd@C_{82}$  — как 4 Д [103]. Наличие у эндоэдральных металлофуллеренов постоянного дипольного момента придает материалам на основе этих соединений особые свойства, связанные с возможной ориентацией молекул в кристалле и возникновением постоянной поляризуемости. Такие кристаллы должны обладать сегнетоэлектрическими свойствами и могут найти интересные применения в электронных устройствах.

Сильное взаимодействие инкапсулированных атомов металла с фуллереновой оболочкой отражается также на структуре эндоэдральных молекул, содержащих более одного атома. Это подтверждается, в частности, результатами измерения инфракрасных спектров поглощения изомеров  $Sc_2@C_{84}$  № 23 и № 10, имеющих различную симметрию ( $D_{2d}$  и  $D_2$  соответственно) [104]. Измерения выполнены в спектральном диапазоне 80–4000  $cm^{-1}$  и в интервале температур 80–300 К. Как следует из результатов обработки измеренных спектров, в молекуле  $Sc_2@C_{84}$  с симметрией  $D_{2d}$  два атома скандия расположены на оси симметрии второго порядка на расстоянии 0,403 нм друг от друга и 0,236 нм от поверхности оболочки. Указанное расстояние между атомами значительно превышает среднее расстояние между атомами скандия в кристаллической решетке, поэтому атомы

скандия, инкапсулированные в клетке фуллера, колеблются независимо, не образуя димера.

К аналогичному выводу пришли также авторы работы [105], в которой спектры ЯМР  $^{45}Sc$  измерялись на частотах 121,5 и 72,9 МГц в температурном диапазоне 238–308 К (в случае раствора  $Sc_2@C_{84}$  в  $CS_2$ ) и 293–433 К (для раствора в *o*-дихлорбензоле). Эксперименты проводились с изомерами I и III. Как показывают измерения, при  $T \leq 363$  К у изомера I наблюдаются два различных сигнала равной интенсивности, что указывает на различия в положениях двух инкапсулированных ионов скандия. Разница в химических сдвигах для этих сигналов составляет 0,005%. При  $T = 383$  К и выше сигналы сливаются, что указывает на неразличимость химических положений двух ионов. Переход из состояния с фиксированными положениями ионов в состояние с неразличимыми положениями является результатом движения ионов внутри клетки фуллера. Согласно измерениям, результаты которых представлены на рис. 9, температурная зависимость константы скорости этого перехода изменяется от  $1-100$   $s^{-1}$  при комнатной температуре до  $10^4$   $s^{-1}$  при 383 К, что позволяет оценить величину барьера, характеризующего этот переход, в 0,8 эВ (80 кДж моль $^{-1}$ ). Такая энергия меньше характерного значения энергии связи атомов нормальных переходных металлов с атомами углерода (160–350 кДж моль $^{-1}$ ), однако значительно превышает энергию водородной связи (42,3 кДж моль $^{-1}$ ). Вследствие кулоновского отталкивания ионы скандия располагаются в наиболее удаленных точках молекулы, а между ионами и отрицательно заряженной оболочкой фуллера имеет место кулоновское притяжение.

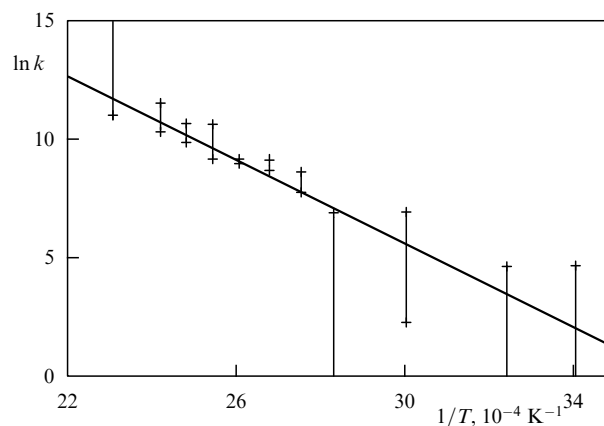


Рис. 9. Температурная зависимость константы скорости перехода  $k$  в молекуле  $Sc_2@C_{84}$  из состояния с фиксированными положениями атомов Sc в состояние с неразличимыми положениями этих атомов [105].

С ростом температуры движение инкапсулированных ионов активизируется, в результате чего их положения становятся неразличимыми при  $T > 383$  К. В отличие от изомера I, спектр ЯМР изомера III имеет только один сигнал во всем исследуемом диапазоне температур (238–433 К). Отсюда следует, что атомы Sc в этом соединении находятся в эквивалентных с точки зрения магнитного окружения состояниях. Данный вывод согласуется с результатами цитированной выше работы [80], где на основании анализа спектров ЯМР заключено, что метал-



лофуллерен  $Sc_2@C_{84}(III)$  имеет симметрию  $D_{2d}$  и что атомы скандия занимают в клетке эквивалентные положения. Структура молекулы, восстановленная на основании обработки спектров ЯМР, показана на рис. 10.

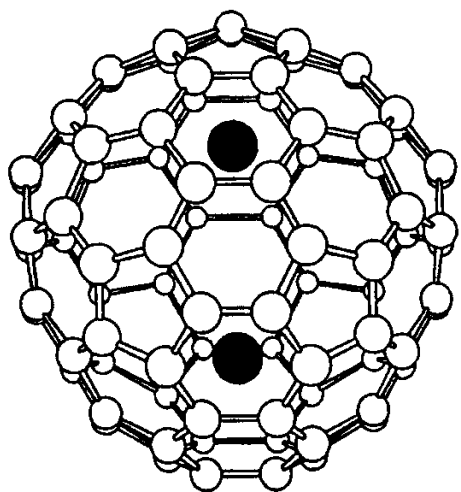


Рис. 10. Структура молекулы  $Sc_2@C_{82}$ , восстановленная на основании анализа спектров ЯМР этих молекул, растворенных в  $CS_2$  [80].

Атомы скандия в эндоэдральной молекуле  $Sc_3@C_{82}$  образуют равносторонний треугольник с одинаково ориентированными ядерными спинами [15]. Этот вывод подтверждается, в частности, характером спектра ЭПР данного соединения, который содержит 22 равноотстоящих линии, присущих системе из трех атомов  $^{45}Sc$  с ядерным спином  $7/2$ .

Перестройка электронной структуры эндоэдральных металлофуллеренов, связанная с переходом валентных электронов металла на внешнюю по отношению к оболочке область, отражается на таких электронных характеристиках молекулы фуллерена, как ее потенциал ионизации и сродство к электрону. Это можно проиллюстрировать результатами квантово-химических расчетов [106], представленными в табл. 2. Как видно, инкапсулирование атома металла в молекулу фуллерена, с одной стороны, приводит к снижению потенциала ионизации, с другой стороны, энергия сродства эндоэдралов заметно выше, чем пустых фуллеренов.

Таблица 2. Потенциал ионизации  $IP$ , сродство к электрону  $EA$  эндоэдральных и полых фуллеренов, рассчитанные для эндоэдральных молекул с различным зарядом на атоме металла [106]

Фуллерен	IP, эВ	EA, эВ	Заряд на атоме металла в		
			нейтральной молекуле	катионе	анионе
$Sc@C_{82}$	6,45	3,08	2,16	2,18	2,18
$Y@C_{82}$	6,22	3,20	2,59	2,61	2,60
$La@C_{82}$	6,19	3,22	2,92	2,97	2,90
$C_{60}$	7,78	2,57			
$C_{70}$	7,64	2,69			
$C_{82}$	6,96	3,37			

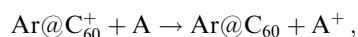
В последние годы семейство фуллеренов существенно расширилось в результате синтеза молекул *гетерофуллеренов* [107–109]. В молекулах этого типа один или несколько атомов углерода, составляющих клетку фул-

лерена, заменяется химическим путем атомами азота. Это приводит к существенному снижению симметрии молекулы фуллерена, что в свою очередь значительно изменяет ее физико-химические свойства. Такое изменение проявляется, в частности, в поведении эндоэдральных гетерофуллеренов, поскольку свойства образующейся при инкапсулировании атома металла в клетку молекулы гетерофуллерена чувствительным образом зависят от взаимного расположения внедренных атомов и атома (атомов) азота.

Поведение инкапсулированных атомов металла в клетке эндоэдральных гетерофуллеренов  $La@C_{81}N^+$  и  $La_2@C_{79}N^+$  исследовалось, в частности, в работе [110]. Эти молекулы были получены в результате распада соединений  $La@C_{80}(NCH_2Ph)$  и  $La@C_{82}(NCH_2Ph)$ , вызванного облучением быстрыми атомами. Дальнейшее облучение молекул эндоэдральных гетерофуллеренов быстрыми атомами сопровождается последовательным отделением двух фрагментов  $C_2$ . Это отличает молекулы эндоэдральных гетерофуллеренов от полых молекул гетерофуллеренов  $C_{59}N^+$ , распад которых в результате облучения быстрыми атомами сопровождается исключительно отделением фрагмента  $CN$ . Такое различие обусловлено значительным перераспределением связей в клетке гетерофуллерена в результате инкапсулирования атома  $La$  в клетку. Как следует из результатов модельных расчетов, выполненных с учетом полученных экспериментальных данных, равновесное расстояние между атомами  $La$  в молекуле  $La_2@C_{79}N$  (0,3585 нм) меньше соответствующих значений как в молекулярном ионе  $La_2@C_{79}N^+$  (0,3622 нм), так и в молекуле  $La_2@C_{80}$  (0,3655 нм). Это объясняется тем обстоятельством, что "лишний" электрон, возникающий в молекуле  $La_2@C_{79}N$  в результате присутствия атома азота, занимает орбиталь, определяющую связь  $La-La$  и несколько экранирующую кулоновское отталкивание заряженных ядер  $La$ . В оптимальной конфигурации  $La_2@C_{79}N$  атом азота занимает положение, удаленное от каждого атома лантана на расстояние 0,4518 нм.

С другой стороны, в молекулярном ионе  $La@C_{81}N^+$ , как и в молекуле  $La@C_{82}$ , три валентных электрона лантана переходят на внешние незаполненные оболочки фуллереновой клетки. По этой причине переход от  $La@C_{82}$  к  $La@C_{81}N$  или от  $La_2@C_{80}$  к  $La_2@C_{79}N$ , сопровождающийся появлением еще одного электрона на внешней оболочке фуллерена, не приводит к столь существенному изменению электронной структуры молекулы, как это имеет место в случае полых молекул  $C_{82}$  и  $C_{81}N$ , а также  $C_{80}$  и  $C_{79}N$  соответственно. По этой причине молекулы эндоэдральных гетерофуллеренов не проявляют столь заметной тенденции к димеризации, которая присуща полым молекулам гетерофуллеренов  $C_{59}N$  и  $C_{69}N$  и связана с высокой степенью локализации электронов в области нахождения атома азота [111–114].

В случае, когда в оболочку фуллерена инкапсулирован атом инертного газа, изменения потенциала ионизации молекулы практически не происходит. Это подтверждается, в частности, результатами, полученными для молекулы  $Ag@C_{60}$ , потенциал ионизации которой оценивался на основе исследования реакции перезарядки



где  $A$  — летучие молекулы. Обработка результатов измерений с использованием в качестве летучих молекул

1,4-диметоксибензола (потенциал ионизации 7,53 эВ) и 1-метилнафталина (7,8 эВ) показывает, что потенциал ионизации  $\text{Ag}@C_{60}$  находится в диапазоне 7,53–7,8 эВ и соответствует значению потенциала ионизации  $C_{60}$  (7,65 эВ). Такая ситуация сильно отличает молекулы с инкапсулированными атомами инертного газа от эндоэдральных металлофуллеренов, потенциал ионизации которых существенно ниже, чем для полых молекулы (так, в случае  $\text{Li}@C_{60}$  эта величина составляет  $6,3 \pm 0,3$  эВ).

Как уже отмечалось выше, в эндоэдральных молекулах, для которых значение потенциала ионизации инкапсулированного атома достаточно велико, передачи заряда от атома на поверхность фуллереновой оболочки не происходит и взаимодействие атома с поверхностью сравнительно невелико. В такой ситуации, которая реализуется в случае инкапсулирования атомов азота, фосфора или фтора [42–49, 92, 93], равновесное состояние соответствует центральному положению атома внутри фуллереновой оболочки. На это указывают, в частности, результаты исследования эндоэдрального соединения  $\text{N}@C_{60}$  методом ЭПР с помощью стандартного спектрометра непрерывного действия, работающего на X-полосе (около 9,4 ГГц). Полученные спектры ЭПР для  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$  отличаются чрезвычайно узкими линиями, что указывает на сферически симметричное положение атома азота внутри фуллерена. На рисунке 11 показано вычисленное в работах [43, 45] положение атома азота в данном соединении, а также приведена потенциальная кривая, которая соответствует этому положению. Восстановленное на основании указанной

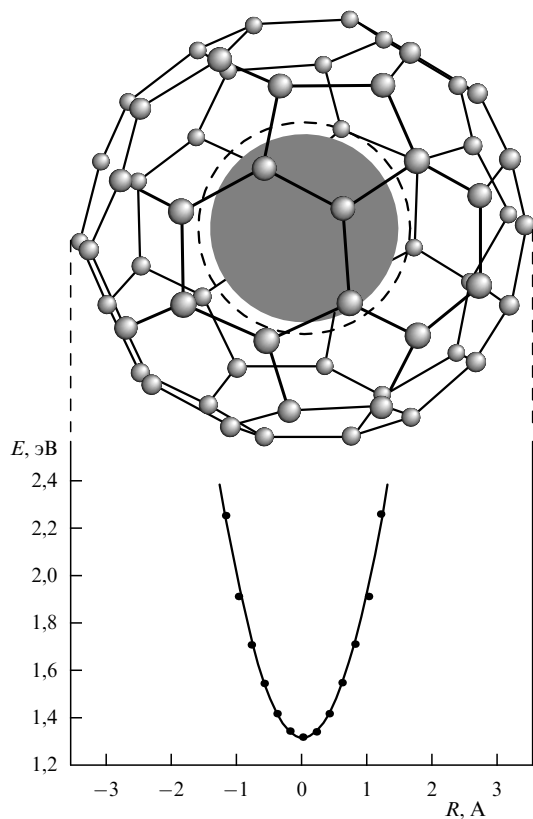


Рис. 11. Положение атома азота в эндоэдральной молекуле  $\text{N}@C_{60}$ , вычисленное в работах [43, 45] на основании обработки спектров ЭПР этого соединения.

кривой значение энергии колебательного кванта равно 18,9 мэВ и практически совпадает со значением  $18 \pm 1$  мэВ, полученным на основании результатов измерений температурной зависимости ширины линии ЭПР, которая представлена на рис. 12 [45]. Растущий характер зависимости отражает рост числа колебательно возбужденных эндоэдральных молекул и увеличение их вклада в сверхтонкое взаимодействие.

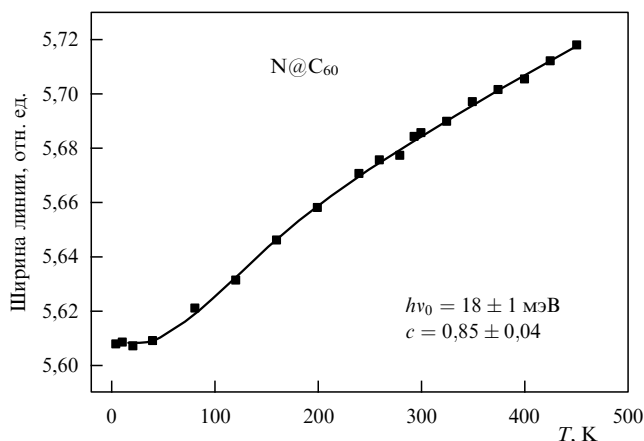


Рис. 12. Температурная зависимость ширины линии ЭПР эндоэдрального соединения  $\text{N}@C_{60}$ , на основании которой восстановлено значение кванта колебаний атома азота относительно центрального положения [45].

Атомы инертного газа, инкапсулированные в фуллереновую оболочку, также практически не испытывают взаимодействия с ней. Прямых экспериментальных данных, указывающих на положение таких атомов внутри оболочки, пока не получено. Однако, исходя из сферически симметричного пространственного распределения потенциала внутри молекулы фуллерена, можно утверждать, что в равновесном состоянии атом инертного газа занимает центральное положение внутри клетки фуллерена.

#### 3.4. Динамика инкапсулированных атомов внутри фуллереновой оболочки

Атом, заключенный в фуллереновую оболочку, является квантовомеханической системой, которая моделируется линейным гармоническим осциллятором. Источником информации о характере движения инкапсулированного атома внутри фуллереновой оболочки может служить ширина спектральной линии ЯМР, измеренная для этого атома. Примером такого рода могут служить результаты измерения температурной зависимости ширины линии резонанса  $^{45}\text{Sc}$ , инкапсулированного в молекулу  $\text{Sc}_2@C_{84}$ , полученные авторами работы [105]. Эти зависимости, измеренные для изомера III, растворенного в  $\text{CS}_2$  и о-дихлорбензоле, вязкости которых существенно (на четыре порядка) различаются, практически совпадают. Отсутствие зависимости ширины линии ЯМР  $\omega_c$  от вязкости раствора указывает на то, что источником уширения линии служит не вращение эндоэдральной молекулы в растворе, а движение атомов скандия внутри фуллереновой оболочки. Обработка этих зависимостей с помощью выражения  $\omega_c = \omega_0 \exp(-E_0/kT)$  ( $\omega_0$  — константа, а  $E_0$  — некоторая энергия активации), дает

для этого параметра значение  $E_0 = 0,088$  эВ для изомера III и  $E_0 \approx 0,1$  эВ для изомера I. Указанное значение энергии активации характеризует связь атома скандия с фуллереновой оболочкой.

Значительно свободнее движутся атомы скандия в молекуле  $\text{Sc}_3@\text{C}_{82}$ . Это следует, в частности, из результатов измерения спектров ЭПР данного соединения в растворе декалина в диапазоне температур 100–330 К [115]. Спектры содержат 22 эквидистантные линии равной ширины, соответствующие проекции полного ядерного спина  $-21/2, -19/2, \dots, 19/2, 21/2$ . Распределение интенсивностей линий соответствует статистике спинов для трех ядер Sc, каждое из которых имеет спин  $7/2$ . Ширина линии ЭПР составляет около 0,8 Гс, что примерно на порядок превышает результат более ранней работы [116]. Анализ экспериментальных данных указывает на природу уширения, связанную с внутренним движением атомов металла в клетке. Высота барьера, характеризующего это движение, составляет 28 мэВ, а характерное время реориентации при 200 К — около 5 нс.

Оригинальный метод исследования динамического поведения и химических свойств инкапсулированного атома церия в металлофуллерене  $\text{Ce}@\text{C}_{82}$  был реализован авторами работы [63]. Этот метод, называемый методом *возмущенных угловых корреляций с дифференцированием по времени* (ТДРАС — time-differential perturbed angular correlation), основан на измерении временной корреляции  $\gamma$ -квантов различной энергии, испускаемых короткоживущими ядрами инкапсулированных атомов. Время разрушения угловой корреляции соответствует времени изменения ориентации атома внутри фуллереновой оболочки. Процедура получения образцов  $^{140}\text{Ce}@\text{C}_{82}$  описана выше. Данный метод основан на том обстоятельстве, что ядра Ce, образующиеся в результате  $\beta$ -распада ядер La, находятся в возбужденном состоянии с энергией 2083 кэВ с ядерным спином, равным 4, положительной четностью и временем полураспада 3,45 нс и релаксируют в основное состояние путем последовательного излучения  $\gamma$ -квантов с энергией 389 и 487 кэВ. Корреляция в угловых распределениях этих квантов исследовалась в температурном диапазоне 10–300 К. В эксперименте с помощью сцинтилляционных счетчиков на основе  $\text{BaF}_2$  регистрировалось совпадение двух  $\gamma$ -квантов, испускаемых под углами  $90^\circ$  и  $180^\circ$ . Это позволило измерить значения энергии активации, необходимые для размораживания вращения эндоэдральных молекул в твердом ( $1,3 \pm 0,1$  кДж моль $^{-1}$ ) и растворенном ( $5,9 \pm 1,4$  кДж моль $^{-1}$ ) состояниях. Различие в значениях энергий указывает на возможность образования сольватов, разрушение которых требует энергии. При низких температурах, когда вращение фуллеренов заморожено, все равно наблюдается движение атомов Ce внутри молекул. Это движение авторы приписывают эффекту отдачи при испускании  $\gamma$ -кванта, в результате чего атом Ce движется внутри клетки фуллерена. Оцененное значение энергии активации для такого движения (2,3 эВ) хорошо совпадает с результатами расчета [14].

Дальнейшее развитие описанная методика получила в последующей работе авторов [117], где с использованием метода ТДРАС исследовалась межмолекулярная и внутримолекулярная динамика эндоэдральных молекул  $\text{CeLa}@\text{C}_{80}$  в кристаллическом состоянии. Такие молекулы образуются из молекул  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  в результате  $\beta$ -распада нестабильных ядер  $^{140}\text{La}$ , которые получают

в реакторе при захвате нейтрона ядром  $^{139}\text{La}$ . В результате  $\beta$ -распада образуется атом Ce. Полученный и очищенный стандартными методами образец  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  массой 1 мг запаивался в стеклянную трубку и в течение 24 ч облучался в реакторе нейтронами, плотность потока которых составляла  $10^{14}$  см $^{-2}$  с $^{-1}$ , что вызывало образование  $^{140}\text{La}^{139}\text{La}@\text{C}_{80}$ ,  $\beta$ -распад которого приводил в свою очередь к образованию  $^{140}\text{Ce}^{139}\text{La}@\text{C}_{80}$ . Затем облученный образец растворялся в  $\text{CS}_2$ , очищался от примесей с помощью фильтра и исследовался методом ТДРАС. Результаты измерений температурной зависимости корреляции углового распределения этих квантов в диапазоне температур 10–423 К дают информацию об энергии активации для характерного времени ориентационного упорядочения молекул фуллерена в кристалле. Эти данные указывают на наличие фазового перехода, соответствующего замораживанию вращения молекул в кристалле при  $T = 160$  К. Энергия активации вращения составляет 3,2 кДж моль $^{-1}$  (0,033 эВ), что примерно в 2,5 раза превышает соответствующее значение для  $\text{Ce}@\text{C}_{82}$ , измеренное в [63]. При  $T = 40$  К полностью замораживается движение атомов внутри клетки фуллерена. Этот результат контрастирует с ранее полученным результатом для  $\text{Ce}@\text{C}_{82}$  [63], согласно которому движение атома Ce в клетке наблюдается даже при  $T = 10$  К. Возможно, в случае  $\text{CeLa}@\text{C}_{80}$  движению атома Ce препятствует наличие в клетке атома La.

#### 4. Эндоэдральные фуллериты

В результате интенсивного развития технологии синтеза эндоэдральных фуллеренов появляется возможность исследования физико-химических характеристик кристаллических структур, составленных из этих молекул. Такие структуры носят название *фуллеритов*. В настоящее время задача получения чистых образцов макроскопического размера решена только для высших эндоэдральных металлофуллеренов  $\text{M}_k@\text{C}_n$  ( $k = 1, 2; n = 80, 82, 84$ ). Число работ, посвященных исследованию свойств и поведения эндоэдральных металлофуллеренов в твердом состоянии, относительно невелико, и полученная при этом информация довольно ограничена. Тем не менее явно выраженная тенденция расширения фронта исследования эндоэдральных фуллеритов позволяет рассчитывать на обнаружение в скором времени новых интересных свойств этого экзотического материала.

##### 4.1. Агрегация эндоэдральных фуллеренов

Основные отличия эндоэдральных металлофуллеренов от полых фуллереновых молекул связаны с двумя главными особенностями их структуры, детально рассмотренными выше. Первая из этих особенностей обусловлена нецентральным положением инкапсулированного атома металла в клетке фуллерена, вследствие чего молекула эндоэдрального фуллерена имеет дипольный постоянный момент, наличие которого сказывается на макроскопических характеристиках соответствующего фуллерита. Потенциал взаимодействия молекул, обладающих постоянным дипольным моментом, не является сферически симметричным, поэтому составленный из таких молекул кристалл должен обладать сильно выраженными анизотропными свойствами. Вторая особенность связана с зарядовым состоянием инкапсулированного атома и с переходом валентных электронов от этого

атома на внешнюю поверхность молекулы фуллера. Наличие электронов на наружной поверхности фуллереновой оболочки определяет характер межмолекулярного взаимодействия в кристалле, в которое наряду с ван-дер-ваальсовым дает определенный вклад и ковалентный механизм.

Постоянный дипольный момент молекул эндоэдральных металлофуллеренов обуславливает несферический характер их взаимодействия между собой. Это, в свою очередь, способствует образованию протяженных структур (агрегатов), содержащих некоторое количество подобных молекул. О прямом наблюдении подобных структур сообщалось, в частности, в работе [101], где с помощью сканирующего туннельного микроскопа, оснащенного полевым ионным микроскопом, изучалось поведение молекул  $Y@C_{82}$  на поверхности  $Cu(111)$ , имеющей плотность дефектов менее 0,1%. Наблюдения проводились в условиях вакуума глубины  $6 \times 10^{-11}$  Торр. Как следует из результатов наблюдений, выполненных с помощью STM, молекулы на поверхности подложки сохраняют подвижность и имеют тенденцию к адсорбции на краях террасы, образованной на поверхности. Это отличает медную подложку от кремниевой  $Si(111)$  и  $Si(100)$ , на которой положения молекул фуллеренов фиксированы. Фуллерены  $Y@C_{82}$  на поверхности подложки образуют кластеры  $(Y@C_{82})_n$  ( $n = 2-6$ ), в частности димеры, даже на самой начальной стадии напыления, когда поверхностная плотность молекул весьма невелика. Показано, что расстояние между молекулами в димере (1,12 нм) меньше, чем соответствующее ван-дер-ваальсово значение (1,18 нм). Это указывает на наличие сильного, не ван-дер-ваальсова взаимодействия между молекулами димера, которое связано с дипольным моментом ( $\sim 2,5$  Д). Тем самым эндоэдральные фуллерены проявляют способность к ориентационному выстраиванию, что придает кристаллам на их основе анизотропные свойства и делает их перспективным материалом с точки зрения приложений.

Исследование образования эндоэдральными фуллеренами кластеров на поверхности получило дальнейшее развитие в работе [118], где выполнены сравнительные измерения функции распределения по размерам кластеров, образованных фуллеренами  $Y@C_{82}$ ,  $Gd@C_{82}$  и  $C_{60}$  на поверхности  $Cu(111)$ . Чистота образцов эндоэдральных молекул составляла 99,8%. Образование фуллереновых кластеров на поверхности подложки контролировалось с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Кластеры, образуемые вдоль края террасы на поверхности подложки, имели протяженную структуру, что, очевидно, связано с несферическим характером межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, они являются одномерными образованиями. Функция распределения кластеров по размерам для фуллеренов разного сорта представлена на рис. 13. Как видно из рисунка, в случае  $Y@C_{82}$ , несмотря на относительно малое покрытие поверхности (2,8%), эта функция немонотонна и имеет максимум при  $n = 2$ . Такое поведение указывает на особый характер межмолекулярного взаимодействия  $Y@C_{82}$ . Авторы объясняют механизм этого взаимодействия наличием снаружи клетки фуллера  $Y@C_{82}$  трех электронов, суммарный спин которых равен  $1/2$  (аналог атома лития). Это способствует образованию димера, в котором неспаренные электроны

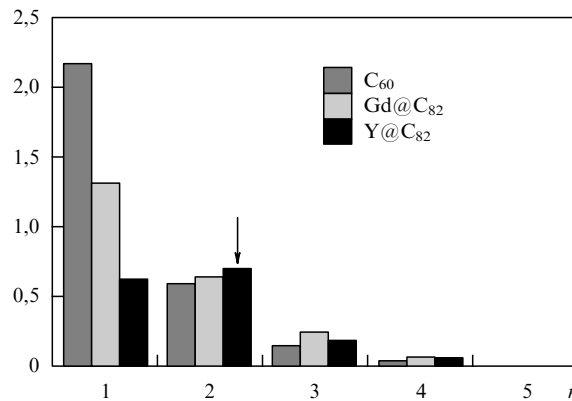


Рис. 13. Функция распределения кластеров фуллеренов на поверхности медной подложки [118]. Степень покрытия поверхности молекулами фуллеренов составляет 4,1%, 3,7% и 2,8% для  $C_{60}$ ,  $Gd@C_{82}$  и  $Y@C_{82}$  соответственно.

имеют противоположный спин и испытывают обменное притяжение. На основании результатов измерений значения энергии связи димеров  $Y@C_{82}$ ,  $Gd@C_{82}$  и  $C_{60}$  оцениваются как 172, 117 и 101 мэВ соответственно. Следует отметить, что указанное значение энергии связи для димера  $(C_{60})_2$  примерно в 2,5 раза меньше значения 0,257 эВ, полученного на основании анализа результатов измерений температурных зависимостей давления насыщенного пара этой молекулы [119] и согласующегося с результатами многочисленных расчетов и экспериментов. По-видимому, такое расхождение связано с влиянием проводящей подложки.

Интересные особенности агрегации эндоэдральных фуллеренов на поверхности фуллереновой пленки  $C_{60}$  отмечались в работе [103], где двумерная структура образующихся при этом кластеров наблюдалась с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Чистота исследуемых образцов была более 99,9%. Наблюдения показывают, что пленка эндоэдральных молекул  $Nd@C_{82}$  на поверхности  $C_{60}$  в результате воздействия электрического поля, источником которого служит щуп микроскопа, организуется в двумерные кольцевые структуры по 6 либо по 12 молекул в каждой. Перестройка молекул наблюдается при превышении некоторого критического значения электрического поля, составляющего 2,5–4 В. Это соответствует напряженности поля между щупом и молекулами больше  $2,5 \times 10^7$  В см<sup>-1</sup>. Указано, что дипольный момент молекулы  $Nd@C_{82}$  составляет 4 Д (примерно такое же значение  $(4,4 \pm 0,4)$  Д получено для молекулы  $La@C_{82}$  на основании обработки концентрационных зависимостей статической диэлектрической постоянной и показателя преломления раствора  $La@C_{82}$  в  $CS_2$  [120]), что соответствует энергии определенным образом ориентированной в электрическом поле молекулы 180 мэВ. Шестичленное кольцо имеет внутренний диаметр  $1,0 \pm 0,2$  нм, внешний диаметр  $3,0 \pm 0,2$  нм и высоту  $1,2 \pm 0,5$  нм. Это соответствует расстоянию между ближайшими соседями в кольце 0,9 нм, которое заметно меньше расстояния в кристалле с плотной упаковкой (1,2 нм). Кольца могут смещаться как целое под действием щупа STM. Эти свойства колец позволяют рассматривать их как супермолекулы, аналогичные ароматическим кольцам. Предполагается, что молекулы в кольце связаны ковалентной связью.

Тенденция эндоэдральных фуллеренов к агрегации в полной мере проявляется также в растворах. Такое поведение аналогично поведению полых фуллеренов, агрегация которых в растворах сопровождается целым рядом интересных физических явлений [10]. При этом в отличие от полых фуллеренов, образующих кластеры лишь при достаточно высоких концентрациях раствора, агрегация эндоэдральных фуллеренов проявляется уже в слабо концентрированных растворах. Это связано с более эффективным межмолекулярным взаимодействием эндоэдральных фуллеренов, имеющих постоянный дипольный момент и некоторое количество незаполненных электронов на поверхности. Образование кластеров в растворах эндоэдральных фуллеренов вызывает значительное уширение линий ЭПР [54, 116, 121], что обусловлено заметным смещением атома металла в клетке фуллерена по отношению к его положению в изолированной молекуле. Как следует из результатов наблюдений, агрегаты образуют молекулы  $\text{Li}@C_{60}$  и  $\text{Li}@C_{70}$  в растворах  $\text{CS}_2$  [54],  $\text{La}@C_{82}$  и  $\text{Sc}@C_{82}$  — в растворах толуола и  $\text{CS}_2$  [116],  $\text{La}@C_{82}$ ,  $\text{Y}@C_{82}$  и  $\text{Sc}@C_{82}$  — в растворах 1,2,4-трихлорбензола [111].

Тенденция эндоэдральных молекул к агрегации отражается на многих свойствах этих соединений. Так, согласно данным измерений [122], выполненным в температурном диапазоне 1,5–300 К, поведение температурных зависимостей удельной теплоемкости молекул  $C_{84}$ ,  $\text{Sc}_2@C_{84}$ ,  $C_{82}$  и  $\text{La}@C_{82}$  существенно различается. Для молекул  $C_{84}$  и  $\text{Sc}_2@C_{84}$ , как и для фуллерена  $C_{60}$ , эти зависимости имеют характерную двухъярусную структуру с изгибом в области  $T \approx 50$  К, что указывает на существенное различие энергии межмолекулярных (низкоэнергетических) и внутримолекулярных (высокоэнергетических) колебаний. В то же время температурные зависимости удельной теплоемкости  $C_{82}$  и  $\text{La}@C_{82}$  близки к линейным, что, по-видимому, объясняется эффектом агрегации молекул, которая приводит к более высокой энергии межмолекулярного взаимодействия. Другая возможная причина указанного различия в поведении удельных теплоемкостей молекул фуллеренов разного сорта может быть связана с наличием (в случаях  $C_{82}$  и  $\text{La}@C_{82}$ ) большого числа различных изомеров, спектры внутримолекулярных колебаний которых могут сильно отличаться друг от друга. При этом температурная зависимость удельной теплоемкости такого материала сглаживается за счет вклада различных изомеров.

#### 4.2. Кристаллические структуры эндоэдральных фуллеритов

Поперечные размеры эндоэдральных молекул мало отличаются от размеров исходных полых молекул фуллеренов, поэтому параметры кристаллической решетки эндоэдральных фуллеритов близки к соответствующим параметрам фуллеритов, составленных из полых молекул фуллеренов. Этот вывод был сделан уже в первых работах [123, 124], посвященных исследованию кристаллических свойств эндоэдральных фуллеритов  $\text{Sc}_2@C_{84}$ . Кристаллы выращивались из раствора  $\text{CS}_2$  путем медленного испарения растворителя. Кристаллы имели размеры от 1 до 20 мкм. Как следует из результатов измерений, выполненных с помощью электронного дифракционного микроскопа высокого разрешения, кристаллическая структура таких кристаллов представляет собой гексагональную плотную упаковку с параметрами

$a = 1,12 \pm 0,02$  нм,  $c = 1,83 \pm 0,02$  нм,  $c/a = 1,63 \approx (8/3)^{1/2}$ . Это соответствует модели твердых сфер с разупорядоченной ориентацией и размороженным вращением. Расстояние между центрами молекул (1,12 нм) совпадает с найденным ранее [125, 126] для кристалла  $C_{84}$ , имеющего структуру гранцентрированного куба. Таким образом, инкапсулирование двух атомов скандия в клетку фуллерена  $C_{84}$  не приводит к заметным изменениям поперечного размера клетки, равного 0,84 нм. Следовательно, наименьшее расстояние между поверхностями молекул  $\text{Sc}_2@C_{84}$  в кристалле составляет 0,28 нм, что не сильно отличается от соответствующего значения для кристалла  $C_{60}$ .

Как уже отмечалось выше, эндоэдральные молекулы, в клетку которых заключен один атом металла, обладают постоянным дипольным моментом, обусловленным смещением инкапсулированного атома относительно центра молекулы. Это отражается на кристаллической структуре материала, который может приобретать анизотропные свойства. Явление упорядочения молекул эндоэдральных металлофуллеренов наблюдалось, в частности, авторами работы [127], в которой с помощью сканирующего туннельного микроскопа исследована начальная стадия роста эндоэдральных металлофуллеренов  $\text{Nd}@C_{82}$  на поверхности кристаллической пленки  $C_{60}$ . Установлено, что молекулы  $\text{Nd}@C_{82}$  образуют на поверхности плотно упакованную двумерную структуру. Свыше 60 % молекул образуют тримеры в виде равнобедренных треугольников, одинаковым образом ориентированные по отношению к пленке  $C_{60}$ . Авторы объясняют такое поведение наличием у молекул  $\text{Nd}@C_{82}$  перманентного дипольного момента. Сравнение экспериментальных данных с модельными расчетами, основанными на диполь-дипольном взаимодействии эндоэдральных молекул, приводит к заключению о смещенном (примерно на 0,013 нм) положении дипольного момента молекулы относительно ее оси симметрии. Такое смещение проявляется только в кристаллах и обусловлено наведенным взаимодействием дипольных моментов, которое смещает атомы внутри клетки фуллерена относительно осевого положения.

Детальное сравнение кристаллических структур эндоэдрального металлофуллерена  $\text{Y}@C_{82}$  и соответствующего полых фуллерена  $C_{82}$  выполнено в работе [128] с использованием рентгеноструктурного анализа. В качестве источника рентгеновского излучения длиной волны 0,1 нм использовался синхротронный источник с детектором в виде изображающей пластины. Время экспозиции составляло 1 ч. Разрешающая способность измерений, равная 0,29 нм, была вполне достаточной для получения заключения о положении атома иттрия относительно клетки фуллерена. Как показывает сравнение результатов анализа поликристаллического порошка  $\text{Y}@C_{82}$  с соответствующими данными для порошка  $C_{82}$ , в обоих случаях структура кристалла соответствует моноклинной группе  $P2_1$  с параметрами  $a = 1,8401(2)$  нм;  $b = 1,1281(1)$  нм;  $c = 1,1265(1)$  нм;  $\beta = 108,07(1)^\circ$  для  $\text{Y}@C_{82}$  и  $a = 1,8241(2)$  нм;  $b = 1,1268(1)$  нм;  $c = 1,1383(1)$  нм;  $\beta = 108,42(1)^\circ$  для  $C_{82}$ . Близкие значения параметров решетки для металлофуллеренов и полых фуллеренов указывают на эндоэдральную структуру первых. Несколько большее (на 1 %) значение параметра  $c$  для эндоэдрала  $\text{Y}@C_{82}$  по сравнению с пустым фуллереном  $C_{82}$  и соответст-

венно меньшие значения  $a$  и  $b$  обусловлены эффектом диполь-дипольного взаимодействия молекул в кристалле. Наряду с кристаллической структурой, тем же методом исследована молекулярная структура  $Y@C_{82}$ . Анализ полученных при этом карт электронной плотности показал, что ближайшее расстояние между атомами иттрия и углерода составляет 0,247 нм, т.е. положение атома иттрия значительно смещено относительно центра молекулы. Рентгеновские исследования также указывают на присутствие в обеих кристаллических структурах ( $Y@C_{82}$  и  $C_{82}$ ) молекул толуола, расположенных практически посередине между двумя молекулами фуллерена. При этом в случае  $C_{82}$  молекулы толуола расположены вдоль направления (100), в то время как в случае  $Y@C_{82}$  они расположены вдоль направления (201), что свидетельствует о сильном взаимодействии между эндоэдральными молекулами. Как следует из анализа карт электронной плотности, восстановленных на основании рентгеноструктурных измерений, молекулы  $Y@C_{82}$  в кристалле ориентированы "голова к хвосту" ( $Y@C_{82}-Y@C_{82}-Y@C_{82}-Y@C_{82}-Y@C_{82}...$ ). Это также связано с наличием постоянного дипольного момента молекул, обусловленного нарушением их сферической симметрии (рис. 14).

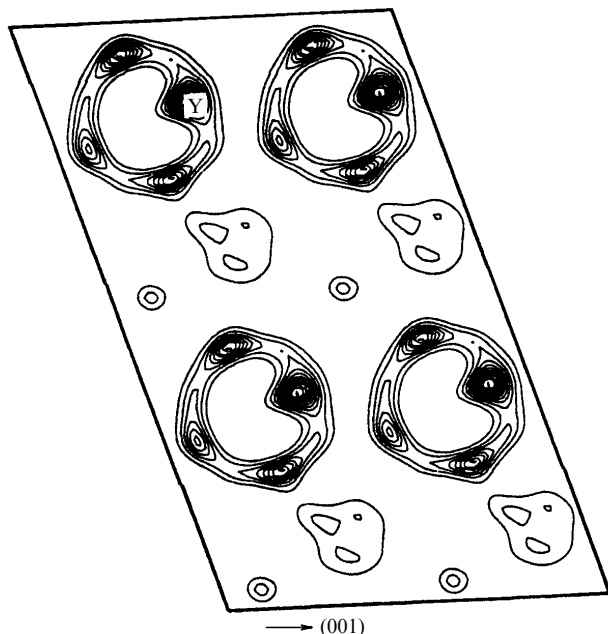


Рис. 14. Восстановленные на основании рентгеноструктурных измерений карты электронной плотности молекул в кристалле  $Y@C_{82}$  [128]. Контурными линиями показаны молекулы растворителя, внедренные в кристаллическую структуру.

Как известно [129, 130], фуллеритам присущ фазовый переход ориентационного разупорядочения, который сопровождается размораживанием вращения молекул относительно оси симметрии. Этот фазовый переход связан с некоторым отклонением формы молекул фуллеренов от идеальной сферы и соответствующим отличием потенциала межмолекулярного взаимодействия от сферически симметричного. В случае фуллерита  $C_{60}$  указанный переход наблюдается при  $T \approx 260$  К и характеризуется теплотой перехода  $\Delta h = 850$  К. В случае эндоэ-

дральных металлофуллеритов, которые характеризуются более высокой энергией межмолекулярного взаимодействия и более значительным отклонением потенциала взаимодействия от сферически симметричного, данный переход должен, казалось бы, происходить при более высокой температуре и обладать более высоким тепловым эффектом. Этот вывод, однако, противоречит результатам измерений [117], согласно которым в кристалле  $^{139}Ce^{140}La@C_{80}$  фазовый переход, сопровождаемый размораживанием вращения молекул, наблюдается при  $T = 160$  К и характеризуется тепловым эффектом 380 К. Возможно, причина указанного расхождения состоит в том, что при вращении молекул в кристалле не нарушается их ориентация вдоль оси расположения инкапсулированных атомов. В таком случае в кристалле рассматриваемого типа при температуре выше или порядка комнатной должен наблюдаться еще один фазовый переход, обусловленный нарушением продольной ориентации молекул. Тем самым вопрос о связи между характером межмолекулярного взаимодействия и динамикой молекул в фуллерите требует дополнительных исследований.

Подводя итоги анализу физико-химических свойств кристаллических структур, составленных из эндоэдральных молекул, необходимо различать два вида подобных структур. Структуры первого вида, к которому относятся эндоэдральные фуллериты с инкапсулированными атомами инертных газов, азота, а также некоторых молекул, по существу мало отличаются от структур, составленных из полых фуллеренов. Это объясняется, во-первых, центральным положением инкапсулированной частицы в клетке фуллерена, не нарушающим сферической симметрии молекулы фуллерена, а во-вторых, тем обстоятельством, что электроны инкапсулированной частицы, сильно связанные со своим центром, практически не влияют на электронные свойства молекулы фуллерена. Структуры второго вида, к которым относятся в первую очередь эндоэдральные металлофуллериты, существенно отличаются от соответствующих структур, составленных из молекул полых фуллеренов. Это прежде всего связано со смещением положения инкапсулированного атома относительно своего центрального положения в клетке фуллерена. Такая особенность эндоэдральных металлофуллеренов приводит к возникновению у них постоянного дипольного момента, наличие которого обуславливает пространственную анизотропию кристалла. Еще одна особенность эндоэдральных металлофуллеренов — переход валентных электронов инкапсулированного атома металла на внешнюю оболочку молекулы фуллерена также оказывает существенное влияние на характер межмолекулярного взаимодействия фуллеренов в кристалле. К слабому ван-дер-ваальсовому добавляется более интенсивное ковалентное взаимодействие, что придает кристаллу большую стабильность и повышает его механическую прочность.

## 5. Химия эндоэдральных фуллеренов

Наиболее заметно химические свойства фуллеренов изменяются в результате инкапсулирования атомной частицы в случае, если таковой является атом (или несколько атомов) металла. Это происходит вследствие обсуждавшегося выше эффекта перехода валентных электронов инкапсулированного атома металла на внеш-

нюю фуллереновую оболочку. В результате такого перехода эндоэдральная молекула становится сильным восстановителем, способным легко присоединять к себе аддукты, обладающие сродством к электрону (окислительным потенциалом).

Примером влияния интеркалирования атома металла на химическую стабильность молекулы фуллера могут служить результаты экспериментальной работы [131], где исследованы фотохимические реакции  $\text{La@C}_{82}$  в растворе толуола. Экстракт, содержащий полые фуллерены  $\text{C}_{60}$  и эндоэдральные  $\text{La@C}_n$ , растворялся в толуоле при концентрации 1 и 0,76 мг л<sup>-1</sup> и подвергался облучению ультрафиолетовым ( $\lambda = 254$  нм) и видимым ( $\lambda = 365$  нм) светом, источником которого служили ртутные лампы низкого и высокого давления соответственно. Интенсивность облучения составляла 150 мВт см<sup>-2</sup>. После облучения и удаления растворителя состав продуктов исследовался на масс-спектрометре, ЭПР-спектрометре и с помощью жидкостного хроматографа. Как показывают результаты измерений, облучение видимым светом в течение 15 ч не разрушает ни полые, ни эндоэдральные молекулы фуллеренов. При ультрафиолетовом облучении и наличии растворенного воздуха время полураспада эндоэдралов составляет порядка 1 мин, в отсутствие воздуха — около 20 мин. Стабильность  $\text{La@C}_{82}$  по отношению к ультрафиолетовому облучению примерно в 100 раз ниже, чем  $\text{C}_{60}$ . На стабильность эндоэдральных соединений большое влияние оказывает растворенный кислород, а также оптически возбужденные молекулы растворителя.

В отношении термической стабильности эндоэдральные фуллерены также значительно уступают полым молекулам. Это подтверждают, в частности, результаты эксперимента [132], авторы которого изучали термический распад молекулы  $\text{N@C}_{60}$ , полученной методом ионной имплантации. Исследования проводились как с поликристаллическими образцами, так и с раствором  $\text{N@C}_{60}$  в 1-хлорнафталине, имеющем высокую температуру кипения (532 К). Количество эндоэдральных молекул в образце при различных температурах определялось на основе измерений сигнала ЭПР, которые проводили при каждом изменении температуры на 2 К. Результаты измерений, приведенные на рис. 15, показывают, что стабильность  $\text{N@C}_{60}$  нарушается при  $T = 480$  К, а при  $T = 590$  К этих молекул практически не существует. Аналогичная зависимость для поликристаллических образцов и растворов имеет идентичный вид. Согласно модели (рис. 16), построенной на основании обработки зависимости скорости термического распада  $\text{N@C}_{60}$  от обратной температуры, термический распад  $\text{N@C}_{60}$  протекает в две стадии. На первой стадии атом азота смещается от центра молекулы к стенкам, образуя связь с двумя атомами углерода, после чего он переходит на внешнюю часть клетки. Согласно оценке распад эндоэдральной молекулы характеризуется энергией активации  $\sim 1,7$  эВ.

Результаты сравнительных экспериментальных исследований реакционной способности эндоэдральных и полых фуллеренов по отношению к фотохимической и термической реакции присоединения 1,1,2,2-тетрамеситил-1,2-дисицилана, 1,1,2,2-тетракис(2,4,6-триметилфенил)-1,2-дисицилана, дигемирана и дифенилдиазометана, полученные в работах [133–138], представлены в табл. 3. Приведены также расчетные значения окислительного и

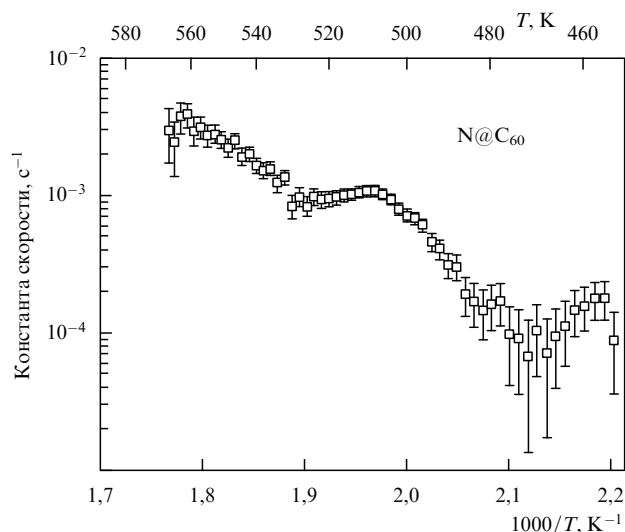


Рис. 15. Температурная зависимость константы скорости термического распада молекул  $\text{N@C}_{60}$ , входящих в состав кристаллического образца [132].

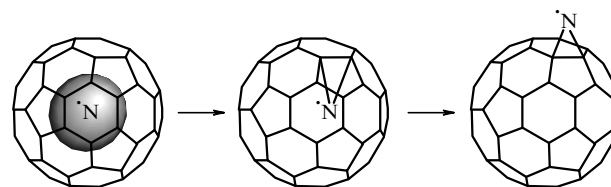


Рис. 16. Модель термического распада молекулы  $\text{N@C}_{60}$  [132].

восстановительного потенциалов, потенциала ионизации, энергии электронного сродства и положений наивысшей заполненной (НОМО) и наинизшей незаполненной (LUMO) молекулярных орбиталей. Фотохимические реакции присоединения осуществляли при облучении раствора фуллера в присутствии аддукта светом вольфрамалогоновой лампы. Термические реакции присоединения также проводили в растворе. Повышенная реакционная способность эндоэдралов по сравнению с полыми фуллеренами обусловлена, с одной стороны, более низко расположенным LUMO, а с другой — меньшим значением восстановительного потенциала, что, в свою очередь, связано с наличием валентных электронов на поверхности эндоэдральных фуллеренов.

Как следует из результатов хартри-фоковских и других квантовохимических расчетов [93], выполненных для эндоэдральных фуллеренов  $\text{Li@C}_{60}$ ,  $\text{N@C}_{60}$  и  $\text{F@C}_{60}$ , существует прямая связь между электронной структурой и химической активностью эндоэдральных соединений. В то время как атомы азота и фтора в этих соединениях расположены в центре, что соответствует их нейтральному состоянию, для лития оптимально смещенное положение атома с передачей заряда около 0,6. Поэтому химическое поведение  $\text{N@C}_{60}$  неотличимо от поведения  $\text{C}_{60}$ . В случае лития передаваемый заряд сосредоточен главным образом на [6,6]-связи, в результате чего химическое поведение этого эндоэдрала аналогично  $\text{C}_{60}^-$  или изоэлектронной молекуле  $\text{C}_{59}\text{N}$ . Он образует димеры с энергией связи 19,4 ккал моль<sup>-1</sup>. В эндоэдральной молекуле  $\text{F@C}_{60}$ , наоборот, происходит передача заряда от клетки атому фтора, что способствует присоединению

**Таблица 3.** Реакционная способность по отношению к фотохимической ( $h\nu$ ) и термической (heat) реакции присоединения радикалов, окислительный  $E_{ox}$  и восстановительный  $E_{red}$  потенциалы, положения НОМО и LUMO уровней, потенциал ионизации IP и средство к электрону EA фуллеренов и металлофуллеренов [133–138]

Фуллерен	Реакционная способность		$E_{ox}$ , эВ	$E_{red}$ , эВ	НОМО, эВ	LUMO, эВ	IP, эВ	EA, эВ
	$h\nu$	heat						
La@C <sub>82</sub>	+	+	0,07	0,42			6,19	3,22
Gd@C <sub>82</sub>	+	+	0,09	0,39			6,25	3,20
La <sub>2</sub> @C <sub>80</sub>	+	+	0,56	0,31	-7,18	-2,55		
Sc <sub>2</sub> @C <sub>84</sub>	+	-	0,53	0,97	-6,77	-1,38		
C <sub>60</sub>	+	-	1,21	1,12	-8,33	-0,63	7,78	2,57
C <sub>70</sub>	+	-	1,19	1,09	-7,97	-0,84	7,64	2,69
C <sub>76</sub>	+	-	0,81	0,94	-7,42	-1,13	7,14	3,17
C <sub>78</sub>	+	-	0,85	0,73	-7,44	-1,49		
C <sub>82</sub>	+	-	0,72	0,69	-7,36	-1,52	6,96	3,37
C <sub>84</sub>	+	-	1,04	0,75	-7,79	-1,34		

электрона и образованию экзоэдральных комплексов типа F@C<sub>60</sub>H с энергией связи 20,7 ккал моль<sup>-1</sup>. Присоединение аддукта вызывает смещение атома фтора внутри клетки от центра ближе к ее поверхности.

Вопрос о влиянии присоединения аддукта к эндоэдральной молекуле на положение интеркалированного атома детально исследовался в работе [139], где изучалось изменение спектра ЭПР молекулы N@C<sub>60</sub> в результате присоединения к ней диэтилмалоната с образованием продукта N@C<sub>61</sub>(COOEt)<sub>2</sub>. Как показывает анализ спектров ЭПР продукта реакции, который находился либо в растворе, либо в виде порошка, присоединение аддукта не разрушает эндоэдральную структуру молекулы, несмотря на известную высокую химическую активность радикала азота. Спектры ЭПР молекул в растворе существенно отличаются от соответствующих характеристик порошка. Спектры растворенных молекул указывают на сферически симметричное положение атома азота, в то время как в спектрах порошка имеется явное указание на асимметрию, вызванную присутствием аддукта. По-видимому, в растворе небольшая асимметрия сглаживается за счет вращения и разупорядоченной ориентации молекул. Источником информации о положении интеркалированного атома азота служит наличие и величина тонкого расщепления электронных состояний атома азота, обусловленного присутствием аддукта. В отсутствие аддукта атом азота находится в сферически симметричном потенциале молекулы фуллерена C<sub>60</sub>, поэтому его электронная волновая функция сферически симметрична. Присоединение аддукта нарушает симметрию, что снимает вырождение и вызывает тонкое расщепление состояний с различными проекциями момента. Тем самым спектры ЭПР эндоэдральных соединений могут быть использованы для локализации аддуктов.

Интересная особенность эндоэдральных соединений связана с тем, что атом, заключенный в фуллереновую оболочку, практически теряет свои индивидуальные химические свойства. На это указывают, в частности, результаты одного из первых экспериментов [140] по установлению химических характеристик эндоэдральных фуллеренов. В этой работе сравниваются химические активности по отношению к реакции с молекулой NO<sub>2</sub> эндоэдральной молекулы Y@C<sub>60</sub>, полученной методом лазерного испарения, и экзоэдральной молекулы YC<sub>60</sub>, полученной в масс-спектрометре ионно-циклонного резонанса с фурье-преобразованием. Как пока-

зывают измерения, атом иттрия, входящий в состав экзоэдрального соединения YC<sub>60</sub>, легко окисляется с образованием YO, в то время как эндоэдральный комплекс не сохраняет стабильность даже при повышении концентрации NO<sub>2</sub> в 1000 раз. Этот результат, который дополнительно подтверждает эндоэдральную структуру молекулы, послужил основанием для разработки проектов утилизации радиоактивных отходов путем внедрения радиоактивных атомов в клетки фуллеренов. Поскольку фуллерены, как известно, в воде не растворяются, инкапсулированные атомы радиоактивных элементов способны длительное время содержаться в подземных хранилищах, не вступая в реакцию с окружающей средой и не оказывая на нее вредного воздействия. Однако практическая реализация подобных проектов затруднена в связи с высокой стоимостью получения эндоэдральных фуллеренов.

## 6. Заполненные углеродные нанотрубки

Вскоре после открытия фуллеренов было установлено существование родственных им протяженных структур, представляющих собой частицы цилиндрической формы, образованные из одного или нескольких концентрических графитовых слоев [141]. Такие структуры, получившие название *углеродных нанотрубок*, формируются в электрической дуге с графитовыми электродами в присутствии буферного газа и при благоприятных условиях составляют значительную часть осадка, образующегося на поверхности катода. Детальное описание методов получения углеродных нанотрубок, их структурных, электрических и механических характеристик, а также обсуждение перспектив использования углеродных нанотрубок в качестве основы развития новых технологий читатель найдет в статье [9].

Идеализированная структура однослойной углеродной нанотрубки показана на рис. 17. Диаметр типичной однослойной нанотрубки составляет от одного до нескольких нанометров, т.е. несколько превышает диаметр молекулы фуллерена C<sub>60</sub>. Цилиндрическая поверхность нанотрубки выложена шестиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода. Торцевые области нанотрубки обычно имеют полусферическую структуру. На концах нанотрубки, как правило, находятся полусферы, содержащие наряду с шестиугольниками по шесть пятиугольников, поэтому каждую из полусфер можно представить в виде половины моле-



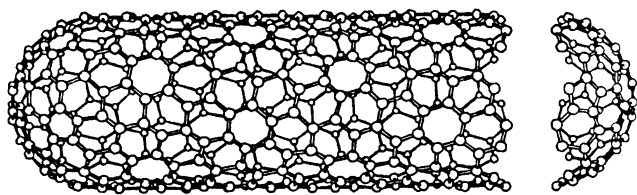


Рис. 17. Идеализированная структура углеродной нанотрубки.

кулы фуллерена. Таким образом, закрытую с двух торцов углеродную нанотрубку можно представить как удлиненную молекулу фуллерена.

Сразу после открытия углеродных нанотрубок возник вопрос о возможности их заполнения веществом. Ответ на этот вопрос имеет не только научный, но и значительный прикладной интерес, поскольку нанотрубка, заполненная проводящим, полупроводящим или сверхпроводящим материалом, может рассматриваться как наиболее миниатюрный из всех известных к настоящему времени элементов микроэлектроники. Научный интерес к данной проблеме связан с возможностью получения экспериментально обоснованного ответа на вопрос: при каких минимальных размерах капиллярные явления сохраняют свои особенности, присущие макроскопическим объектам? Если нанотрубку можно рассматривать как сильно вытянутую молекулу фуллерена, то заполненная веществом нанотрубка представляет собой не что иное как сильно вытянутую эндоэдральную структуру. По этой причине проблема получения и исследования заполненных веществом углеродных нанотрубок тесно смыкается с проблемой получения и исследования эндоэдральных фуллеренов.

### 6.1. Капиллярные эффекты

Впервые данная проблема обсуждалась, по-видимому, в работе [142], где теоретически рассмотрена задача о втягивании молекулы HF внутрь нанотрубок под действием поляризационных сил. При этом предполагалось, что капиллярные явления, приводящие к втягиванию жидкостей, смачивающих внутреннюю поверхность трубки, внутрь капилляра, сохраняют свою природу при переходе к трубкам нанометрового диаметра.

Заполнение нанотрубок различными веществами стало возможным после разработки метода открытия одного из концов нанотрубки, основанного на воздействии сильного окислителя [143]. При этом проникновение внутрь нанотрубки с открытым концом легкоплавкого металла (свинца) происходит за счет эффекта капиллярного втягивания. В рассматриваемом эксперименте [143] электрическая дуга, предназначенная для синтеза нанотрубок, зажигалась между электродами диаметром 0,8 и длиной 15 см при напряжении 30 В и токе 180–200 А. Образующийся на поверхности катода в результате термического разрушения поверхности анода материал, составляющий слой высотой 3–4 см, извлекался из камеры и выдерживался в течение 5 ч при  $T = 850^\circ\text{C}$  в потоке углекислого газа. Эта операция, в результате которой образец потерял около 10 % своей массы, способствовала очистке образца от частиц аморфного графита и открытию нанотрубок, содержащихся в осадке. Центральная часть осадка, содержащего нанотрубки, помещалась в этанол и обрабатывалась

ультразвуком. Диспергированный в хлороформе продукт окисления наносился на углеродную ленту с отверстиями для наблюдения с помощью электронного микроскопа. Как показали наблюдения, трубки, не подвергавшиеся обработке, имели бесшовную структуру, головки правильной формы и диаметр от 0,8 до 10 нм. В результате окисления около 10 % нанотрубок оказались с поврежденными шапочками, а часть слоев вблизи вершины была содрана. Предназначенный для наблюдений образец, содержащий нанотрубки, заполнялся в вакууме каплями расплавленного свинца, которые получали путем облучения металлической поверхности электронным пучком. При этом на внешней поверхности нанотрубок наблюдались капельки свинца размером от 1 до 15 нм. Нанотрубки отжигались в воздухе при  $T = 400^\circ\text{C}$  (выше температуры плавления свинца) в течение 30 мин. Как показали результаты наблюдений, выполненных с помощью электронного микроскопа, часть нанотрубок после отжига была заполнена твердым материалом. Аналогичный эффект заполнения нанотрубок наблюдался при облучении головок трубок, открывающихся в результате отжига, мощным электронным пучком. При достаточно сильном облучении материал, находящийся вблизи открытого конца трубки, плавится и проникает внутрь. Наличие свинца внутри трубок установлено методами рентгеновской дифракции и электронной спектроскопии. Диаметр самого тонкого свинцового провода составлял 1,5 нм. Согласно результатам наблюдений число заполненных нанотрубок не превышает 1 %.

Последующие усилия исследователей были направлены на детальное изучение особенностей капиллярных явлений в углеродных нанотрубках, которые проявляются при их заполнении материалами различной природы. Результаты этих исследований указывают на связь между величиной поверхностного натяжения материала и возможностью его капиллярного втягивания внутрь углеродной нанотрубки. Некоторые из этих результатов представлены в обобщенном виде в табл. 4 [144], где установленная экспериментально возможность капиллярного втягивания различных жидких материалов внутрь углеродных нанотрубок соотносится с величиной поверхностного натяжения этих материалов. Как видно, капиллярные свойства нанотрубок проявляются только в отношении материалов, обладающих достаточно низким (менее  $200\text{ мН м}^{-1}$ ) значением поверхност-

Таблица 4. Смачивающие свойства нанотрубок (температура близка к точке плавления; стехиометрия оксидов свинца и висмута не определена) [144]

Вещество	Поверхностное натяжение, $\text{мН м}^{-1}$	Капиллярность
$\text{HNO}_3$	43	Да
S	61	Да
Cs	67	Да
Rb	77	Да
$\text{V}_2\text{O}_3$	80	Да
Se	97	Да
Оксиды свинца	( $\text{PbO} \sim 132$ )	Да
Оксиды висмута	( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \sim 200$ )	Да
Te	190	Нет
Pb	470	Нет
Hg	490	Нет
Ga	710	Нет

ного натяжения в сжиженном состоянии. Этот вывод согласуется с качественным анализом явления, проведенным в работах [144, 145].

Анализируя данные экспериментов, посвященных исследованию капиллярных явлений в нанотрубках, следует обратить внимание на роль кислорода, присутствие которого зачастую определяет результаты таких экспериментов. Так, эксперименты по заполнению нанотрубок висмутом и свинцом, выполненные в вакууме, закончились неудачей, в то время как в аналогичных экспериментах, проведенных в присутствии атмосферного воздуха, капиллярный эффект проявился. Такой результат вполне объясним с точки зрения изложенных выше представлений о корреляции между капиллярными явлениями и величиной поверхностного натяжения соответствующего расплава. Поверхностное натяжение расплавленных оксидов свинца и висмута значительно выше, чем чистых расплавленных металлов, поэтому наличие кислорода, приводящее к образованию оксидов, способствует протеканию капиллярных явлений.

Как отмечается в работе [146], для проявления эффекта капиллярности углеродных нанотрубок в отношении жидких металлов с высоким значением поверхностного натяжения недостаточно использовать описанную выше стандартную методику, в этом случае требуются дополнительные специальные приемы, способствующие решению этой задачи. Один из таких приемов — приложение внешнего давления, позволяющего преодолеть выталкивающую силу, другой основан на использовании растворителей, имеющих низкое поверхностное натяжение и способных по этой причине проникать в нанотрубки за счет явления капиллярности [147, 148]. При этом в качестве растворителя авторы эффективно использовали концентрированную азотную кислоту, поверхностное натяжение которой относительно невелико (около  $43 \text{ мН м}^{-1}$ ). Сажу, содержащую нанотрубки, получали методом электродугового испарения графита. Установка давала в час примерно 15 г катодного осадка, содержащего наряду с углеродными наночастицами до 25 % нанотрубок. 2 г этого осадка вводили в 45 г азотной кислоты с концентрацией 68 % и выдерживали в течение 4,5 ч при  $T = 240^\circ\text{C}$ . Полученный после высушивания нерастворимый продукт подвергали ультразвуковой обработке в хлороформе и просушивали в вакууме. Как показали микрофотографии полученного материала, выполненные с помощью туннельного электронного микроскопа, около 80 % нанотрубок оказались открытыми. При обработке азотной кислотой в течение 24 ч открылось около 90 % нанотрубок. Для заполнения нанотрубок металлом, растворенным в азотной кислоте, приготавливалась суспензия из 0,4 г закрытых нанотрубок и 20 г раствора азотной кислоты, содержащего 1 г гидрированного нитрата никеля. Суспензия выдерживалась в течение 4,5 ч при  $T = 140^\circ\text{C}$ . После фильтрации и просушивания полученного продукта образец нагревался потоком He до  $450^\circ\text{C}$  и отжигался в течение 5 ч при этой же температуре. Как показывают наблюдения, это привело к образованию 80 % открытых нанотрубок, 60–70 % которых содержали никелевый материал. Такой же материал образовывался на внешней поверхности нанотрубок и наночастиц. Кристаллическая структура этого материала соответствовала NiO. Кристаллики NiO, находившиеся внутри нанотрубок, имели диаметр 3–6 и длину до 30 нм. Как правило, они располагались до-

вольно далеко от открытых концов нанотрубок. Обработка закрытых нанотрубок раствором уранил-нитрата в азотной кислоте позволила получить нанотрубки, заполненные урансодержащим веществом, на 70 % состоящим из оксида урана. Аналогичные результаты получены с Fe и Co. Обработка образцов, содержащих оксиды Ni, Co и Fe, водородом в течение 4 ч при  $400^\circ\text{C}$ , по-видимому, привела к восстановлению металлических кристаллов из оксидов. В результате обработки нанотрубок, заполненных оксидами урана, водным раствором азотной кислоты большинство урансодержащих кристаллов растворилось и покинуло нанотрубки. При заполнении применяется раствор металлов и их оксидов в азотной кислоте, которая таким образом играет двойную роль: способствует открытию трубок и проникает внутрь. При этом используется то обстоятельство, что азотная кислота имеет невысокое значение поверхностного натяжения и в соответствии с соображениями, изложенными выше, должна смачивать поверхность нанотрубок.

## 6.2. Синтез заполненных нанотрубок

Наиболее естественный способ получения нанотрубок, заполненных металлами и их соединениями, основан на технологии каталитического синтеза нанотрубок, в которой металлы используются в качестве катализатора. При этом нанотрубки заполняются металлами и их соединениями уже в процессе синтеза, что позволяет избежать указанных выше ограничений, связанных с величиной поверхностного натяжения металлов. В результате такого подхода обычно получают многослойные нанотрубки, частично или полностью заполненные кристаллами металлов, их оксидов или карбидов. Список элементов, которые таким образом удалось ввести внутрь нанотрубок, включает в себя такие металлы, как Rh, Pd, Pt, Mn, Co, Fe, Ni, Sc, La, V, Ce, Gd, Zr, Y, Ti и др., а также соединения этих элементов. При этом следует отметить значительное разнообразие кристаллических форм и химических состояний инкапсулированных металлов. Так, в работе [149], где в качестве катализаторов при синтезе нанотрубок использовались металлы группы железа (Fe, Co, Ni), внутри нанотрубок были обнаружены не только кристаллические частицы металлов (bcc-Fe, fcc-Co, fcc-Ni), но и карбиды  $X_3C$  ( $X$  — атом металла).

Особого внимания заслуживает работа [150], в которой были синтезированы углеродные нанотрубки, заполненные сверхпроводящим материалом TaC. Успешный результат этого эксперимента открывает перспективу использования углеродных нанотрубок в технологии сверхпроводников. Для получения инкапсулированных кристаллов порошок Ta чистотой 99,9 % и мелко измельченный графит смешивались в массовом соотношении  $\sim 0,6$  и впрессовывались в используемый в качестве анода графитовый стержень длиной 8 мм, внутренним диаметром 3 мм и внешним диаметром 6 мм. Дуга зажигалась в атмосфере He при давлении 100–300 Торр, напряжении 30 В, токе 30 А и межэлектродном расстоянии 2–3 мм. Диаметр неподвижного катода составлял 17 мм. Температура торцевой поверхности катода оценивалась в  $1500^\circ\text{C}$ . После осуществления разряда на поверхности катода образовался углеродный осадок с примесью частиц TaC, находившихся как на поверхности, так и в глубине материала осадка. Для выделения частиц TaC, инкапсулированных в графитовую обо-

лочку, образцы депозита (100 мг) помещали в 75 %-ный раствор серной кислоты и выдерживали в течение двух недель при температуре 80 °С. В результате частицы, не окруженные оболочкой, полностью растворялись в кислоте. Оставшиеся частицы многократно промывались дистиллированной водой, просушивались и диспергировались в этаноле с помощью ультразвука. После этого одну-две капли суспензии наносили с помощью пипетки на медную сетку, покрытую углеродом, для наблюдений с помощью электронного микроскопа. Как показывают наблюдения, в катодном осадке содержится большое количество кристаллов TaC, инкапсулированных в нанотрубки, и небольшое количество кристаллов, инкапсулированных в продолговатые или компактные многогранники. В материале, извлеченном с поверхности частично выработанного анода, наоборот, содержится большое количество частичек, заключенных в многогранные клетки, и небольшое число — в короткие нанотрубки. Далее будут рассмотрены частички, извлеченные из катодного осадка. Частицы TaC с характерными поперечными размерами в диапазоне от 2 до 20 нм и максимумом распределения при 6 нм заключены обычно в многослойные нанотрубки с расстоянием между слоями 0,3481 нм, что на 3,9 % превышает соответствующее значение для чистого графита. Структура инкапсулированного TaC изучалась методом рентгеновской дифракции. Она не отличается от обычной кристаллической структуры TaC, соответствующей структуре поваренной соли NaCl с постоянной решетки  $a_0 = 0,4455$  нм. Согласно результатам измерений магнитной восприимчивости сверхпроводящий переход наблюдался при  $T = 10$  К. Отличительная особенность TaC связана с его аномально высокой температурой плавления (3985 °С), которая максимальна для всех карбидов и заметно превышает температуру плавления пиролитического графита (2500–3500 °С). Это позволяет считать, что углеродная нанотрубка, заключающая в себе частичку карбида таллия, образуется после кристаллизации карбида.

Еще один интересный метод получения нанотрубок, заполненных металлом, продемонстрирован в работе [151], где в качестве металлсодержащего агента использовалось газообразное соединение железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Дуга с графитовыми электродами зажигалась в атмосфере He (50 мбар) и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (50–200 мбар), распадающегося при высоких температурах с выделением Fe. Напряжение на

электродах составляло 20 В, ток 100 А. Образующаяся в газовой фазе в результате горения разряда сажа диспергировалась в спирте и затем укреплялась на медной сетке для наблюдения с помощью электронного микроскопа. В саже, собранной со стенок камеры, присутствовали фуллерены, а также углеродные наночастицы, заключающие в себе частицы железа и карбида железа. Концентрация железа варьировалась путем изменения температуры резервуара жидкого  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , определяющей парциальное давление этого газа. Как показал химический анализ сажи, снятой со стенок камеры, концентрация железа находилась в диапазоне от 1,8 до 12 мас.%. В состав сажи входили наночастицы железа, заключенные в графитовую оболочку, а также значительное количество многослойных углеродных нанотрубок, часть которых была заполнена железом. Диаметр трубок составлял 20–65 нм, а длина достигала 2,5 мкм. Трубки имели далеко не прямолинейную форму и были заполнены металлом не по всей длине, а частично. Однако расстояние между слоями всегда было равным 0,34 нм. Заключенный в нанотрубки металл имел либо монокристаллическую, либо поликристаллическую структуру. В некоторых случаях в качестве включений присутствовали частицы FeC и  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит).

Наиболее детальное исследование особенностей заполнения углеродных нанотрубок различными металлами представлено в работе [152], автор которой на одной установке выполнил эксперименты по инкапсулированию внутрь нанотрубок 17 различных металлов. В экспериментальной установке, подробно описанной в более ранней работе [153], в качестве анода и катода использовались графитовые стержни диаметром 9 мм и длиной 42 и 72 мм соответственно. Отверстие в аноде диаметром 6 мм и глубиной 38 мм заполнялось смесью графита и металлического порошка. Дуга горела в течение 30–60 мин при межэлектродном расстоянии в несколько миллиметров, токе 100–110 А, напряжении 20–30 В и давлении He 450 Торр. Результаты экспериментов приведены в табл. 5. Различают два типа заполнения нанотрубок металлами. Первый тип наблюдается в случае Cr, Ni, Dy, Yb и Gd, когда имеет место однородное по длине нанотрубки заполнение металлом, который образует проволоку постоянного диаметра, ориентированную строго по направлению оси трубки. Это настоящие металлические провода, окруженные графитовой оболочкой и имеющие длину от 100 нм до

Таблица 5. Результаты экспериментов по заполнению нанотрубок металлами [151, 152]

Элемент	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Pb	Sn	Ta	W	Gd	Dy	Yb	Sm
Размер зерна металла, мкм	10	5	1	2	10	40	10	10	1	20	40	5	400	400	400	
Температура кипения, К	3562	2945	3135	3201	3187	2836	1180	4912	3237	2876	5731	5828	3539	2835	1467	
Заполнение нанотрубок	–	+	+	+	–	–	–		–	+	+	+	+	–	–	+
Незаполненные оболочки	–	+	+	+	+	–	–	–	–	+	+	+	+	–	–	+
Длина заполненной части трубки, нм		3000	200	200	1000				1000	3000	200	200	1200	600	200	10
Число дырок	0	7	5	3	2	0	0		2	0	0	0	7	5	1	9

1 мкм и более. Второй тип заполнения наблюдается в случае Pd, Fe, Co и Ni. В этом случае нанотрубки не полностью заполнены металлом, который присутствует в виде инкапсулированных частиц, расположенных в различных местах по длине нанотрубки и вблизи ее вершины. Диаметр этих нанотрубок непостоянен, хотя графитовые слои остаются ориентированными вдоль оси трубки. Во всех случаях, кроме Co и Cu, когда нанотрубки заполнены чистым металлом, образующим гранцентрированную кристаллическую структуру, металл входит в состав карбида. Так идентифицированы карбиды  $Fe_3C$  (цементит),  $Ni_3C$  и  $TiC$ .

Как видно из экспериментальных данных, представленных в табл. 5, образование металлических нанопроволочек внутри углеродных нанотрубок не зависит от температуры кипения металла. Отсюда следует, что на первой стадии синтеза нанотрубок температура дуги в области испарения превышает температуру кипения металла и графита. Наблюдаемая корреляция между фактом существования нанопроволочек и наличием у атома металла незаполненных электронных оболочек указывает на то, что в процессе заполнения нанотрубок ионы металла находятся в своем наиболее стабильном окислительном состоянии. Согласно данным табл. 5, чем больше число электронных вакансий в незаполненных оболочках, тем больше длина и выше качество нанопроволочек. Так, наилучшими металлами для получения проволочек являются  $Sr$  и  $Gd$ , имеющие максимальное число вакансий в незаполненных оболочках и образующие наиболее длинные проволоки.

Наряду с жидкими материалами, углеродные нанотрубки могут быть заполнены газообразными веществами. Такая возможность была, в частности, продемонстрирована в работе [154], в которой представлены результаты экспериментов по заполнению однослойных углеродных нанотрубок молекулярным водородом. Эти результаты имеют большое практическое значение, ибо они открывают возможность решения практически важной задачи безопасного хранения водорода, используемого в качестве топлива в экологически чистых автомобильных двигателях. Сажа, содержащая однослойные нанотрубки, синтезировалась в электрической дуге с графитовыми электродами, содержащими примесь порошка кобальта. При этом получались волокна длиной в несколько микрометров, состоящие из 7–14 скрученных в жгуты однослойных нанотрубок диаметром около 1,2 нм каждая. Наблюдались также наночастицы кобальта диаметром 5–50 нм, внедренные в аморфный углерод. Содержание Co составляло около 20 мас.%. Образцы сажи, содержащей однослойные нанотрубки, и (для сравнения) активированного угля помещались в пакеты из платиновой фольги с дырочками, обеспечивающими диффузию газа. Такие образцы выдерживались в водороде под давлением 300 Торр при 273 К в течение 10 мин, а в некоторых случаях еще 3 мин при 133 К, после чего они охлаждались до 90 К и откачивались. Содержание  $H_2$  в образцах определялось методом температурно программируемой десорбции. Как следует из измерений, интенсивность десорбции водорода из сажи, содержащей нанотрубки, примерно в 10 раз (при той же температуре) превышает соответствующее значение для активированного угля. Энергия активации десорбции оценивается значением  $19,6 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

Один из замечательных примеров заполнения нанотрубок материалами связан с осуществленным недавно заполнением однослойных нанотрубок молекулами фуллеренов [155, 156]. Образец сажи, полученный в результате лазерного распыления поверхности графита и содержащий наряду с однослойными нанотрубками также молекулы фуллерена  $C_{60}$ , подвергался горячей обработке в течение 14 ч при  $T = 1100^\circ\text{C}$ . 1–2 мг этого образца добавляли к 4 мл смеси (3:1) 90 %-ной серной и 70 %-ной азотной кислот, после чего полученная суспензия выдерживалась в течение 10 мин при  $T = 90^\circ\text{C}$ . После многократной промывки и высушивания полученный твердый материал исследовался с помощью электронного дифракционного микроскопа высокого разрешения. Для получения оптических спектров пропускания материал помещали в толуол. Измерения показали, что исследуемый материал представляет собой однослойные нанотрубки диаметром около 1,4 нм, частично заполненные цепочками молекул  $C_{60}$ . Расстояние между центрами молекул составляет около 1 нм, что совпадает с соответствующим значением в фуллерите. Степень заполнения нанотрубок молекулами фуллерена достигала 5,4 %.

## 7. Заключение

Подводя итоги рассмотрения проблем, относящихся к получению и исследованию эндодральных фуллеренов и родственных структур, следует констатировать, что этот круг проблем за короткий период времени сформировался в новое быстро развивающееся направление химической физики. Интерес к этому направлению со стороны многих исследовательских групп в первую очередь фундаментальный и связан с возможностью искусственного вмешательства в структуру молекул, а также с возможностью изучения последствий такого вмешательства. При этом наряду с известными способами внедрения атомных частиц в клетку фуллерена, основанными на использовании высоких давлений, ионных пучков либо продуктов ядерных реакций, значительный интерес представляет обсуждаемая в [16] возможность создания в фуллереновой оболочке химическим путем "окна", последующее заполнение клетки атомными частицами и закрытие оболочки. Практическая реализация такой программы может привести к качественному изменению традиционных взглядов на природу химического синтеза и существенно расширить класс искусственно синтезируемых эндодральных структур.

Состояние атомных частиц, заключенных в фуллереновую оболочку, уникально и не может быть воспроизведено каким-либо другим способом. Так, атомы металла передают, частично или полностью, свои валентные электроны на внешнюю часть фуллереновой оболочки, практически теряя свою химическую индивидуальность. Это определяет смещенное относительно центра молекулы положение атома внутри фуллереновой клетки и придает эндодральной молекуле постоянный дипольный момент. Электронная оболочка инкапсулированных атомов инертных газов, азота, фтора и др., наоборот, остается практически неизменной, что определяет центральное положение атома внутри клетки. Исследование свойств таких частиц существенно расширяет наши представления о поведении квантовых объектов в необычных условиях. Фундаментальный интерес представляют результаты исследования капил-

лярных явлений, которые наблюдаются при заполнении углеродных нанотрубок жидким материалом. Диаметр нанотрубки лишь в несколько раз превышает поперечный размер атома, и тот факт, что капиллярные явления даже на таких малых масштабах сохраняют свои основные качественные особенности, существенно расширяет наши представления в области физики жидкостей.

Возможности непосредственного практического применения эндоэдральных структур в технологии и технике физического эксперимента в настоящее время довольно ограничены, что связано в первую очередь с чрезвычайно высокой стоимостью производства таких структур. В этом отношении наиболее перспективными представляются заполненные нанотрубки, использование которых в качестве газовых накопителей, нанопроволочек и других объектов нанoeлектронных технологий является предметом исследований многих научных коллективов. Хотя указанные возможности далеки от практической реализации, уже сейчас можно отметить стимулирующее воздействие развития данного направления на такие области химической физики, как жидкостная хроматография, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, туннельная электронная спектроскопия высокого разрешения и др.

Таким образом, эндоэдральные структуры представляют собой новый класс объектов нанометровых размеров, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами и чрезвычайно перспективны для практического использования. Несомненно, в ближайшем будущем можно ожидать открытия новых интересных особенностей в поведении этих объектов, а также реализации потенциальных возможностей их практического применения.

Автор благодарен Б.М. Смирнову за полезную критику и INTAS за частичную поддержку в рамках Гранта 97-11894.

## Список литературы

- Kroto H W et al. *Nature* (London) **318** 162 (1985)
- Смолли Р Е *УФН* **168** 323 (1998)
- Керл Р Ф *УФН* **168** 331 (1998)
- Крото Г *УФН* **168** 343 (1998)
- Krättschmer W et al. *Nature* (London) **347** 354 (1990)
- Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **161** (7) 173 (1991)
- Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **163** (2) 33 (1993)
- Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **165** 977 (1995)
- Елецкий А В *УФН* **167** 945 (1997)
- Безмельницын В Н, Елецкий А В, Окунь М В *УФН* **168** 1195 (1998)
- Heath J R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **107** 7779 (1985)
- Taylor R et al. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1423 (1990)
- Chai Y et al. *J. Phys. Chem.* **95** 7564 (1991)
- Nagase S et al. *Chem. Phys. Lett.* **201** 475 (1993)
- Bethune D S et al. *Z. Phys. D* **26** 153 (1993); *Nature* (London) **366** 123 (1993)
- Hirsch A *The Chemistry of the Fullerenes* (Stuttgart: G. Thieme Verlag, 1994)
- Guo T et al. *Science* **257** 1661 (1992)
- Johnson R D et al. *Nature* (London) **355** 239 (1992)
- Hoinkis M et al. *Chem. Phys. Lett.* **198** 461 (1992)
- Yannoni C S et al. *Science* **256** 1191 (1992); *Synth. Metals* **59** 279 (1993)
- Stevenson S et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 2833 (1998)
- Bandow S et al. *J. Phys. Chem.* **97** 6101 (1993)
- Fuchs D, Adelman P, Michel R, in *Progress in Fullerene Research. Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Austria, 1994* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1994) p. 108
- Shinohara H et al. *J. Phys. Chem.* **98** 8597 (1994)
- Bandow S et al. *J. Phys. Chem.* **96** 9609 (1992)
- Lebedkin S et al. *Appl. Phys. A* **66** 273 (1998)
- Pradeep T et al. *Ind. J. Chem. A* **31** F17 (1992)
- Mieno T *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (2) L762 (1998)
- Mieno T, Dewa T, Sakurai A, in *Proc. XXIII ICPICG, Hoboken, USA 1995* Vol. 1, p. 89
- Mieno T *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** L591 (1996)
- Saunders M et al. *Science* **259** 1428 (1993); **271** 1693 (1996)
- Khong A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **120** 6380 (1998)
- Saunders M et al. *Chem. Phys. Lett.* **248** 127 (1996)
- Saunders M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **116** 2193 (1994)
- DiCamillo B A et al. *J. Phys. Chem.* **100** 9197 (1996)
- Saunders M et al. *Nature* (London) **367** 256 (1994)
- Saunders M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **117** 256 (1995)
- Saunders M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **116** 3621 (1994)
- Brink C et al. *Chem. Phys. Lett.* **286** 28 (1998); **290** 551 (1998)
- Christian J J, Wan Z, Anderson S L *Chem. Phys. Lett.* **199** 373 (1992)
- Christian J J, Wan Z, Anderson S L *J. Phys. Chem.* **96** 10597 (1992)
- Murphy T A et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 1075 (1996)
- Weidinger A et al. *Appl. Phys. A* **66** 287 (1998)
- Knapp C et al. *Chem. Phys. Lett.* **272** 433 (1997)
- Grupp A et al., in *Molecular Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1998) p. 224
- Pietzak B et al. *Chem. Phys. Lett.* **279** 259 (1997)
- Weidinger A et al., in *Molecular Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1998) p. 173
- Murphy T A et al., in *Fullerene and Fullerene Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 190
- Pietzak B et al., in *Molecular Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1998) p. 180
- Tellmann R et al. *Nature* (London) **382** 407 (1996); in *Fullerenes and Fullerene Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 168
- Krawez N et al., in *Molecular Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1998) p. 180
- Kusch Ch et al. *Appl. Phys. A* **66** 293 (1998)
- Campbell E E B et al. *J. Phys. Chem. Solids* **58** 1763 (1997)
- Gromov A et al. *Chem. Comm.* 2003 (1997)
- Campbell E E B et al. *Chem. Phys.* **239** 299 (1998)
- Yoshi K et al. *Appl. Phys. Lett.* **61** 2782 (1992)
- Ohtsuki T et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 3522 (1996)
- Ohtsuki T et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 967 (1998)
- Gadd G E et al. *Chem. Phys. Lett.* **270** 108 (1997)
- Gadd G E et al. *Chem. Phys. Lett.* **261** 221 (1996)
- Kikuchi K et al. *J. Am. Chem. Soc.* **116** 9775 (1994)
- Sueki K et al. *Chem. Phys. Lett.* **291** 37 (1998)
- Sato W et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 133 (1998)
- Haufler R E et al. *J. Phys. Chem.* **94** 8634 (1990)
- Diederich F et al. *Science* **252** 548 (1991)
- Michel R H et al., in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 89
- Shinohara H et al. *J. Phys. Chem.* **97** 4259 (1993)
- Shinohara H et al. *J. Phys. Chem.* **98** 2008 (1994)
- Kikuchi K et al. *Chem. Phys. Lett.* **216** 67 (1993)
- Stevenson S et al. *Anal. Chem.* **66** 2675; 2680 (1994)
- Shinohara H et al., in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Proc. Electrochemical Society, Vol. 94-24, Eds K M Kadish, R S Ruoff) (Pennington, N.J.: Electrochemical Soc., 1994) p. 1361
- Capp C et al. *J. Am. Chem. Soc.* **116** 4987 (1994)
- Xiao J et al. *J. Am. Chem. Soc.* **116** 9341 (1994)
- Savina M et al., in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Proc. Electrochemical Society, Vol. 94-24, Eds K M Kadish, R S Ruoff) (Pennington, N.J.: Electrochemical Soc., 1994) p. 1309
- Kubozono Y et al. *Chem. Lett.* 457 (1995); 453 (1996); 1061 (1996)
- Kubozono Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **118** 6998 (1996)
- Yamamoto K et al. *J. Phys. Chem.* **98** 12831 (1994)
- Fowler P W, Manolopoulos D E *An Atlas of Fullerenes* (Oxford: Clarendon Press, 1995)

79. Yamamoto E et al. *J. Am. Chem. Soc.* **118** 2293 (1996)
80. Nakane T et al., in *Molecular Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1998) p. 193
81. Xu Z et al. *J. Am. Chem. Soc.* **118** 11309 (1996)
82. John T, Dennis S, Shinohara H *Appl. Phys. A* **66** 243 (1998)
83. Hennrich F H et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** 1732 (1996)
84. Dennis S, Shinohara H *Chem. Comm.* (1998)
85. Kirbach U, Dunsch L *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** 2380 (1996); *Angew. Chem.* **108** 2518 (1996)
86. Shinohara H et al. *Mater. Sci. Forum.* **232** 207 (1996)
87. Nagase S, Kobayashi K, Akasaka T, in *Fullerenes and Fullerene Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 161
88. Weaver J H et al. *Chem. Phys. Lett.* **190** 460 (1992)
89. Poirier D M et al. *Phys. Rev. B* **49** 17403 (1994)
90. Kessler B et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 2289 (1997); in *Molecular Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1998) p. 207
91. Pichler T et al., in *Molecular Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1998) p. 211
92. Weidinger A et al., in *Electronic Properties of Novel Materials — Progress in Molecular Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 442, Eds H Kuzmany et al.) (Woodbury, New York: AIP, 1998) p. 363
93. Mauser H, Clark T, Hirsch A, in *Electronic Properties of Novel Materials — Progress in Molecular Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 442, Eds H Kuzmany et al.) (Woodbury, New York: AIP, 1998) p. 392
94. Lu J, Zhang X, Zhao X *Chem. Phys. Lett.* **312** 85 (1999)
95. Kuran P et al. *Chem. Phys. Lett.* **292** 580 (1998)
96. Pichler T et al. *Appl. Phys. A* **66** 281 (1998)
97. Ding J, Yang S J. *Am. Chem. Soc.* **118** 11254 (1996)
98. Ding J et al. *Chem. Phys. Lett.* **261** 92 (1996)
99. Park C et al. *Chem. Phys. Lett.* **213** 196 (1993)
100. Rübbsam M et al. *Chem. Phys. Lett.* **240** 615 (1995); in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 117
101. Shinohara H et al. *J. Phys. Chem.* **99** 13769 (1995)
102. Laasonen K, Andreoni W, Parrinello M *Science* **258** 1916 (1992)
103. Lin N et al. *J. Phys. Chem.* **102** 4411 (1998)
104. Hulman M et al., in *Electronic Properties of Novel Materials — Progress in Molecular Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 442, Eds H Kuzmany et al.) (Woodbury, New York: AIP, 1998) p. 378
105. Miyake Y *J. Phys. Chem.* **100** 9579 (1996)
106. Nagase S, Kobayashi K *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1837 (1994)
107. Hummelen J C et al. *Science* **269** 1554 (1995)
108. Lamparts I et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** 2257 (1995)
109. Averdung J et al. *Tetrahedron* **51** 6977 (1995)
110. Akasaka T et al. *Chem. Lett.* 945 (1999)
111. Hummelen J S et al. *Science* **271** 1554 (1995)
112. Nuber B, Hirsch A *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1421 (1996)
113. Bellavia-Lund C et al. *J. Am. Chem. Soc.* **119** 8101 (1997)
114. Gruss A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **119** 8728 (1997)
115. Van Loosdrecht P et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 3415 (1994)
116. Kato T et al. *J. Phys. Chem.* **51** 13425 (1993)
117. Sato W et al. *Phys. Rev. B* **58** 10850 (1998)
118. Hasegawa Y et al. *Phys. Rev. B* **56** 6470 (1997)
119. Vorobyev V S, Eletsii A V *Chem. Phys. Lett.* **254** 263 (1996)
120. Fuchs D, Rietschel H, in *Fullerenes and Fullerene Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 186
121. Knorr S et al. *Appl. Phys. A* **66** 257 (1998); in *Molecular Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1998) p. 211
122. Allen K, Hellman F J. *Chem. Phys.* **111** 5291 (1999)
123. Bethune D S et al., in *Progress in Fullerene Research. Int. Winter-school on Electronic Properties of Novel Materials, Austria, 1994* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1994) p. 102
124. Beyers R H M et al. *Nature* (London) **370** 196 (1994)
125. Saito Y et al. *Phys. Rev. B* **48** 9182 (1993)
126. Muto S et al. *Phil. Mag. B* **67** 443 (1993)
127. Lin N et al. *Phys. Rev.* **58** 2126 (1998)
128. Takata M et al., in *Fullerenes and Fullerene Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 155
129. Heiney P A et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 2911 (1991)
130. David W I F et al. *Europhys. Lett.* **18** 219 (1992)
131. Ishibashi M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L1265 (1994)
132. Waiblinger M et al., in *Electronic Properties of Novel Materials — Progress in Molecular Nanostructures* (AIP Conf. Proc., Vol. 442, Eds H Kuzmany et al.) (Woodbury, N.Y.: AIP, 1998) p. 388
133. Akasaka T, Nagase S, Kobayashi K, in *Fullerenes and Fullerene Nanostructures* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1996) p. 200
134. Akasaka T et al. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1343 (1995)
135. Akasaka T et al. *Tetrahedron* **52** 5015 (1995)
136. Suzuki T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **117** 9606 (1995)
137. Akasaka T et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** 2139 (1995)
138. Akasaka T et al. *Nature* (London) **374** 600 (1995)
139. Weidinger A et al. *Appl. Phys. A* **66** 287 (1998)
140. McElvany S W J. *Phys. Chem.* **96** 4935 (1992)
141. Iijima S *Nature* (London) **354** 56 (1991)
142. Pederson M R, Broughton J Q *Phys. Rev. Lett.* **69** 2689 (1992)
143. Ajayan P M, Iijima S *Nature* (London) **361** 333 (1993)
144. Ebbesen T W *Physics Today* (6) 26 (1996)
145. Ebbesen T W *Ann. Rev. Mater. Sci.* **24** 235 (1994)
146. Ebbesen T W J. *Phys. Chem. Solids* **57** 951 (1996)
147. Tsang S C et al. *Nature* (London) **372** 159 (1994)
148. Tsang S C et al. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1803 (1995)
149. Saito Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **212** 379 (1993)
150. Yosida Y *Appl. Phys. Lett.* **64** 3048 (1994)
151. Zhang G L J. *Appl. Phys.* **80** 579 (1996)
152. Loiseau A *Fullerene Science and Technology* **4** (6) 1263 (1996)
153. Guerret-Piecourt C et al. *Nature* (London) **372** 761 (1994)
154. Dillon A C et al. *Nature* (London) **386** 377 (1997)
155. Smith B W, Monthieux M, Luzzi D E *Nature* (London) **396** 323 (1998)
156. Berteaux B et al. *Chem. Phys. Lett.* **310** 21 (1999)

## Endohedral structures

### A.V. Eletsii

Russian Research Center "Kurchatov Institute"  
Kurchatov Square 123182 Moscow, Russian Federation  
Tel./Fax (7-095) 196-72 80  
E-mail: eletsii@imp.kiae.ru

The current status of and prospects for studies on endohedral structures — fullerene molecules or carbon nanotubes with one or more atoms inside — are reviewed. Methods for synthesizing and studying such structures are considered and results obtained are discussed. The charge state and the geometrical position of fullerene-encapsulated atoms and the chemical properties of the resulting endohedral compound are analyzed. Following the development, in recent years, of methods for producing macroscopic quantities of such molecules in a pure form, a new area of research has formed, that of determining the physical and chemical properties and other characteristics of substances consisting of endohedral fullerene molecules. Results of such studies and future prospects for this field are analyzed.

PACS numbers: **36.40. + d**, **61.46. + w**, **61.48. + c**, **85.42. + m**  
Bibliography — 156 references

Received 30 July 1999