

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

538.95

**КЛАСТЕР  $C_{60}$  — НОВАЯ ФОРМА УГЛЕРОДА***А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов*

(Институт высоких температур АН СССР)

*Структура кластера  $C_{60}$ . — Генерация кластеров  $C_{60}$ . — Распад кластеров углерода. — Спектроскопия  $C_{60}$ . — Сажа и кластер  $C_{60}$ . — Макроструктуры, состоящие из кластеров  $C_{60}$ .*

**Введение**

Исследования кластеров<sup>(1\*)</sup> — систем, состоящих из конечного числа связанных атомов — свидетельствует о влиянии структуры кластера на его стабильность [1, 2]. Этот факт проявляется в существовании магических чисел — числа атомов в кластере, при котором он имеет наибольшую стабильность. Реальное выражение указанного факта состоит в том, что интенсивность выходящего из источника потока заряженных кластеров с магическим числом выше, чем соответствующие потоки кластеров с меньшим и большим на единицу числом атомов в них. Каждому элементу или сорту кластеров соответствует определенный набор магических чисел в соответствии со структурой кластера. Например, магическими числами для ксенона являются 13, 16, 19, 55, 71, 87, 147 [3 — 6], часть из которых отвечает структуре икосаэдра, характерной для кристалла инертного газа.

Одним из магических чисел углерода является  $n = 60$ . Кластер  $C_{60}$  имеет структуру покрышки футбольного мяча (рис. 1) [7] и резко выделяется среди кластеров с соседними значениями  $n$  своей стабильностью. Атомы углерода занимают вершины 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, которые покрывают поверхность сферы таким образом, что каждый пятиугольник имеет общие границы только с шестиугольниками, а каждый шестиугольник граничит с тремя пятиугольниками и тремя шестиугольниками. Замкнутость структуры кластера приводит к высокой инертности, т.е. к низкой реакционной способности. Повышенная стабильность и высокая инертность кластера  $C_{60}$  позволяет создавать такие условия, когда при испарении графита лазерным излучением испаряемый углерод в основном состоит из кластеров  $C_{60}$ . Такие кластеры можно высадить на подложку и таким способом перевести углерод в новое устойчивое состояние. Таким способом

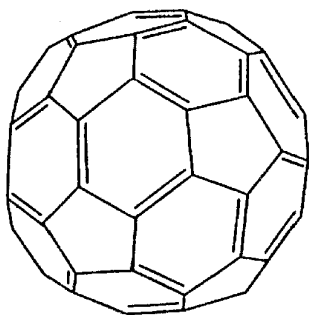


Рис. 1. Структура кластера  $C_{60}$

получают новую форму углерода, которая является новым интересным материалом. Однако интерес к кластеру  $C_{60}$  не ограничивается проблемой создания новых материалов. Как соединение углерода с повышенной стабильностью он может играть определенную роль в образовании сажи — продукта неполного сгорания углеродосодержащих соединений. В частности, в пламенах органических топлив с высокой интенсивностью излучения светят частицы сажи, которые являются промежуточным продуктом процесса окисления и далее сгорают. Присутствие кластера  $C_{60}$  в саже может отразиться на оптических свойствах пламени, поскольку в силу своей структуры кластер  $C_{60}$  отличается по оптическим свойствам от других разновидностей сажи.

Хотя вопрос о существовании кластера  $C_{60}$  ранее обсуждался неоднократно (см., например, [9 — 14]), история современных исследований началась с работы [15], в которой кластер  $C_{60}$  был зафиксирован как кластер с магическим числом атомов в нем. Это послужило началом для исследования разных свойств данного кластера [16 — 21]. Следующий шаг был сделан в 1990 г. и связан с созданием технологии производства кластеров  $C_{60}$ , которая позволила перерабатывать углерод графита, в основном, в кластеры  $C_{60}$  [22 — 27]. Такая возможность позволяет выделить данный кластер среди кластеров с магическими числами и рассматривать его как новую форму углерода. Высокая инертность кластеров  $C_{60}$  позволяет сохранять их реально бесконечно долго. Это открывает возможность сконструировать из кластеров  $C_{60}$  кристалл. Таким образом, кластеры  $C_{60}$  являются новой и устойчивой формой углерода.

Все сказанное привлекает внимание исследователей к кластеру  $C_{60}$  и требует более внимательного анализа его свойств. В данном обзоре собрана информация по современным исследованиям кластера  $C_{60}$ , анализируются его свойства и процессы, в которых он участвует.

## 2. Структура кластера $C_{60}$

Атом углерода имеет электронную оболочку  $s^2p^2$ . Эта оболочка обеспечивает оптимальную структуру углерода, когда соседние атомы, образуют пятиугольники или шестиугольники<sup>(2\*)</sup>. Такая структура имеет место и в модификациях твердого углерода — алмазе и графите, она является оптимальной для наиболее устойчивых кластеров углерода. Все эти кластеры имеют структуру замкнутой поверхности, на которой находятся атомы углерода. Эта замкнутая поверхность выложена шестиугольниками и пятиугольниками. На рис. 2 представлено семейство таких кластеров [7], куда следует также отнести представленный на рис. 1 кластер  $C_{60}$ .

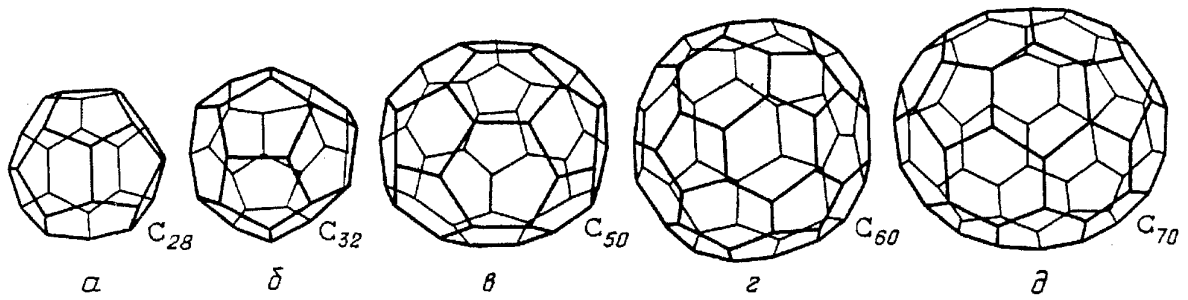


Рис. 2. Кластеры углерода с замкнутой структурой, составленные из пятиугольных и шестиугольных колец углерода. Число атомов в кластере: 28 (а), 32 (б), 50 (в), 60 (г), 70 (д) [7]. Эти числа являются магическими для кластеров углерода

Наиболее эффективный способ получения кластеров  $C_{60}$  — испарение графита. Очевидно, имеется аналогия в структуре кластера  $C_{60}$  и графита. Используем эту аналогию для анализа структуры кластера  $C_{60}$ .

На рис. 3 представлена структура графита. Графит имеет слоистую структуру (см. [28, 29]), каждый слой выложен шестиугольниками. Длина стороны шестиугольника составляет 0,142 нм, расстояние между слоями 0,335 нм, причем атомы соседних слоев расположены не друг над другом, а смещены на половину постоянной решетки. Разумно считать, что кластер  $C_{60}$  составлен из тех же шестиугольников, что и графит. Определим его радиус. Рассечем кластер плоскостью, которая проходит через его центр и разделяет кластер на симметричные части. Эта плоскость рассечет 4 шестиугольника и 4 пятиугольника пополам и пройдет через 2 стороны шестиугольника. Периметр фигуры пересечения равен  $10a + 4b \approx 16,16a$ , где  $a$  — сторона шестиугольника,  $b \approx 1,54a$  — высота пятиугольника. Если считать, что периметр совпадает с длиной окружности  $2\pi R$ , возникающей при рассечении шара, в который вписан кластер, плоскостью, то радиус шара равен  $R = 2,57a$ . Замена прямых отрезков фигуры пересечения дугами несколько увеличит длину окружности, которая окажется равной  $16,46a$ . Соответственно, радиус шара  $R = 2,62a = 0,37$  нм. Хотя и эта операция не совсем корректна, поскольку на поверхности шара находятся только вершины фигур, ее точность оценивается в 1%, что не выходит за рамки погрешности модели.

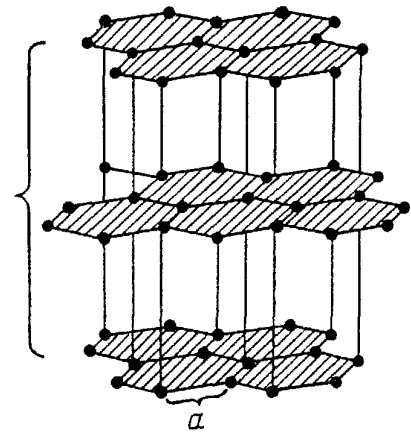


Рис. 3. Структура графита

Связь между структурой графита и структурой замкнутого кластера углерода проявляется и в механизме образования кластера. При умеренном нагревании графита разрывается связь между отдельными слоями графита, и испаряемый слой разбивается на отдельные фрагменты. Эти фрагменты представляют собой комбинацию шестиугольников, и из них идет далее построение кластера. Можно предложить разные модели, каким образом из фрагментов можно собрать кластер. Для построения рассматриваемого кластера  $C_{60}$  простейшим способом, казалось бы, можно взять 10 шестиугольников, содержа-

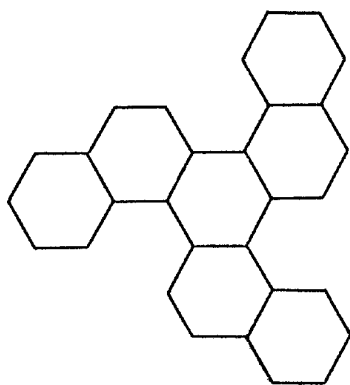


Рис. 4. Фрагмент графита, который может составить половину кластера  $C_{60}$

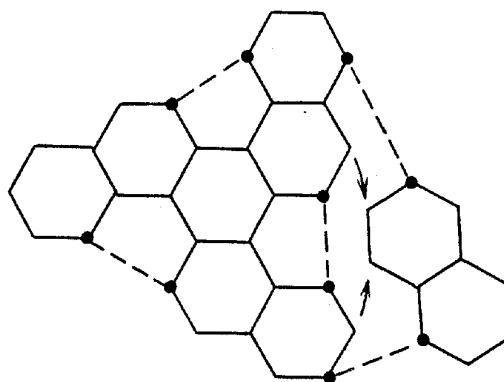


Рис. 5. Характер формирования части замкнутого кластера углерода из фрагментов графита. Показано объединение двух фрагментов. Большой фрагмент, состоящий из 7 шестиугольников (30 атомов), сворачивается в объемную структуру, так что пунктирные линии замыкают соответствующие стороны пятиугольника. Далее фрагмент, состоящий из двух шестиугольников (10 атомов), образует с большим фрагментом шестиугольник (замыкается стрелками) и два пятиугольника (замыкаются пунктирами). Таким способом из данных фрагментов создается часть кластера  $C_{60}$ , содержащая 40 атомов и включающих в себя 6 замкнутых пятиугольников и 10 замкнутых шестиугольников. Кластер  $C_{60}$  можно получить из этого фрагмента путем добавления к нему еще двух фрагментов, представляющих собой двойные шестиугольники

ших 60 атомов, и объединить их в замкнутую структуру. Однако для данной структуры это невозможно сделать, не разрезая некоторые шестиугольники. Это объясняется, прежде всего, тем, что, хотя правильными шестиугольниками легко выкладывается плоская поверхность, ими не может быть выложена замкнутая сферическая поверхность, радиус которой соизмерим со стороной шестиугольника. Кроме того, в данной структуре невозможно выделить 10 шестиугольников, не имеющих друг с другом общих вершин. Однако данная структура допускает сборку из 6 независимых двойных шестиугольников, каждый из которых содержит по 10 атомов. Это, видимо, является простейшим способом сборки. Такой способ может быть модифицирован, если собирать кластер из фрагментов, состоящих из двойных шестиугольников. В частности, на рис. 4 представлен один из таких фрагментов. Рассматриваемый кластер  $C_{60}$  состоит из двух фрагментов, представленных на этом рисунке.

Существенным элементом сборки кластеров с замкнутой структурой является превращение плоской структуры в объемную. Типичный случай такого превращения при сборке объемного кластера показан на рис. 5. Это происходит в результате замыкания углеродных связей и приводит к образованию пространственных пятиугольных и шестиугольных конфигураций углерода. Этот процесс может продолжаться далее и создавать более сложные кластеры (рис. б). Существенно при этом, что сборка кластеров сопровождается присоединением целых фрагментов, содержащих шестиугольные конфигурации угле-

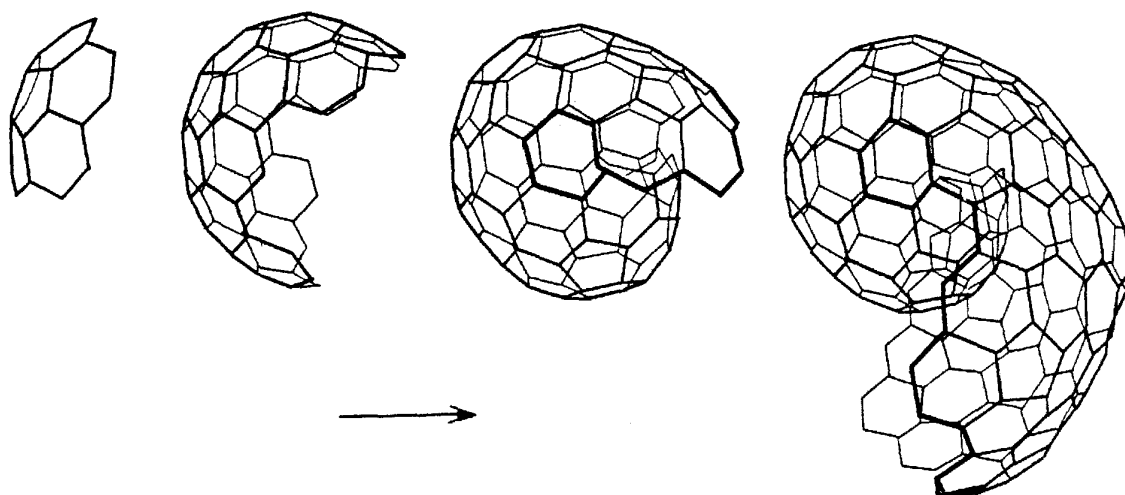


Рис. 6. Сборка больших кластеров из шестиугольных фрагментов на разных стадиях процесса [7]

рода, а не присоединением отдельных атомов. Это принципиальная особенность углерода, которая существенна не только в образовании замкнутых кластеров углерода, но и сажи.

### 3. Генерация кластеров $C_{60}$

Поскольку структура рассматриваемого кластера близка к структуре графита, оптимальный способ получения этих кластеров основан на термическом испарении графита. Характерный масс-спектр заряженных кластеров, образующихся при лазерном испарении графита, представлен на рис. 7 [21]. Как видно, более стабильными являются кластеры с четным числом атомов углерода.

При выборе оптимальных условий генерации кластеров  $C_{60}$  необходимо учесть, что нагревание графита должно быть умеренным. Тогда оно позволит разрушить связи между отдельными слоями графита, но не приведет к разложению испаряемого углерода на отдельные атомы. При этом испаряемый графит будет состоять из фрагментов, включающих в себя шестиугольные конфигурации атомов углерода. Из этих фрагментов и происходит сборка кластера  $C_{60}$ .

Испарение графита, сопровождающееся образованием потока таких фрагментов с его поверхности, происходит либо в результате омического нагрева графитового электрода [26], либо в результате лазерного облучения поверхности графита [23]. Существенную роль при этом играет буферный газ, в качестве которого обычно используется гелий. Основная роль гелия, по-видимому, связана с охлаждением фрагментов, которые, очевидно, имеют высокую степень колебательного возбуждения, что препятствует образованию из этих фрагментов стабильных структур. Кроме того, атомы гелия уносят

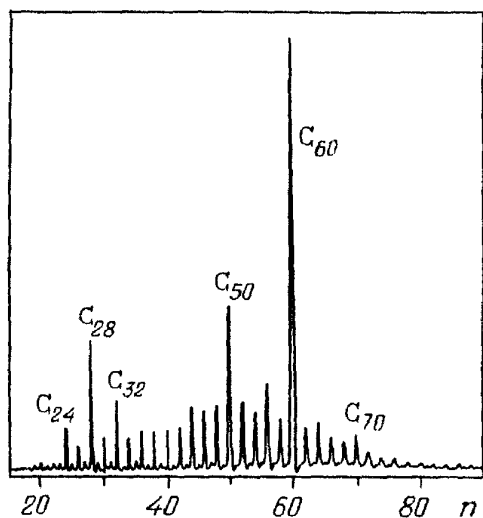


Рис. 7. Типичный масс-спектр продуктов термического испарения [21]

энергию, выделяющуюся при объединении фрагментов. Преимущество гелия перед другими типами буферного газа связано с характерной для этого атома высокой эффективностью тушения колебательно возбужденных молекул. Ясно, что существует оптимальное давление буферного газа, ибо при высоких давлениях затруднена агрегация фрагментов углерода. Опыт показывает, что оптимальное давление гелия находится в диапазоне 50 — 100 торр.

Как видно из рис. 7, поток фрагментов углерода, образующийся в результате термического испарения поверхности графита, содержит, наряду с кластерами  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ,

большое количество более легких кластеров с четным числом атомов углерода. При соответствующих условиях значительная часть этих кластеров преобразуется в кластеры  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Для этого необходимо выдержать угольный конденсат в течение нескольких часов либо при температуре 500 — 600°C, либо при более низкой температуре в виде раствора в неполярном растворителе. Кинетика образования  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в указанных условиях детально не установлена, однако можно предположить, что она включает в себя множество процессов образования и разрыва углеродных связей. Цепочка таких процессов обрывается в результате образования кластеров с повышенной стабильностью. Тем самым по прошествии достаточно длительного времени практически весь угольный конденсат переходит в стабильную форму  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Таким образом, процедура получения угольного конденсата с высоким содержанием  $C_{60}$  включает в себя две стадии, первая из которых состоит в термическом испарении или распылении графитовой поверхности, а вторая — в объединении продуктов такого распыления в стабильные образования. Указанные обстоятельства определяют степень сложности технологам получения угольного конденсата с высоким относительным содержанием  $C_{60}$ .

Так, в работах [23 — 25], посвященных исследованию спектров комбинационного рассеяния кластеров  $C_{60}$ , угольный конденсат, образующийся в результате омического нагрева графитового стержня (степень чистоты графита 99,99%) в гелии при давлении 100 торр, собирался на стеклянный диск. Примерно 20 мг полученной при этом черной пудры, которая соскабливалась с диска в воздухе, закладывалась в небольшую ячейку, изготовленную из нержавеющей стали и имеющую сопло с внутренним диаметром 2 мм. Ячейка помещалась в камеру, давление в которой поддерживалось на уровне  $10^{-5}$  торр. Нагрев ячейки до температуры 500 — 600°C приводил к истечению из сопла частичек угольного конденсата, которые собирались далее на тонкой вольфрамовой ленте и образовывали на ней слой толщиной в несколько микрон. Масс-спектр этих частичек исследовался с помощью поверхностного ис-

парения под действием KrF-лазера с энергией импульса 60 мкДж и диаметром луча 0,25 мм. Облучение лазером вольфрамовой ленты с напыленным слоем угольного конденсата вызывает их десорбцию с поверхности. Для ионизации частиц используется ArF-лазер с энергией импульса 200 мкДж и диаметром луча 1,5 мм. На рис. 8 представлены масс-спектры угольного конденсата, полученные таким образом при двух значениях температуры испарительной ячейки. Как видно, в обоих случаях преобладает кластер  $C_{60}$ ; кроме того, заметный вклад вносит кластер  $C_{70}$ . Едва различимы сигналы, обусловленные присутствием кластеров  $C_{58}$ ,  $C_{56}$ ,  $C_{54}$ . В качестве буферного газа при измерениях использовался аргон.

Несколько более сложная методика приготовления угольного конденсата с высоким содержанием  $C_{60}$  использована в работах [25 — 27]. Начальной стадией этой методики также служил процесс омического нагрева и термического испарения графитового стержня в атмосфере гелия при давлении 100 торр. Образующийся при этом угольный конденсат осторожно соскабливался с поверхности коллектора и заливался бензолом. В результате последующего просушивания суспензии образуется темно-коричневый или черный кристаллический материал. Вместо бензола с успехом использовались и другие неполярные растворители, такие как  $CS_2$  или  $CCl_4$ . Как показывают измерения, использование суспензии приводит к значительному увеличению относительного выхода кластеров  $C_{60}$ . Описанная методика позволяет нарабатывать на одной установке до 100 мг в день углеродного конденсата с высоким содержанием  $C_{60}$ . Типичные масс-спектры продукта, полученные с помощью времяпролетного масс-спектрометра, представлены на рис. 9. Распыление слоя

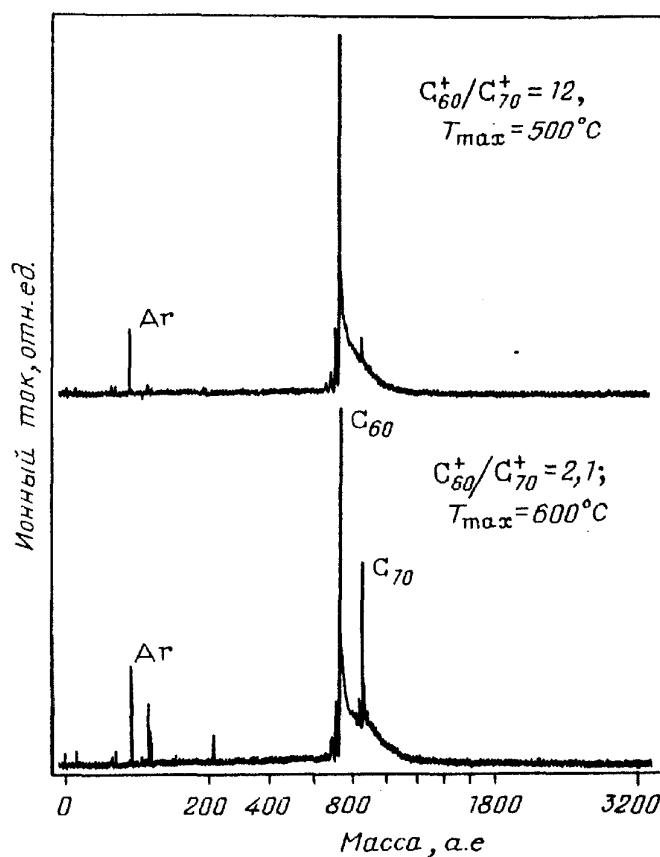


Рис. 8. Масс-спектр кластеров, полученных с помощью лазерного испарения углеродного конденсата при различных температурах испарительной ячейки [22]

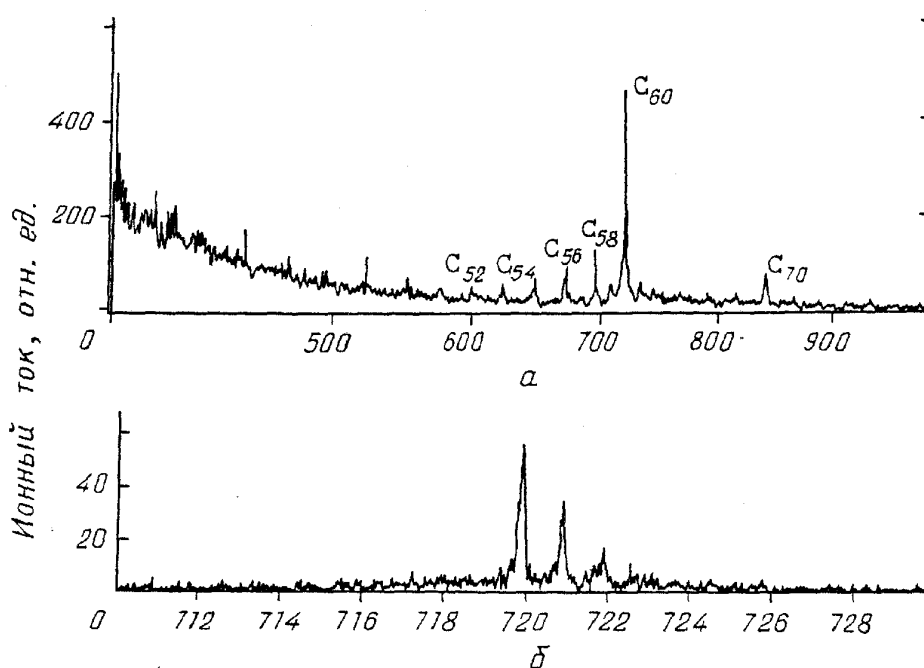


Рис. 9. Масс-спектр кластерных ионов углерода, образуемых при испарении графитовых электродов в атмосфере гелия [25]. *а* — Спектр низкого разрешения. *б* — Спектр высокого разрешения, пики с  $M = 721$  и  $722$  соответствуют кластерам  $C_{60}$  с одним и двумя изотопами  $^{13}C$

конденсата осуществлялось путем облучения его пучком ионов  $Ag^+$  с энергией 5 кэВ. При этом отношение выхода ионов  $C_{70}^+$  к  $C_{60}^+$  составляло  $\sim 0,1$ . Замена пучка ионов  $Ag^+$  электронным пучком приводила к уменьшению величины этого отношения до  $\sim 0,02$ . Такой же порядок этого отношения достигается при лазерном облучении угольного конденсата [16, 30]. Дальнейшее развитие описанная технология получила в работе [31], где для выделения  $C_{60}$  из смеси кластеров  $C_{60}/C_{70}$  использовалась хроматографическая методика.

#### 4. Распад кластеров углерода

Полезная информация о стабильности кластеров углерода следует из анализа процессов разрушения этих кластеров. Исследование мономолекулярного распада кластеров углерода с  $n \geq 30$  показывает, что стабильность кластеров с четными значениями  $n$  значительно превышает стабильность кластеров с нечетными значениями  $n$ . При этом как в случае мономолекулярного распада [20], так и в случае фотодиссоциации [32] основной канал распада молекул  $C_n$  с четными значениями  $n$  связан с отщеплением фрагмента  $C_2$ . Этот факт сам по себе вызывает удивление, поскольку энергия связи фрагмента  $C_2$  меньше соответствующего значения для  $C_3$  [33]. При распаде кластеров  $C_n$  ( $n$  — нечетное) наиболее вероятно отщепление атома углерода. Тем самым складывается ситуация, способствующая выживанию кластеров с четными значениями  $n$ , а доля кластеров с нечетными  $n$  не превышает 1 % [32]. Приведенные экспериментальные факты могут служить указанием на структурные особен-



ности кластеров  $C_n$  с большим значением  $n$ , которые заключаются в отсутствии острых углов и граней [20, 34 — 36].

Более подробному исследованию указанного вопроса посвящена работа [35], где измерены энергетические спектры продуктов мономолекулярного распада кластеров  $C_{58}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{62}$ . Эти измерения позволили оценить энергию отрыва фрагмента  $C_2$  от указанных выше кластеров, а также величину энергетического барьера, препятствующего их распаду. Кластерные ионы углерода, создаваемые в результате лазерного облучения графитового стержня, ускорялись в электрическом поле до энергии  $\approx 8$  кэВ, селективировались по массам с помощью постоянного магнита и претерпевали мономолекулярный распад в камере длиной 1 м, свободной от действия внешних полей. Продукты распада анализировались по массе и энергии и детектировались с помощью фотоумножителя. Обработка полученных при этом энергетических спектров продуктов распада позволила определить значения константы скорости мономолекулярного распада  $K_d$ , среднее значение кинетической энергии  $\langle E_d \rangle$ , высвобождающейся в результате распада, среднее значение энергии отрыва фрагмента  $C_2$  от кластера  $E_0$  и среднее значение внутренней энергии кластера  $E_{int}$ . Все эти данные представлены в табл. I, где приведены также значения доли распавшихся кластеров данного сорта. Как видно, значение константы скорости распада кластера  $C_{60}$  в несколько раз ниже, чем соответствующие значения для кластеров, отличающихся количеством атомов на два.

Таблица I. Параметры, характеризующие мономолекулярный распад кластеров  $C_n^+$  [35]:  $C_n^+ \rightarrow C_{n-2}^+ + C_2$

$n$	$K_d, 10^{-4} \text{ с}$	$\langle E_d \rangle, \text{ эВ}$	Доля распавшихся кластеров	$E_0, \text{ эВ}$	$E_{int}, \text{ эВ}$
58	$1,7 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,1$	$0,19 \pm 0,02$	$4,5 \pm 0,5$	$39 \pm 2$
60	$0,7 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,02$	$4,6 \pm 0,5$	$39 \pm 2$
62	$3,3 \pm 0,5$	$0,3 \pm 0,1$	$0,30 \pm 0,02$	$3,0 \pm 0,5$	$26 \pm 2$

Некоторое представление о механизме распада кластера  $C_{60}$ , а следовательно, о его структуре, может быть получено на основании анализа результатов измерения спектра энергии разлета продуктов распада (в системе центра масс). Указанные результаты, полученные на основании обработки экспериментальных данных [35], сравниваются с результатами расчетов, выполненных на основании модельных представлений о структуре кластера  $C_{60}$ . Как видно из сравнения, результаты расчета слабо чувствительны к принятым предположениям о структуре кластера и определяются главным образом лишь закладываемыми в расчет значениями внутренней энергии кластера  $E_{int}$  и энергии отрыва  $\langle E_d \rangle$  фрагмента  $C_2$ . Это позволило [35] определить значения указанных параметров, приведенные в табл. I. При анализе этих значений бросается в глаза незначительное различие энергетических характеристик кластеров  $C_{60}^+$  и  $C_{58}^+$ , которые в свою очередь, существенно отличаются от

соответствующих параметров кластера  $C_{62}^+$ . Такая особенность экспериментальных данных может служить указанием на незначительные структурные различия кластеров  $C_{60}^+$  и  $C_{58}^+$ . При этом повышенное содержание в угольной пыли кластера  $C_{60}^+$  находит чисто кинетическое объяснение, связанное с относительно высокой вероятностью процесса разрушения более тяжелых кластеров, сопровождающегося образованием кластера  $C_{60}^+$  и, соответственно, низким значением вероятности разрушения кластера  $C_{60}^+$ . Однако еще одно объяснение приведенного соотношения между энергетическими характеристиками кластеров  $C_{58}^+$ ,  $C_{60}^+$ ,  $C_{62}^+$  может быть связано со способом получения этих кластеров в условиях эксперимента [35]. Высокая температура графитового стержня, облучаемого лазерным излучением высокой интенсивности, обуславливает образование кластеров углерода с аномально высоким содержанием внутренней энергии. Возможно, структура таких кластеров отличается от структуры частиц, образующихся в результате газодинамического охлаждения частиц угольной пыли в атмосфере буферного газа. Очевидно, вопрос о связи энергетических и кинетических характеристик кластерных ионов углерода с их структурными особенностями требует дальнейшего уточнения.

## 5. Спектроскопия $C_{60}$

Исследования спектров кластера  $C_{60}$  служат основным источником информации о структуре этого объекта. Так, бедный характер спектра инфракрасного поглощения является прямым указанием на высокий уровень симметрии  $C_{60}$ . Типичные спектры поглощения инфракрасного и видимого излучения угольной пыли, нанесенной тонким слоем на прозрачную кварцевую пластину, представлены на рис. 10, 11 [25, 26]<sup>(3\*)</sup>. На спектре различаются четыре сильные линии поглощения с центрами при энергиях 1429, 1183, 577 и 528  $\text{см}^{-1}$  и шириной, изменяющейся в диапазоне 3 — 10  $\text{см}^{-1}$ . На спектрах образцов, изготовленных на основе изотопа  $^{13}\text{C}$  со степенью очистки 99%, линии поглощения смещены в красную область. Приведенные выше значения частот поглощения примерно соответствуют результатам расчетов [38 — 42], выполненных в предположении, что структура  $C_{60}$  представляет собой усеченный икосаэдр.

Высокая симметрия кластера  $C_{60}$  проявляется также в богатстве спектра комбинационного рассеяния этих молекул. Результаты детального исследования указанных спектров представлены в работе [22], где в качестве источника излучения использовался аргоновый ионный лазер с  $\lambda = 514$  нм и выходной мощностью 140 мкВт, луч которого фокусировался в пятно диаметром 13 мкм. При этом регистрировалось излучение комбинированных частот, рассеянное в направлении, противоположном излучению накачки. Спектральное разрешение составляло  $\approx 9 \text{ см}^{-1}$ . Типичные спектры комбинационного рассеяния угольной пыли, нанесенной на вольфрамовую фольгу, представлены на рис. 12. Исследуемые образцы приготовлены по методике, описанной в предыдущем разделе [22], и характеризуются масс-спектрами, представлен-

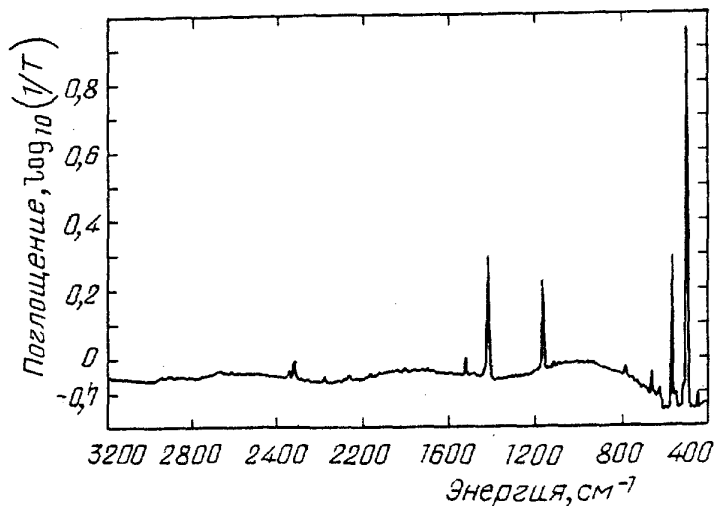


Рис. 10. Спектр инфракрасного поглощения слоя кластеров  $C_{60}$  толщиной  $\sim 2$  мкм, напыленного на прозрачную кремниевую подложку [25, 26];  $T$  — доля излучения, прошедшего через подложку. Эффект кажущегося отрицательного поглощения обусловлен отражением излучения от подложки

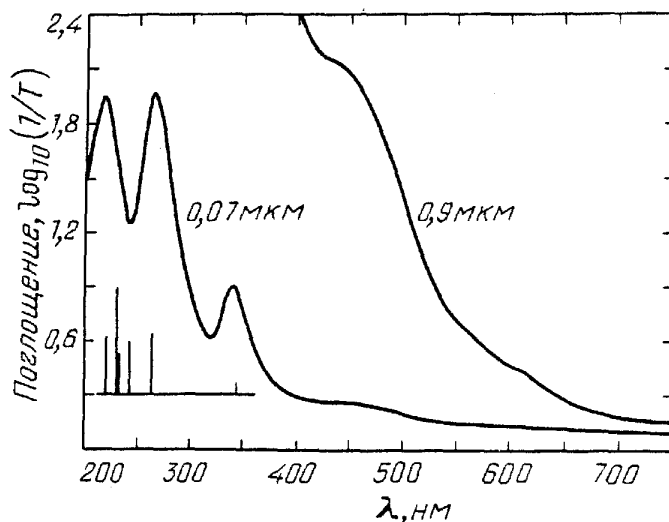


Рис. 11. Оптический и ультрафиолетовый спектр поглощения напыленных слоев кластеров  $C_{60}$  различной толщины, наносимых на прозрачную кварцевую подложку [25, 26]. На диаграмме показаны результаты расчета взаимного расположения и относительных сил осцилляторов для разрешенных переходов кластера  $C_{60}$  [37]

ными на рис. 12, *a* и *б* соответственно. Основное различие спектров, представленных на рис. 12, *a*, *б*, связано с различным относительным содержанием в образцах кластера  $C_{70}$ . Линии с частотами 1568, 1232, 1185, 1062 и  $260 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые в спектре рис. 12, *б* с более высоким относительным содержанием  $C_{70}$ , приписываются этому кластеру. Линии с частотами 1469, 497 и  $273 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые на этих спектрах, приписываются кластеру  $C_{60}$ .

В табл. II представлены частоты, относительные интенсивности, и идентификация линий комбинационного рассеяния сажи, показанных на рис. 12. Для наиболее сильных линий приведены и результаты измерения деполяризации  $\rho = I_{\perp} / I_{\parallel}$ , где  $I_{\perp}$ ,  $I_{\parallel}$  — интенсивности рассеянного излучения соответ-

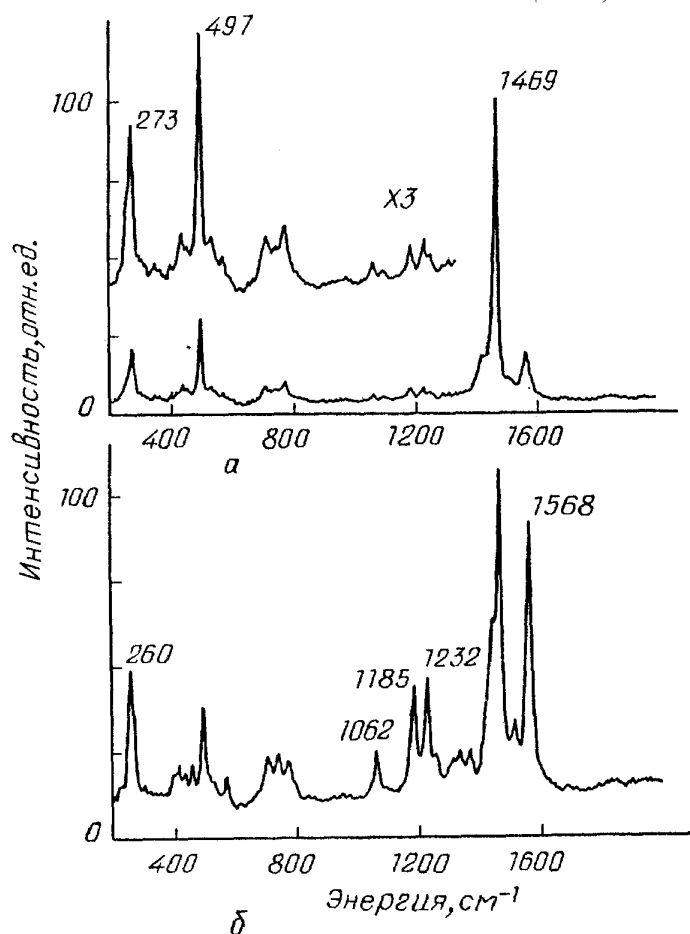


Рис. 12. Спектры комбинационного рассеяния угля конденсата, нанесенного на вольфрамовую фольгу [22]. *а* — Температура испарительной ячейки  $T_c = 500^\circ\text{C}$ . *б* —  $T_c = 600^\circ\text{C}$

ствующей комбинационной частоты с поляризацией, перпендикулярной и параллельной поляризации падающего излучения. Высокая степень поляризации рассеянного излучения, характеризующая две наиболее сильные линии  $C_{60}$  ( $497$  и  $1469\text{ см}^{-1}$ ), свидетельствует о том, что указанные линии связаны с полностью симметричными типами колебаний данной молекулы.

Таблица II. Комбинационные частоты, относительные интенсивности и коэффициенты деполаризации линий комбинационного рассеяния угольной пыли [22]. Значения  $I_a$  и  $I_b$  соответствуют условиям рис. 9, *а* и *б*

$\nu, \text{см}^{-1}$	$I_a$	$I_b$	$\rho(\pm 0,02)$	Идентификация
260	7	34		$C_{70}$
273	17	17		$C_{60}, H_g$
413		9		
435	5	6		
457		9		
497	27	27	0,16	$C_{60}, A_g$
571	2	9		
705		13		
711	4			
739		13		
773	6	13		
1062	2	14	0,23	$C_{70}$
1185	4	34	0,19	$C_{70}$
1232	4	36	0,19	$C_{70}$
1336		11		

Таблица II (продолжение)

$\nu, \text{см}^{-1}$	$I_a$	$I_b$	$\rho(\pm 0,02)$	Идентификация
1370		11		
1430	13			
1448		32		
1469	100	100	0,11	$C_{60}, A_g$
1513	3	15		
1568	15	88	0,24	$C_{70}$

Интересно отметить, что значение комбинационной частоты  $\nu = 273 \text{ см}^{-1}$ , полученное в эксперименте [22], находится в поразительном соответствии с результатами расчетов, выполненных значительно раньше проведения указанного эксперимента. Согласно этим расчетам, частота колебания усеченного икосаэдра, при которой сфера преобразуется в эллипсоид ("тыквенная" мода  $H_g$ ), равна  $273 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  [25 — 29], причем указанный разброс представляет собой результат статистического усреднения данных различных авторов. Несколько хуже согласуются с расчетами значения частот 1469 и  $497 \text{ см}^{-1}$ , приписываемые полностью симметричным типам колебаний. Расчетные значения указанных частот, первая из которых соответствует растяжке и сжатию пятиугольных граней икосаэдра, а вторая — "дышащим" колебаниям, находятся в диапазоне  $1627 — 1830$  и  $510 — 660 \text{ см}^{-1}$ .

## 6. Сажа и кластер $C_{60}$

В пламени сгорания органических соединений происходит сложный процесс химических преобразований, так что конечным продуктом этих процессов является двуокись углерода и вода. Однако, на промежуточной стадии этих процессов в пламени могут образовываться разные кластеры и радикалы, в том числе и кластер  $C_{60}$  [43, 44]. Ясно, что эти промежуточные соединения влияют на свойства пламени, ибо они определяют скорость химических превращений и энергетический баланс в пламени. В частности, анализ оптических свойств пламени свечи [45, 46] показывает, что заметная часть органического материала на промежуточной стадии процесса образует сажу. Действительно, мощность излучения прозрачного пламени пропорциональна массе, находящейся в ней сажи, и не зависит от массы сажевых частиц. Поэтому, основываясь на измеряемых излучательных параметрах пламени, можно оценить массу сажи, находящейся в пламени, и сравнить ее с массой органического вещества, участвующего в процессе. Такое сопоставление и дает, что заметная часть органического вещества находится в пламени в виде сажевых частиц, которые и создают излучение.

Эти сажевые частицы образуются в пламени свечи при химической реакции с участием молекул стеарина  $C_{18}H_{36}O$ . Ясно, что такие сложные молекулы могут дать начало образованию кластеров с большим числом атомов. Возможен и другой вывод: в качестве источников излучения используются пламена органических соединений, содержащих большие молекулы. Пламена простых органических соединений (метан, спирт) характеризуются низким

световым выходом (отношение яркости света к тепловой мощности), ибо в этом случае низка эффективность образования больших кластеров — сажевых частиц, создающих излучение.

Если сажевые частицы в пламени являются кластерами  $C_{60}$ , то это отразится на свойствах пламени. Эти кластеры не имеют разрешенных излучательных переходов в оптической области спектра, так что содержащее их пламя будет менее ярким, чем при наличии других сажевых частиц. В то же время излучение пламени в инфракрасной области спектра за счет кластеров  $C_{60}$  достаточно эффективно, особенно в случае, если колебательно возбужденные кластеры образуются при неравновесных условиях. Если свойства пламени зависят от скорости химической реакции окисления углерода, то присутствие кластеров  $C_{60}$  замедлит этот процесс из-за химической инертности кластера. Тогда находящиеся в пламени кластеры  $C_{60}$  приведут к понижению его температуры.

Очевидно, характер образования кластеров  $C_{60}$  в пламени тот же, что и в других условиях, в том числе и астрофизических [7]. Он состоит в присоединении новых колец — пятиугольников или шестиугольников — к элементам кластера. В результате этого процесса могут быть образованы разные кластеры углерода с замкнутой оболочкой, в том числе и  $C_{60}$ .

Проведенный анализ показывает, что кластер  $C_{60}$  может быть одной из разновидностей сажи, присутствующей в пламени органических соединений. В этом случае свойства пламени отличаются от тех, которые создаются другими сажевыми частицами. Присутствие кластеров пламени может быть зарегистрировано по излучению пламени на линиях 1429, 1183, 577 и  $528\text{ см}^{-1}$ , соответствующих наиболее сильным переходам кластера  $C_{60}$ . Процесс образования сажи в пламени и ее кластерная структура детально исследовались в работе [43], где использовалась дисковая горелка диаметром 75 мм, помещенная в камеру пониженного давления. Предметом исследования служили пламена бензола  $C_6H_6$  и ацетилена  $C_2H_2$ , горящие при различных отношениях концентраций  $C/O$ . Холодная смесь углеводорода с кислородом подавалась в горелку при температуре 300 К и давлении 20 торр со скоростью, меняющейся в диапазоне от 35 до 60 см/с. Горелка заканчивалась выходным отверстием диаметром 0,8 мм, которое служило для формирования сверхзвукового потока топлива. Пламя распространялось в вакуумной камере, где с помощью насосов поддерживалось давление  $\sim 10^{-3}$  торр. Для отбора ионов из различных точек пламени использовались кварцевые зонды с платиновым покрытием. Спектр масс ионов исследовался с помощью времяпролетного масс-спектрометра.

Как показали детальные исследования, интенсивное образование кластеров углерода с объемной структурой происходит уже на расстояниях, превышающих 2 мм от границы горелки. Типичный масс-спектр положительных кластерных ионов  $C_n^+$ , полученный в пламени бензола с отношением  $C/O = 0,76$  при скорости подачи топлива в горелку 42 см/с, при отборе газа

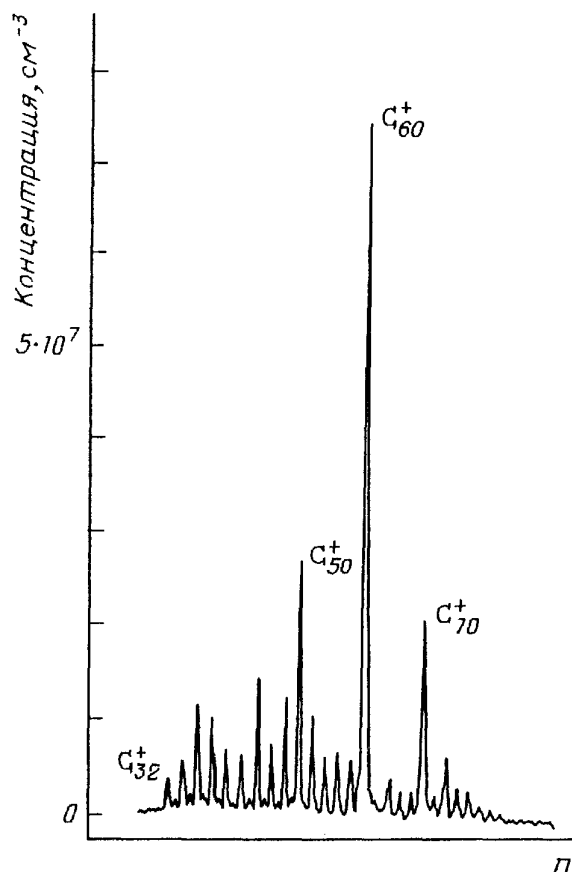


Рис. 13. Масс-спектр положительных кластерных ионов углерода, полученный в пламени бензола с отношением  $[C]/[O] = 0,76$  при скорости подачи топлива в горелку 42 см/с, при отборе газа на расстоянии 15 мм от края горелки [43]

на расстоянии 15 мм от края горелки, представлен на рис. 13 [43]. Сигнал масс-спектрометра представлен в единицах концентраций соответствующих частиц в пламени. Следует отметить, что представленный спектр существенно отличается от спектра отрицательно заряженных кластеров, среди которых наибольшей концентрацией характеризуются кластеры  $C_{50}^-$  и  $C_{82}^-$ , в то время как кластер  $C_{60}^-$  занимает по концентрации место во втором — третьем десятке. Масс-спектры кластеров углерода в пламенах ацетилена и бензола имеют одни и те же качественные особенности, однако пламя ацетилена несколько богаче более крупными кластерами, чем пламя бензола.

Как видно из представленных на рис. 13 данных, масс-спектр кластеров углерода в пламенах углеводородов качественно соответствует масс-спектру кластеров, наблюдаемому при термическом распылении графита (см. рис. 7). Еще одной отличительной особенностью масс-спектров кластеров следует считать отсутствие соединений типа  $C_{2n}H$ . Водород содержат лишь кластеры, имеющие нечетное число атомов углерода  $C_{2n+1}H$ .

Хорошее представление о кинетике кластеризации и образования сажи в пламени углеводородов дают представленные на рис. 14 результаты измерений пространственной зависимости концентраций различных отрицательно заряженных кластеров углерода в пламени бензола [43]. Как видно, концентрации кластеров  $C_{50}^-$ ,  $C_{44}^-$  и  $C_{82}^-$ , принимающие максимальные значения вблизи края горелки, по мере удаления от края горелки резко спадают, в то время как концентрация кластеров  $C_{60}^-$  по мере удаления от края горелки продолжает

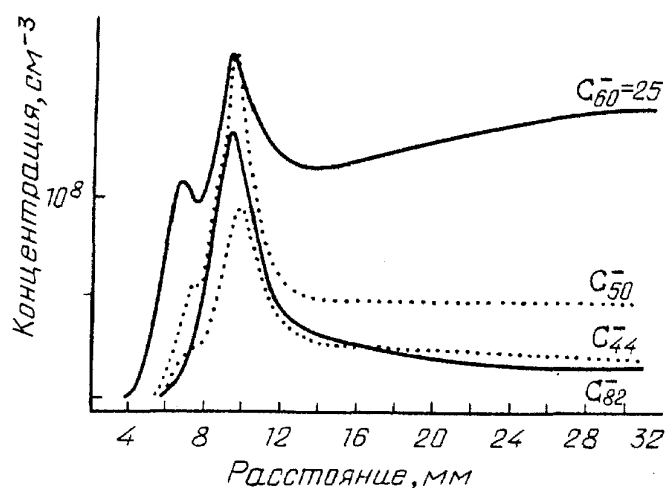


Рис. 14. Зависимость концентрации отрицательных кластерных ионов углерода от расстояния от края горелки в пламени бензола [43]

монотонно возрастать. Это указывает на кластеры  $C_{44}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{82}$  как на промежуточные продукты кластеризации, конечным продуктом которой, очевидно, является более стабильный кластер  $C_{60}$ .

Исследования, выполненные в цитированной работе [43], указывают на высокую температурную чувствительность процессов образования сажи в пламенах углеводородов. Так, повышение температуры на 200 К приводит к снижению концентрации положительно заряженных кластеров  $C_{60}^+$  примерно на порядок. Температура пламени, соответствующая максимальной концентрации кластеров со структурой правильных многогранников, составляет примерно 2100 К.

## 7. Макроструктуры, состоящие из кластеров $C_{60}$

Поскольку кластеры  $C_{60}$  удается выделить из углеродного пара и высадить на подложку, из этих кластеров могут быть построены соответствующие структуры, представляющие собой поверхностный и объемный кристалл. Это является шагом к получению новой стабильной формы углерода. Такие исследования начинаются в настоящее время, так что можно ожидать, что к моменту публикации обзора они выйдут на новый уровень.

Рассматриваемые структуры состоят из взаимодействующих кластеров  $C_{60}$ . Исследования, проведенные в работах [47, 48], показали, что системы, состоящие из кластеров  $C_{60}$  на подложке, имеют правильную структуру на небольших участках. Так, в работе [47] кластеры  $C_{60}$  высаживались на золотую фольгу и образовывали на ней правильную структуру с расстоянием между соседними кластерами  $r = 1,10 \pm 0,05$  нм. Массе-спектральный анализ, комбинационное рассеяние и анализ, основанный на ядерном магнитном резонансе, показывает, что наряду с кластерами  $C_{60}$  на подложке оказывается определенная доля кластеров  $C_{70}$ , которые, видимо, нарушают правильную структуру на больших расстояниях.



Проанализируем свойства двумерного кристалла, используя аналогию рассматриваемого кластера с графитом. Считая, что расстояние между ближайшими плоскостями двух кластеров в кристалле то же, что и расстояние между соседними слоями графита (0,335 нм) [28, 29], находим, что расстояние между центрами соседних кластеров составляет 1,08 нм. Как видно, эта величина совпадает с измеренным значением в пределах его точности.

Очевидно, из кластеров  $C_{60}$  можно построить объемную решетку. Рассматривая в первом приближении эти кластеры как шары, следует выбрать в качестве кристаллической решетки одну из решеток с плотной упаковкой. Наиболее подходящей среди них является гранецентрированная кубическая решетка, в которой каждый кластер имеет 12 соседей. Тогда контакты между соседними кластерами осуществляются через пятиугольники их структуры. Используя аналогию с графитом, у которого атомы соседних слоев смещены на половину постоянной решетки, следует отметить, что и в данном случае вершины пятиугольников контакта должны быть развернуты в разные стороны. Это означает, что линия, соединяющая центры соседних кластеров, проходит через центры пятиугольников контакта, а атомы, составляющие вершины этих пятиугольников, повернуты друг относительно друга в плоскостях, перпендикулярных соединяющей центры оси, на угол  $\pi/5$ .

Определим плотность углерода в рассматриваемом кристалле. Она равна  $\rho = 60m\sqrt{2}/r^3$ , где  $m$  — масса атома углерода,  $r$  — расстояние между ближайшими кластерами. Принимая  $r = 1,08$  нм, получим  $\rho = 1,3$  г/см<sup>3</sup>. Как видно, данная форма кристаллического углерода, состоящего из кластеров  $C_{60}$ , легче других форм графита и алмаза.

Представляют интерес другие параметры рассматриваемой кристаллической решетки и, прежде всего, температура плавления такого кристалла. Этот параметр позволит понять условия существования кристалла. Для определения этой величины используем далее аналогию с графитом. Энергия разрыва связи между соседними слоями, приходящаяся на один атом углерода, составляет в графите 77 мэВ [49]. Будем считать, что такая же энергия связывает атомы углерода, входящие в состав пятиугольных соседних кластеров.

Для определения температуры плавления данного кристалла используем аналогию с кристаллами инертного газа. При этом будем считать, что при температуре плавления достигается определенная степень возбуждения колебаний, находящаяся в некотором соотношении с энергией связи между элементами кристалла. Выделим двухатомную молекулу инертного газа и определим отношение средней энергии колебаний к энергии диссоциации при температуре плавления [50]. Соответствующие значения приведены в табл. III; среднее значение этого отношения составляет 0,29. Используя такое же соотношение для кристалла, состоящего из рассматриваемых углеродных кластеров, получим для температуры плавления этого кристалла  $T_{пл} = 510 \pm 20$  К. Это значение сопоставимо с величиной  $> 550$  К, приведенной в экспериментальной работе [31].

Таблица III. Отношение средней колебательной энергии двухатомной молекулы инертного газа при температуре плавления инертного газа к энергии диссоциации молекулы

Элемент	Ne	Ar	Kr	Xe
Отношение	0,29	0,30	0,30	0,29

Таким образом, кристалл, состоящий из кластеров  $C_{60}$ , является новой формой существования конденсированного углерода. Элементы его структуры такие же, как у графита, и технологии получения таких кристаллов могут быть связаны с переработкой графита. В табл. IV представлены характеристики кристаллических форм углерода.

Таблица IV. Параметры углеродных кристаллов

Тип:	Алмаз	Графит	Кластерный
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,51	2,23	1,3
Температура плавления, К	*)	4120 ± 50	510 ± 20
*) При температуре около 4000 К переходит в графит			

Интерес к исследованию структур, состоящих из кластеров  $C_{60}$ , значительно возрос после появления в печати работ [51, 52], в которых изложены результаты измерений проводимости структур типа  $A_xC_{60}$  (A — атом щелочного металла). Указанные структуры получены в результате обработки пленок или поликристаллических образцов  $C_{60}$  парами металла при температуре в несколько сот градусов Цельсия [51]. Подлинную сенсацию среди специалистов в области сверхпроводимости вызвало сообщение [52] о наблюдении сверхпроводимости соединений  $K_xC_{60}$  при температурах до 18 К. Приведенное значение критической температуры является рекордным для молекулярных сверхпроводников. Так, критическая температура, характеризующая сверхпроводимость графита, легированного калием, составляет 0,55 К [53].

На рис. 15 представлены результаты измерений температурной зависимости удельной намагниченности сверхпроводящего образца  $K_xC_{60}$ , выполненных с помощью магнитометра СКВИД [52]. Исследуемый образец был приготовлен в результате химической реакции 29,5 мг  $C_{60}$  с 4,8 мг К, протекавшей в течение 36 часов при  $T = 200^\circ\text{C}$ . Охлаждение образца проводилось

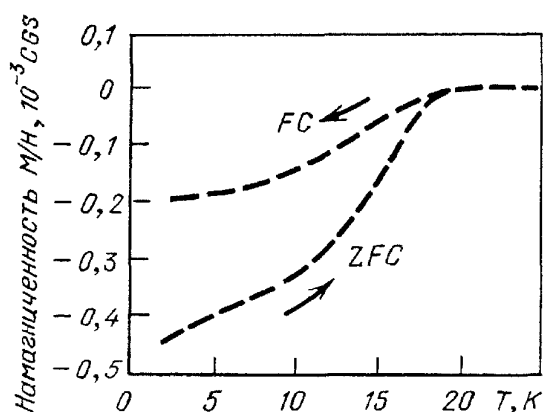


Рис. 15. Температурные зависимости намагниченности сверхпроводящего образца  $K_xC_{60}$  [52]. Охлаждение образца проводилось при включенном (FC) и выключенном (ZFC) магнитном поле

при включенном (*FC*) и выключенном (*ZFC*) магнитном поле. Форма кривых указывает на наличие сильного эффекта Мейсснера, свидетельствующего о сверхпроводимости образца при температурах ниже 18 К.

Критическая температура сверхпроводящей пленки K<sub>x</sub>C<sub>60</sub>, измеренная на основании температурной зависимости проводимости пленки, оказалась равной 7 К. Толщина пленки составляла 960 Å, масса образца — 0,5 мг. Авторы [52] выражают уверенность, что оптимизация состава, совершенствование технологии изготовления структур типа A<sub>x</sub>C<sub>60</sub> приведут к дальнейшему улучшению сверхпроводящих свойств этих материалов.

## 8. Заключение

Представленная информация показывает, что кластер углерода C<sub>60</sub> оказывается выделенным среди других кластеров углерода. По сути дела он является гипермолекулой с низкой реакционной способностью, что позволяет выделять эти кластеры и производить над ними различные операции, в том числе собирать их на подложку. Тем самым кластер углерода C<sub>60</sub> является стабильной формой углерода, которая может быть использована для получения новых материалов и новых химических соединений. Это открывает возможности для развития целого ряда приложений, основанных на тонких физических методах.

### ПРИМЕЧАНИЯ

1) Термин "кластер" (кисть, гроздь, пучок в переводе с английского) используется для разных систем связанных частиц. В данном обзоре этот термин относится к системе связанных атомов.

2) Аналогами этих структур в органической химии являются соединения типа C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и др.

3) Сошлемся также на работу [54], где получены спектры люминесценции пленки C<sub>60</sub> при T = 20 К в области 700 — 1100 нм и на работу [55], где наблюдался спектр излучения молекул C<sub>60</sub>, находящихся в газовой фазе, в области 500 — 2000 см<sup>-1</sup>, соответствующей далекому ИК диапазону.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Елецкий А.В., Смирнов Б.М.//УФН. 1989. Т. 159. С. 45.
2. Physics and Chemistry of Small Clusters/Eds. P. Jena, B.K. Rao, S.N. Hanna. — New York; London Plenum Press. 1987.
3. Ding A., Hesslich J.// Chem. Phys. Lett. 1983. V. 94. P. 54.
4. Echt O., Sattler K., Recknagel E.//Phys. Rev. Lett. 1982. V. 47. P. 1982.
5. Echt O. et al.//Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1982. Bd. 86. S. 860.
6. Recknagel E.//Ibidem. 1984. Bd. 88. S. 201.
7. Kroto H.//Science. 1988. V. 242. P. 1139.
8. Curl R.F., Smalley R.E.//Ibidem. P. 1017.
9. Osawa E.//Kogaku, Kyoto. 1970. V. 25. P. 854 (in Japan).
10. Ioshida Z., Ozawa E.// Aromaticity, Kyoto. 1971 (in Japan).
- [11] Бочвар Д.А., Гаяльперн Е.Г.// ДАН СССР. 1973. Т. 209. С. 610.
12. Станкевич И.В., Никеров М.В., Бочвар Д.А.//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 640.
13. Davidson R.A.// Theor. Chim. Acta. 1984. V. 58. P. 193.
14. Haymet A.D.J.// J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 319.
15. Kroto H.W. et al.//Nature. 1985. V. 318. P. 162.
16. Zhang Q.L. et al.// J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 525.

17. *Kaldor A. et al.*// *Z. s. Phys.* 1986. Bd. 3. S. 195.
18. *O'Keefe A., Ross M.M., Baronavski A.P.*//*Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 130. P. 17.
19. *Hahn M.Y. et al.*//*Ibidem.* P. 12.
20. *O'Brien S.C. et al.*//*Ibidem.* V. 132. P. 99; *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 220.
- [21] *Cox D.M., Reichmann K.C., Kaldor A.*// *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 1588.
22. *Bethune D.S. et al.*//*Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 179. P. 219.
23. *Meijer G., Bethune D.S.*// *J. Chem. Phys.* 1990.
24. *Johnson R.D., Meijer G., Bethune D.S.*//*J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 8983.
25. *Kratschmer W. et al.*//*Nature.* 1990. V. 347. P. 354.
26. *Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R.*//*Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 170. P. 167.
27. *Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R.*//*Dusty objects in the Universe*/Eds. E. Bussolettu, A.A. Cittone. — Amsterdam: 1990. — P. 89.
28. Флинт Е.Е. Начала кристаллографии. — М.: Высшая школа, 1961.
29. Веселовский В.С. Графит. — М., 1960.
30. *Kroto H.W. et al.*//*Nature, London.* 1987. V. 90. P. 529.
- [31] *Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R.*// *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 177. P. 394.
32. *Radi P.P. et al.*// *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 2809.
33. *Raghamchari K., Binkey S.*//*Ibidem.* 1987. P. 87. P. 2191.
34. *Weiss F.D. et al.*// *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 4464.
35. *Radi P.P. et al.*//*Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 174. P. 223.
36. *Radi P.P. et al.*// *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. P. 4817.
37. *Larsson S., Volosov A., Rosen A.*//*Chem. Phys. Lett.* 1987. V. 137. P. 291.
38. *Slanina Z. et al.*// *J. Mol. Struct. Thermochem.* 1989. V. 202. P. 169.
39. *Weeks D.E., Harter W.C.*// *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 4744.
40. *Stanton R.E., Mewton M.D.*// *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 2141.
- [41] *Cyvin S.J. et al.*//*Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 143. P. 377.
42. *Wu Z.C., Jelski D.A., George T.F.*//*Ibidem.* 1987. V. 137. P. 291.
43. *Gerhardt P.H., Loffer S., Homann K.H.*//*Ibidem.* P. 306.
44. *Crittenden B.D., Long R.*//*Comb. and Flame.* 1973 V. 20. P. 359.
45. Луизова Л.А., Смирнов Б.М., Хахаев А.Д.//ДАП СССР. 1989. Т. 309. С. 1359.
46. Луизова Л.А. и др.//Тепл. выс. темп. 1990. Т. 28. С. 897.
47. *Wilson R.J. et al.*//*Nature.* 1990. V. 348. P. 621.
48. *Wragg J.L. et al.*//*Ibidem.* P. 623.
49. *Good R.J. et al.*// *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62. P. 1418.
50. Landolt-Bornstein//V. 6. — Berlin a.o.: Springer-Verlag, 1971.
- [51] *Heddon R.C. et al.*//*Nature.* 1991. V. 350. P. 320.
52. *Hebard A.F. et al.*//*Ibidem.* P. 600.
53. *Hannay N.B. et al.*//*Phys. Rev. Lett.* 1965. V. 14. P. 225.
54. *Reber S. et al.*// *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 2127.
55. *Frum C.L. et al.*//*Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 176. P. 504.

Статья поступила 4.02.91 г.