ФУЛЛЕРЕНЫ

А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов

(Российский научный центр «Курчатовский институт», Институт высоких температур РАН, Москва) (Статья поступила 3.08.92 г.)

СОДЕРЖАНИЕ

- 1. Введение (33)
- 2. Фуллерены стабильные кластеры углерода (34). 2.1. Геометрия С₆₀. 2.2. Структура фуллеренов. 2.3. Генерация фуллеренов. 2.4. Спектроскопия фуллеренов.
- 3. Фуллерены в газовых системах (46). 3.1. Процессы с участием фуллеренов. 3.2. Химия фуллеренов. 3.3. Сажа и фуллерены.
- 4. Фуллерены в конденсированных системах (52) .4.1. Структура фуллеритов. 4.2. Электрические свойства твердых фуллеренов. 4.3. Новые сверхпроводники. 4.4. Оптические свойства материалов на основе фуллеренов.

5. Заключение (58).

Список литературы (58).

1. Введение. Термином «фуллерены» называют замкнутые молекулы типа С₆₀, С₇₀, С₇₆, С₈₄, в которых все атомы углерода находятся на сферической или сфероидальной поверхности. В этих молекулах атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, которые покрывают поверхность сферы или сфероида. Центральное место среди фуллеренов занимает молекула С₆₀, которая характеризуется наиболее высокой симметрией и, как следствие, наибольшей стабильностью. В этой молекуле (рис. 1), напоминающей покрышку футбольного мяча и имеющей структуру правильного усеченного икосаэдра, атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, так что каждый шестигольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Таким образом, каждый атом углерода в молекуле С₆₀ находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и принципиально не отличим от других атомов углерода.

Термин «фуллерен» берет свое начало от имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, который применял такие структуры при конструировании куполов зданий. По этой причине молекулу называют бакминстерфуллереном C_{60} часто (buckminsterrullerene), а для обозначения класса молекул углерода, имеющих замкнутую сферическую или сфероидальную конфигурацию, используют название «фуллерены». В американской литературе иногда используют также сокращенный термин «бакибол» (bucky-ball). Фуллерены в конденсированном состоянии называют «фуллеритами», а легирование фуллеритов металлическими или другими присадками переводит их в класс «фуллеридов».

Возможность существования стабильной молекулы С₆₀, имеющей замкнутую сферическую форму, неоднократно обсуждалась в литературе задолго до экспериментального обнаружения такой молекулы [1-5] (см.также [6]). Однако история современных исследований началась с работы [7], в которой молекула С₆₀ была зарегистрирована как кластер с магическим числом атомов в нем. Это послужило началом для исследования различных свойств данного кластера [8—13]. В результате указанных исследований была надежно установлена замкнутая сферическая структура молекулы С₆₀, объясняющая ее повышенную стабильность. Наряду с этим было показано, что повышенной стабильностью обладает также молекула С₇₀ имеющая форму замкнутого сфероида. Второй этап исследования фуллеренов связан с созданием в 1990 г. относительно простой эффективной технологии производства фуллеренов в макроскопических количествах [14-18]. Эта технология позволяет перерабатывать графит в С₆₀ с производительностью порядка 1 г/ч, что обеспечивает практически все потребности исследований. Производительность синтеза С₇₀ оказывается примерно на порядок ниже, однако и этого достаточно для исследования не только тонких пленок, но и поликристаллов, изготовленных из молекул данного сорта.



Рис. 1. Структура фуллеренов, составленных из пятиугольных и шестиугольных колец углерода. Число атомов С в фуллерене: 28 (*a*), 32 (*b*), 50 (*b*), 60 (*c*), 70 (*d*) [24]. Эти числа являются магическими для кластеров углерода

Исследования фуллеренов оказались в эпицентре развития основных направлений современной физики после того, как в начале 1991 г. было открыто явление сверхпроводимости при $T \leq 33$ К поликристаллического C₆₀, легированного атомами щелочных металлов [19—22].

К настоящему времени опубликован ряд обзорных работ, посвященных исследованиям фуллеренов [23—28]. Основу данного обзора составляет предыдущий обзор авторов [29], однако интенсивные исследования последних лет изменили представление о проблеме. Целью данного обзора является описать современное состояние рассматриваемой проблемы, проанализировать физическую картину отдельных свойств рассматриваемых систем.

2. Фуллерены — стабильные кластеры углерода.

2.1. Геометрия С 60. По своей структуре кластер С₆₀ представляет собой усеченный икосаэдр. Чтобы продемонстрировать симметрию этой структуры, остановимся на ней несколько подробнее. Икосаэдр [105] представляет собой фигуру, поверхность которой состоит из 20 правильных треугольников. Такую структуру имеет, например, кластер, содержащий 13 атомов инертного газа [106-107]. Построим структуру икосаэдра. Для этого выберем один из атомов в качестве центра фигуры и проведем вокруг него сферу, на которой и расположим остальные 12 атомов следующим образом. Два из них поместим на полюсах сферы, так что эти два атома лежат на оси, проходящей через центр сферы. Остальные десять образуют два пятиугольника, плоскости которых перпендикулярны к указанной оси. При этом на окружностях, в которые вписаны пятиугольники, их вершины смещены друг относительно друга на угол $\pi/5$.

Если соединить ближайшие друг к другу вершины, расположенные на сфере, то полученные линии образуют 20 правильных треугольников. Это означает, что расстояния между ближайшими соседями на сфере одинаковы и каждый из атомов имеет пять ближайших соседей на сфере. У атомов, расположенных на полюсах, ближайшими соседями на сфере являются атомы ближайшего пятиугольника, а для каждого из атомов пятиугольника ближайшими являются два соседних атома данного пятиугольника, два ближайших атома другого пятиугольника и атом ближайшего полюса.

Существенно, что расстояние между ближайшими атомами на сфере несколько отличается от радиуса сферы, т.е. от расстояния между центральным атомом и атомами сферы. Поэтому икосаэдр не является структурой плотной упаковки, в которой атомы моделируются жесткими шарами. В структуре плотной упаковки расстояния между любыми ближайшими соседями одинаковы.

Установим связь между параметрами икосаэдра, т.е. между радиусом сферы, на которой находятся вершины икосаэдра, и расстоянием между ближайшими вершинами. На рис. 2 представлено сечение сферы плоскостью, проходящей через центр, ось икосаэдра и через одну из вершин каждого пятиугольника. На нем указаны атомы, попадающие на плоскость, а также даны обозначения используемых далее параметров. Пусть *а* — расстояние между ближайшими атомами на сфере. Имеем следующие со-



Рис. 2. Сечение сферы, на которой расположены вершины икосаэдра, плоскостью, проходящей через центр, ось икосаэдра и одну из вершин каждого пятиугольника. Темные кружки — вершины икосаэдра, попадающие на секущую плоскость, светлые кружки — проекции на эту плоскость остальных вершин икосаэдра. На рисунке даны обозначения используемых далее расстояний

отношения, устанавливающие связь между этими параметрами. Сторона пятиугольника равна

$$a = 2r \sin(\pi/5).$$
 (1)

Расстояние между ближайшими соседями, входящими в состав разных пятиугольников, составляет

$$a = \left\{ l^2 + [2r\sin(\pi/10)]^2 \right\}^{1/2}.$$
 (2)
Далее, расстояние между атомами полюса и атомом

ближайшего пятиугольника равно

$$a = \left\{ \left[R - (l/2) \right]^2 + r^2 \right\}^{1/2}.$$
(3)

Кроме того, как следует из рисунка, имеется следующее соотношение между данными параметрами:

$$R^2 = r^2 + (l/2)^2. (4)$$

Как видно, три из представленных уравнений дают соотношение между указанными параметрами, а четвертое подтверждает их, т.е. оправдывает использованное предположение, что расстояние между ближайшими атомами на сфере одинаково. Используем эти уравнения для установления соотношения между параметрами. Первые два уравнения дают l=r. С учетом третьего уравнения имеем следующее соотношение между параметрами:

r = l = 0.851 a, R = 0.951 a.

Четвертое уравнение подтверждает эти соотношения. Как видно, расстояние от центра до вершин икосаэдра почти на 5 % меньше расстояния между соседними вершинами икосаэдра.

Теперь перейдем от икосаэдра к усеченному икосаэдру, который получим, проводя новую сферу через центр симметрии. Поскольку икосаэдр состоит из 20 правильных треугольников, образуемых 30 отрезками одинаковой длины, и каждый из этих отрезков пересекается сферой в двух точках, имеем 60 точек пересечения икосаэдра сферой. Эти точки пересечениям отвечают положению атомов углерода, образуемых кластером С₆₀. При этом точки пересечения отрезков, выходящих из одной вершины, образуют пятиугольники, число которых равно 12, т.е. равно числу вершин икосаэдра. Отрезки, отсекаемые сферой от сторон икосаэдра, являются общими сторонами шестиугольников. Отсюда находим, что структура кластера С₆₀ содержит 20 шестиугольников, так что каждый из них граничит с 3 пятиугольниками и 3 шестиугольниками.

Определим приближенно радиус сферы, на которой лежат атомы кластера, считая, что сторона шестиугольника равна *а*. Для этого 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 = 16, 16a, где a — сторона шестиугольника, b = 1,54a — высота пятиугольника. Если считать, что периметр фигуры пересечения 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. Хотя проведенная операция не вполне корректна, поскольку на поверхности шара находятся только вершины фигур, ее погрешность оценивается менее чем в 1 %, что не выходит за рамки погрешности модели.

2.2. Структура фуллеренов. Атом углерода имеет электронную оболочку s²p². Эта оболочка обеспечивает оптимальную структуру углерода, когда соседние атомы образуют пятиугольники и шестиугольники. Такая структура имеет место и в модификации 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. 1 представлено семейство таких кластеров [7].

Основным элементом структуры фуллеренов является шестиугольник, в вершинах которого расположены атомы углерода. Подобные шестиугольники являются также основным элементом структуры графита, которая представлена на рис. 3. Поскольку наиболее эффективные способы получения фуллеренов основаны на термическом разрушении графита, естественно считать, что шестиугольники, которыми выложена сферическая или сфероидальная поверхность фуллеренов, имеют такие же размеры, что и шестиугольники, определяющие структуру графита. Воспользовавшись указанной аналогией в структуре фуллеренов и графита, проанализируем струк-

туру С₆₀.



Рис. 3. Структура графита

ирнов Это вилимо явля

Слои графита, выполненные правильными шестиугольниками со стороной 0,142 нм, разделены расстоянием 0,335 нм [29,30], причем атомы соседних слоев расположены не друг над другом, а смещены на половину постоянной решетки. Вычислим радиус фуллерена C_{60} , полагая, что он составлен из шестиугольников графита, и используя рассмотренную ранее модель усеченного икосаэдра с одинаковыми сторонами. Получим R = 2,62a = 0,37 нм, где a — расстояние между ближайшими соседями.

Следует заметить, что в основу модели кластера С₆₀, рассмотренной выше, положено предположение, что все С-С-связи в фуллерене С₆₀ имеют одинаковую длину, совпадающую с длиной связи в слое графита. В действительности, как легко убедиться, в структуре С₆₀ следует различать два типа связей, одна из которых (двойная) является общей стороной двух шестиугольников, а другая (одинарная) является общей стороной пятиугольника и шестиугольника. Как следует из результатов различных экспериментов [32-34], длины указанных связей составляют 0,139 ± 0,001 и 0,144 ± 0,001 нм соответственно. В силу этого шестиугольники, составляющие структуру С₆₀ несколько отличаются от правильных, и представленная выше оценка размеров фуллерена справедлива с точностью до 1-2 %. Более точное значение радиуса молекулы С₆₀, установленное на основании рентгеноструктурного анализа [18], составляет 0,357 нм.

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 для сборки кластера из фрагментов. Для построения рассматриваемого кластера С₆₀ простейшим способом, казалось бы, можно взять 10 шестиугольников, содержащих 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 и из двойных шестиугольников (рис. 4,5). В частности, на рис. 4 представлен один из таких фрагментов. Рассматриваемый кластер C_{60} состоит из двух фрагментов, представленных на этом рисунке.

Необходимо отметить, что, хотя молекула C_{60} характеризуется двумя различными типами С—Ссвязей, все атомы углерода в этой молекуле находятся в равнозначном положении, так что каждый атом принадлежит одновременно двум шестиугольникам и одному пятиугольнику. Это подтверждается характером полученных в работе [35] спектров ядерного магнитного резонанса ¹³С, которые в случае образца чистого C_{60} состоят из единственного пика.



Рис. 4. Фрагмент графита, который может составить половину фуллерена С₆₀ [28]



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 шестиугольников (10 атомов), образует с большим фрагментов шестиугольников (10 атомов), образует с большим фрагментов создается 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. Фуллерен C_{60} можно получить из этого фрагмента путем добавления к нему еще двух фрагментов, представляющих собой двойные шестиугольники (28]

В отличие от этого, спектр ЯМР С₇₀ состоит из пяти пиков, что согласуется с представлением о структуре С₇₀. которая получается из С₆₀ введением пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область сферы и последующим ее растяжением. Структура молекулы С₇₀, восстановленная с помощью численных методов на основании измерений спектра потерь энергии электронов при упругом рассеянии на молекулах С₇₀ в газообразном состоянии [36], представлена на рис. 6. В данной структуре имеется уже 8 различных типов С-С-связей, отличающихся своим месторасположением и длиной. В табл. 1 представлены характеристики этих связей, показанных на рис. 6. Как видно, длина связей, составляющих пятиугольники (связи типа 3, 4, 6 и 8) близка к 0,146 нм, в то время как длина связей, соединяющих вершины двух пятиугольников (связи типа 5,7), близка к 0,137 нм. Аналогичная тенденция наблюдается и в случае С₆₀. Так, связь типа 1, не искаженная близостью пятиугольников, аналогична С-С-связи в слое



Рис. 6. Структура молекулы С₇₀ [36]

графита. Длина этой связи (0,141^{+0,003}_{-0.001} нм) практически совпадает с соответствующим значением для графита (0,142нм). Связь типа 2, соединяющая вершины пятиугольника и шестиугольника в экваториальной области C_{70} , имеет длину $0,139 \pm 0,001$ нм, промежуточную между длинами связей, соединяющих два шестиугольника и два пятиугольника соответственно. Полная высота молекулы С₇₀, определяемая как расстояние между пятиугольными гранями, расположенными в двух взаимно противоположных полярных областях, составляет для покоящейся молекулы 0,78 ± 0,001 нм. Диаметр экваториальной окружности, проходящей через центры атомов углерода, составляет 0,694 ± 0,005 нм. Сравнивая это значение с диаметром окружности, проходящей через центры атомов, которые соединены связями типа 3, т.е. отстоящей от экваториальной плоскости на один слой (0,699 ± 0,005нм), авторы [36] делают

Таблица I. Характеристики различных типов С—С-связей в молекуле С₇₀ [36]

Номер связи	Число связей данного типа	Категория связей	Длина связи, нм
1	5	Шестиугольник— шестиугольник	0,141 ^{+0,003} -0,001
2	20	Шестиугольник— пятиугольник	0,139 ± 0,001
3	10	В пятиугольнике	0,147 ^{+0,001} -0,003
4	20	В пятиугольнике	0,146 ± 0,001
5	10	Пятиугольник— пятиугольник	0,137 ± 0,001
6	20	В пятиугольнике	0,147 ± 0,001
7	10	Пятиугольник— пятиугольник	0,137 ± 0,001
8	10	В пятиугольнике	0,1464± 0,0009

вывод о том, что структура молекулы C₇₀ характеризуется перетяжкой в экваториальной плоскости.

Еще менее совершенной структурой характеризуется фуллерен С76, спектр ЯМР которого состоит из 19 различных линий примерно равной интенсивности [37]. Это указывает на то, что атомы углерода в молекуле С₇₆ могут занимать 19 различных положений, причем каждая из 19 таких групп состоит из четырех атомов. Поверхность С76 выложена 12 пятиугольниками и 28 шестиугольниками. Структура этой молекулы может быть синтезирована, если две "полярные шапки" С₆₀, представляющие собой пятиугольник, окруженный шестиугольниками, окружить попеременно пятиугольниками и шестиугольниками, после чего соединить друг с другом, изолируя пятиугольники от контакта друг с другом с помощью шестиугольников. Замкнутая структура получается в результате добавления еще пары пятиугольников и пары шестиугольников. На рис. 7 показана структура С₇₆, ориентированной перпендикулярно каждой из трех осей симметрии молекулы [37]. Размеры молекулы С₇₆ вдоль направлений ее осей симметрии составляют 0,879,0,764 и 0,668 нм.

Источником интересной информации о структуре заряженных кластеров углерода C_n^+ служат полученные недавно данные о дрейфовой скорости этих кластеров в зависимости от их размера [38]. Как видно из этих данных, представленных на рис. 8, наблюдается несколько семейств таких зависимостей, так что одному и тому же размеру кластера з может соответствовать несколько значений подвижности. Это указывает на возможность существования нескольких различных изомерных форм класте-



Рис. 7. Структура молекулы С₇₆, ориентированной перпендикулярно каждой из трех осей ее симметрии. Зачерненные и незачерненные кружки, а также кружки со звездочками соответствуют различным положениям атомов в структуре [37]



Рис. 8. Зависимость подвижности кластеров С_n⁺ в Не от их размера n [38]. Значения подвижности приведены к нормальным условиям

ров С_n, которые описываются различными зависимостями подвижности от *n*. Монотонный характер каждой из этих зависимостей указывает на плавное изменение размера кластера данной формы по мере увеличения числа атомов в нем. Так, темные точки, объединенные кривой l, соответствуют линейной структуре кластера C_n^+ . Такая структура реализуется при $3 \le n \le 10$. Кривая 2, как следует из результатов анализа [38], соответствует кластерам, имеющим плоскую замкнутую структуру, которая реализуется при $6 \le n \le 36$. Естественно ожидать, что подвижность изомера С⁺_n, имеющего замкнутую циклическую структуру, превышает подвижность изомера с линейной структурой, имеющего такое же количество атомов. Кривая 3, объединяющая кластеры с $21 \le n \le 61$, весьма близка к кривой 2, поэтому она приписывается авторами [38] к плоской замкнутой структуре кластера, включающей в себя два замкнутых циклических образования. Кривая 4, объединяющая кластеры с $30 \le n \le 61$, приписывается фуллеренам и кластерам с объемной замкнутой структурой. На это указывает их подвижность, значительно превышающая подвижность кластеров той

же массы, имеющих плоскую структуру. Это подтверждается также сравнением величины подвижности кластера C_{60}^+ , представленной на кривой 4 рис. 8, со значением, полученным в результате измерения подвижности положительно заряженного кластера C_{60}^+ , вводимого в дрейфовую камеру извне. Точки, расположенные между кривыми 3 и 4, условно отнесены авторами к трехцикличной плоской структуре C_n^+

Фуллерены составляют целый класс молекул углерода, атомы которых находятся на замкнутой поверхности. Атомы углерода в таких молекулах-кластерах составляют шестиугольники и пятиугольники, причем для получения замкнутой поверхности из этих фигур согласно теореме Эйлера требуется 12 пятиугольников и разное число шестиугольников. Обсудим простейшую из рассматриваемых структур, в которой отсутствуют шестиугольники. Поверхность такого кластера С₂₀ состоит из 12 пятиугольников, все вершины которых расположены на сфере.

Простой способ построения такой фигуры состоит в следующем. Поместим 20 атомов в четыре пятиугольника, плоскости которых параллельны, а вершины находятся на поверхности сферы. Стороны верхнего и нижнего пятиугольников равны a — расстоянию между ближайшими соседями фигуры, стороны двух других пятиугольников составляют $2a \sin(\pi/5) =$ = 1,618a. Поскольку все вершины пятиугольников л ежат на сфере, это означает, что расстояние от центра до плоскостей больших пятиугольников равно 0.263a, а расстояние до плоскостей малых пятиугольников равно 1,174a. Соответственно радиусы окружностей — сечений сферы, в которые вписаны пятиугольники, составляют 0,851a и 1,376a. Радиус сферы, на которой лежат вершины пятиугольников, составляет 1,401a.

Как было отмечено, если соединить ближайшие вершины пятиугольников, лежащих на поверхности сферы, получим поверхность фигуры, состоящую из 20 правильных пятиугольников. Полученная фигура обладает симметрией при повороте на угол, кратный $2\pi/5$, относительно оси, перпендикулярной плоскостям больших и малых пятиугольников. Можно видеть, что в качестве этой оси можно выбрать любую ось, проходящую через центр сферы и перпендикулярную к плоскости пятиугольников, находящихся на поверхности фигуры. Тем самым рассматриваемая фигура обладает высокой симметрией.

В силу высокой симметрии рассматриваемая кластер-молекула С₂₀ должна обладать большей энергией связи и быть более стабильной по сравнению с соседними молекулами и структурами. Однако проблематичным является возможность сборки такой молекулы. В случае сборки молекулы С₆₀ из графита заранее имелись отдельные элементы этой молекулы. Они могли быть получены разбиением плоскости графита на отдельные фрагменты, состоящие из шестиугольников, которые далее могли быть соединены эти молекулы. Поскольку молекула С₂₀ не включает в себя шестиугольники, ее сборка должна вестись из отдельных атомов, что и делает реальное получение молекул С20 проблематичным. Тем не менее Катлеманом с сотрудниками в Пенсильванском университете [149] получены молекулы Ті₈С₁₂, являющиеся аналогами молекул С20, ибо они имеют ту же структуру. Поскольку атомы фуллерена находятся на замкнутой поверхности, каждый его атом имеет трех ближайших соседей. В молекуле Ti₈C₁₂ каждый атом титана в качестве соседей имеет три атома углерода, каждый атом углерода — два атома титана и один атом углерода. Одинаковая позиция всех атомов углерода, как и всех атомов титана, свидетельствует о высокой симметрии молекулы Ti₈C₁₂ Высокая эффективность образования этих молекул при взаимодействии органических молекул с титаном [149] открывает новый класс соединений, молекулы



Рис. 9. Снимок сечения свободного конца микротрубок, полученный с помощью электронного микроскопа [127]. Каждая линия соответствует отдельному слою, состоящему из шестиугольников (на прямолинейном участке) или шестиугольников и пятиугольников (на закругленном участке). Расстояние между соседними слоями 0,34 нм

которых имеют структуру фуллеренов, т.е. все атомы этих соединений находятся на замкнутой поверхности.

В процессе образования фуллеренов из графита образуются также различные промежуточные структуры, основу которых составляют, как и в случае графита, шестичленные кольца углерода. Предельным случаем таких структур, детальному исследованию которых посвящены работы [124—127], являются протяженные структуры фуллеренов. Такие структуры носят название микротрубок (microtubules).

На рис. 9 представлены примеры микротрубок, которые образуются с помощью дугового разряда с температурой участка, где протекают процессы формирования фрагментов рассматриваемых структур, в области 3000 К. Снимок, полученный с помощью электронного микроскопа, позволяет различать отдельные слои структуры, расстояние между которыми равно, как и в графите, 0,34 нм. Представленные примеры отражают наиболее распространенные формы микротрубок. Это — протяженные структуры с закругленными концами. Один конец присоединен к поверхности, а другой остается свободным.

Рассматриваемые структуры имеют, видимо, то же строение, что и фуллерены. Именно их основу составляют отдельные фрагменты графита, представляющие собой некоторый набор шестиугольников. Для соединения шестиугольных фрагментов в объемную замкнутую структуру необходимо присутствие в ней определенного числа пятиугольников, которые ответственны за поворот шестиугольной сетки в пространстве и превращают эту сетку из плоской в объемную. Углеродные микротрубки отражают многообразие форм углерода, образующихся при высокотемпературных неравновесных процессах. Види-

[УФН. 1993

мо, они являются одной из основных компонент углеродной сажи.

2.3. Генерация фуллеренов. Поскольку структура фуллеренов близка к структуре графита, наиболее эффективный способ их синтеза основан на термическом испарении графита. Характерный масс-спектр заряженных кластеров, образующихся при лазерном испарении графита, представлен на рис. 10 [13]. Как видно, более стабильными являют-ся 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 уг-



Рис. 10. Типичный масс-спектр продуктов термического испарения графита [13]

лерода 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 C₆₀.

Испарение графита, сопровождающееся образованием потока таких фрагментов с его поверхности, происходит либо в результате омического нагрева графитового электрода [18], либо в результате лазерного облучения поверхности графита [15]. 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 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 аггрегация фрагментов углерода. Опыт показывает, что оптимальное давление гелия находится в диапазоне 50—100 торр.

Как видно из рис. 10, поток фрагментов, образующихся в результате термического испарения поверхности графита, содержит, наряду с кластерами С₆₀ и С₇₀, большое количество более легких кластеров с четным числом атомов углерода. При соответствующих условиях значительная часть этих кластеров преобразуется в кластеры С₆₀ и С₇₀. 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 С₆₀ и С₇₀ 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 С₆₀ и С₇₀. Таким образом, процедура получения угольного конденсата с высоким содержанием С₆₀ 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 технологии получения угольного конденсата с высоким относительным содержанием С₆₀.

Так, в работах [15—17], посвященных исследованию спектров комбинационного рассеяния кластеров С₆₀, углеродный 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, закладывались 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 испарения под действием KrF-лазера с энергией импульса 60



Рис. 11. Масс-спектр кластеров, полученных при термическом испарении угольного конденсата, образованного в результате лазерного распыления графита [14]; температура испарительной ячейки 500 °C (a) и 600 °C (δ)

мкДж и диаметром луча 0,25 мм. Облучение лазером вольфрамовой ленты с напыленным слоем угольного конденсата вызывает его десорбцию с поверхности. Для ионизации частиц используется ArF-лазер с нергией импульса 200 мкДж и диаметром луча 1,5 мм. На рис. 11 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 С₆₀ использована в работах [17—19]. 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 темнокоричневый или черный кристаллический материал. Вместо бензола с успехом использовались и другие неполярные растворители, такие, как CS₂ или CCl₄. Как показывают измерения, использование суспензии приводит к значительному увеличению относительного выхода кластеров С₆₀. Описанная методика позволяет нарабатывать на одной установке в день до 100 мг углеродного конденсата с высоким содержанием С₆₀. Типичные масс-спектры продукта, полученные с помощью времяпролетного масс-спектрометра, представлены на рис. 12. Распыление слоя конденсата осуществлялось путем облучения его пучком ионов Аг⁺ с энергией 5 кэВ. При этом отношение выхода ионов С⁺₇₀ к $C_{\scriptscriptstyle 60}^{\scriptscriptstyle +}$ составляло \sim 0,1. Замена пучка ионов Аг ${\scriptscriptstyle +}$ электронным пучком приводила к уменьшению величины этого отношения до ~ 0,02. Такой же порядок этого отношения достигается при лазерном облучении угольного конденсата [8, 39]. Дальнейшее развитие описанная технология получила в работе [40], где для выделения C₆₀ из смеси кластеров C₆₀/C₇₀ использовалась хроматографическая методика.

Наиболее широкое распространение приобрела технология получения С₆₀, основанная на использовании растворителей [17, 18]. Дальнейшее совер-



²ис. 12. Масс-спектр кластерных ионов углерода, образуемых при испарении графитовых электродов в атмосфере гелия [17]. *а* — Спектр нажого разрешения. *б* — Спектр высокого разрешения, пики *M* = 721 и 722 соответствуют кластерам С₆₀ с одним и двумя изотопами ¹³С УФН, т. 163, №2



Рис. 13. Схема установки по производству С₆₀ в граммовых количествах [41]. *1* — графитовые электроды; *2* — охлаждаемая водой медная шина; *3* — охлаждаемая водой поверхность, на которой осаждается углеродный конденсат; *4* — пружины

шенствование этой технологии привело к созданию установок, позволяющих синтезировать С₆₀ в количестве порядка грамм в час [41, 42]. Схема такой установки представлена на рис. 13. Ее основу составляет пара графитовых электродов, один из которых представляет собой плоский диск, а другой — заточенный стержень диаметром 6 мм, прижимаемый к диску с помощью мягкой пружины. Электроды вместе с фиксирующими устройствами помещены в медный охлаждаемый водой кожух, имеющий форму цилиндра диаметром 8 и высотой 15 см. Камера заполнялась гелием при давлении — 100 торр. Распыление графита осуществлялось при пропускании через электроды переменного тока с частотой 60 Гц силой 100-200 А при напряжении 10-20 В. Натяжение пружины регулировалось таким образом, чтобы основная часть подводимой мощности выделялась в дуге, а не в стержне. При этом скорость испарения графитового стержня достигала величины ~ 10 г/ч. В результате горения дуги в течение нескольких часов поверхность охлаждаемого водой медного кожуха покрывалась графитовой сажей, которая аккуратно соскабливается с поверхности ив течение примерно 3 часов подвергается воздействию кипящего толуола. Полученная при этом темнобурая жидкость выпаривается во вращающемся испарителе, что приводит к образованию черной пудры, вес которой составляет около 10 % веса исходной графитовой сажи. Как показывает спектральный анализ, эта пудра практически полностью состоит из С₆₀ и С₇₀ в отношении примерно 10:1. Таким образом, описанная технология позволяет получать С₆₀ в количестве, достаточном для осуществления лабораторных исследований.

Небольшая модернизация описанной технологии, выполненная в работе [43], позволила авторам получить угольный конденсат, выделение которого из раствора в толуоле привело к образованию практически чистого C_{60} , без сколько-нибудь заметных примесей других фуллеренов. При этом, в отличие от цитированной выше работы [41], авторы использовали два остро заточенных графитовых электрода, обращенных друг к другу остриями, и работали при несколько более низких энерговкладах (напряжение 5—8 В, ток 100—180 А, частота 60 Гц) и более высоких давлениях Не (180 торр). Производительность описанной установки — около 50 мг/ч чистого C_{60} . Высокая чистота полученного C_{60} подтверждена как масс-спектрометрическими измерениями, так и измерениями, выполненными методом ядерного магнитного резонанса.

Значительно более широкое распространение получил способ очистки угольного конденсата от С₇₀ и других примесей, основанный на использовании жидкостной хроматографии [40]. Этот способ позволяет не только отделить С₆₀ от С₇₀ [40], но и выделить значительно более редко встречающиеся фуллерены С₇₆, С₈₄, С₉₀ и С₉₄ [44]. Примерно 500 мг угольного конденсата, образовавшегося в результате термического испарения графитового электрода при горении электрической дуги, адсорбировалось поверхностью алюминиевой пластины массой 250 г. Обработка этой поверхности смесью гексана с толуолом в отношении 95:5 приводила к вымыванию и последующему выделению чистого С₆₀. Увеличение содержания толуола в растворе до 50 % позволило выделить чистый С₇₀. Последующее постепенное увеличение содержания толуола в растворе позволило выделить четыре желтоватые фракции, которые были подвергнуты повторному хроматографированию на алюминиевой поверхности. В результате удалось выделить практически в чистом виде фуллерены С₇₆, С₈₄, С₉₀ и С₉₄. Так, обработка первой из названных фракций, адсорбированной на алюминиевой поверхности, смесью гексана с толуолом в отношении 95:5 привела к полному растворению кластеров С₇₀ смеси. Оставшийся желтоватый конденсат практически полностью состоял из кластеров С76, что подтверждено результатами жидкостного хрома тографического анализа. Указанные результаты представлены на рис. 14, где показаны профили жидкостной хроматографии высокого давления, полученные при использовании хроматографической колонны с размерами 24х0,5 см² и п-гексана в качестве растворителя. Растворитель при давлении 100 атм прокачивался со скоростью 2 мл/мин. Идентификация фуллеренов С76, С84, С90 и С94 производилась с помощью времяпролетного масс-спектрометра. При этом наряду с указанными молекулами в масс-спектрах был обнаружен кластер С₇₀О, образующийся благодаря наличию в рабочем объеме следов кислорода. Как следует из результатов хроматографического и масс-спектрометрического анализа, ве-



1 нс. 14. Профили жидкостной хроматографии высокого давления • омпонент, извлеченных из угольного конденсата [44]

совая доля высших фуллеренов C_{76} , C_{84} , C_{90} и C_{94} в исходном углеродном конденсате, состоящем преимущественно из кластеров C_{60} и C_{70} , составляет 3—4 %. Таким образом, описанная методика позволяет получать фуллерит — вещество, состоящее практически из фуллеренов определенного типа — в миллиграммовых количествах. Удачной оказалась модернизация описанной выше хроматографической методики разделения фуллеренов, основанная на перегонке раствора фуллеренсодержащей сажи в условиях кипения растворителя (SOXHLET) [132] (см. также [133]). Подобная модернизация позволяет примерно на порядок сократить расход растворителя и повысить степень очистки фуллеренов.

Интересно, что графит — не единственный материал, который эффективно используется для получения С₆₀. Удачный пример представляет исполь-

зование в качестве источника С₆₀ жидкокристаллической мезофазы [45], которая образуется в результате пиролиза многих углеродсодержащих соединений при температурах 370-500 °С [46]. Использованная в работе [45] жидкокристаллическая мезофаза представляла собой смолистое вещество, образованное в результате непрерывной гидрогенизации бурого угля при давлении водорода ~100 атм в течение 2,5 часов. После удаления летучих фрагментов при t = 400 °C в камере пониженного давления формировалась мезофаза, характеризуемая ароматичностью 0,82 и состоящая из 92,7 % C, 4,8 % H, 1 % N и 1,5 % О. В результате лазерного облучения поверхности мезофазы образовывалась летучая фракция, на 60-100 % состоящая из С₆₀. При этом, как следует из результатов масс-спектрометрических исследований, доля С₆₀ определялась сортом и давлением буферного газа, в качестве которого использовались Аг, H₂, CH₄ и C₆H₆. Широкое разнообразие веществ, которые могут быть использованы в качестве основы для изготовления жидкокристаллической мезофазы, позволяет надеяться на дальнейшие успешные опыты получения С₆₀ из различных углеводородов. Обзоры последних достижений в области технологии производства фуллеренов содержатся в публикациях [134,135].

2.4. Спектроскопия ФУЛЛЕРЕНОВ. Исследование спектральных характеристик лежит в основе одного из наиболее распространенных и продуктивных способов отождествления фуллеренов. Этот способ служит источником наиболее полной и достоверной информации о структуре и других отличительных особенностях рассматриваемого класса соединений. Так, бедный характер спектра инфракрасного поглощения является прямым указанием на высокий уровень симметрии С₆₀ и, в конечном счете, является неопровержимым доказательством ее структуры [18, 47]. Типичные спектры поглощения инфракрасного и видимого излучения угольной пыли, нанесенной тонким слоем на прозрачную кварцевую пластину, представлены на рис. 15, 16 [17, 18]. На спектре различаются четыре сильные линии поглощения с центрами при энергиях 1429, 1183, 577 и 528 см и шириной, изменяющейся в диапазоне 3—10 см⁻¹. На спектрах образцов, изготовленных на основе изотопа ¹³С со степенью очистки 99%, линии поглощения смещены в красную область. Приведенные выше значения частот поглощения примерно соответствуют результатам расчетов [48—52], выполненных в предположении, что структура С₆₀ представляет собой усеченный икосаэдр.

Высокая симметрия кластера С₆₀ проявляется также в богатстве спектра комбинационного рассея-



Рис. 15. Спектр инфракрасного поглощения слоя кластеров С₆₀ толщиной ~ 2 мкм, напыленного на прозрачную кремниевую подложку [17,18]. Т — доля излучения, прошедшего через подложку. Эффект кажущегося отрицательного поглощения обусловлен отражением излучения подложки



Рис. 16. Оптический и ультрафиолетовый спектр поглощения напыленных слоев кластеров C₆₀ различной толщины, наносимых на прозрачную кварцевую подложку [17,18]. На диаграмме показаны результаты расчета взаимного расположения и относительных сил осцилляторов для разрешенных переходов кластера C₆₀

ния этих молекул. Результаты детального исследования указанных спектров представлены в работе [14], 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 9 см⁻¹. Типичные спектры комбинационного рассеяния угольной пыли, нанесенной на вольфрамовую фольгу, представлены на рис. 17. Исследуемые образцы приготовлены по методике, описанной в предыдущем разделе [14], и характеризуются массспектрами, представленными на рис. 11, а и б соответственно. Основное различие спектров, представ-



Рис. 17. Спектры комбинационного рассеяния угольного конденсата, нанесенного на вольфрамовую фольгу [14]. Температура испарительной ячейки T_c = 500 °C (*a*), 600 °C (*b*)

ленных на рис. 17 *а*, *б*, связано с различным относительным содержанием в образцах кластера C_{70} . Линии с частотами 1568, 1232, 1185, 1062 и 260 см⁻¹, наблюдаемые в спектре рис. 17, *б* с более высоким относительным содержанием C_{70} , приписываются этому кластеру. Линии с частотами 1469, 497 и 172 см⁻¹, наблюдаемые на этих спектрах, приписываются кла стеру C_{60} .

В табл. II представлены частоты, относительные интенсивности, и индентификация линий комбинационного рассеяния сажи, показанных на рис. 17. Для наиболее сильных линий приведены результаты измерения деполяризации $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$, где I_{\perp} и I_{\parallel} интенсивности рассеянного излучения соответствующей комбинационной частоты с поляризацией, перпендикулярной и параллельной поляризации падающего излучения. Высокая степень поляризации рассеянного излучения, характеризующая две наиболее сильные линии C₆₀ (497 и 1469 см⁻¹), свидетельствует о том, что указанные линии связаны с полностью симметричными типами колебаний данной молекулы.

Интересно отметить, что значение комбинационной частоты $v = 273 \text{ cm}^{-1}$.полученное в эксперименте [14], 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 эл-

Таблица II. Комбинационные частоты, относительные интенсивности и коэффициенты деполяризации линий комбинационного рассеяния фуллереносодержащей угольной пыли [14]. Значения $I_r \approx I_6$ соответствуют условиям рис. 11, *а* и *б*

⇒, см ⁻¹	Ia	Ι _σ	ρ(±0,02)	Идентификация
260	7	34		C ₇₀
273	17	17		C ₆₀ , H _g
413		9		
435	5	6		
457		9		C ₆₀ , A _g
497	27	27	0,16	
571	2	9		
705		13		
711	4			
739		13		
773	6	13		
1062	2	14	0,23	C ₇₀
1185	4	34	0,19	C ₇₀
1232	4	36	0,19	C ₇₀
1336		11		
1370		11		
1430	13			
1448		32		
1469	100	100	0,11	C ₆₀ , A _g
1513	3	15		•
1568	15	88	0,24	C ₇₀

липсоид («тыквенная» мода P_n), равна 273 ± 10см⁻¹ [17—19,30,31], причем указанный разброс представляет собой результат статистического усреднения данных различных авторов. Несколько хуже согласуются с расчетами значения частот 1469 и 497 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 см⁻¹.

Наиболее полная информация о колебательных спектрах молекулы С₆₀ была получена на основании экспериментов по неупругому рассеянию медленных электронов [53-55]. Это связано с тем обстоятельством, что при неупругом рассеянии медленного нейтрона на молекуле возможно эффективное возбуждение всех типов колебаний молекулы, независимо от от симметрии. Как показывает теоретико-групповой анализ [56], из 174 возможных типов колебаний молекулы С₆₀ можно выделить 46 фундаментальных мод, из которых две характеризуются симметрией A_{g} , одна — A_{u} , три — T_{1g} , четыре — T_{1u} , пять — T_{2u} , шесть — $G_{g},$ шесть — G_{u} , восемь — H_{g} и семь — H_{u} . Четыре из перечисленных типов колебаний, характеризующиеся симметрией T_{1u}, активны в оптических спектрах поглощения, десять (Н_g, A_g) активны в спектрах комбинационного рассеяния, остальные типы колебаний не могут быть продетектированы оптическими методами. В табл. III представлены значения частот, соответствующих пикам в спектрах

Таблица III. Сравнение частот колебаний молекулы С₆₀, измеренных методом неупругого рассеяния нейтронов, оптического поглощения и комбинационного рассеяния, см⁻¹[54]

	Частота, см ⁻¹			
Иденти- фикация	Нейтронное рассеяние	Оптическое поглощение	Комбина- ционное рассеяние	
Колебания	96,6		_	
решетки	145			
	234	—		
H,	266		273	
T ₂₁₁ , Ĝ	346,354			
Ĥ"	403		_	
Н,	443	-	437	
G, Å	483	_	496	
Ϊ Ť _ι ,	531	523	_	
T ₁ ,	572	572		
	620	_		
	669			
H,	708		710	
•	740			
H,	773		774	
•	837		_	
	877			
	919		—	
	960	_	—	
	1000	-	_	
	1060			
Hg	1100	-	1100	
	1120			
T _{1u}	1180	1180	—	
	1200	-	-	
Hg	1260	-	1250	
-	1350	—	—	
H _g , T _{lu}	1420	1430	1430	
Å,	1480	-	1470	
H _g	1580		1570	

потери энергии нейтронов, рассеиваемых на молекулах С₆₀ при T = 20 К [54]. Эти значения, идентифицированные в соответствии с симметрией молекулярных колебаний, сравниваются с результатами измерений методами оптического поглощения и комбинационного рассеяния. Как видно, наиболее полную информацию о колебательном спектре молекулы содержат данные о неупругом рассеянии нейтронов. Неотождествленные пики потери энергии нейтронов связаны, по-видимому, с возбуждением комбинационных колебаний. Некоторые расхождения в значениях энергий, соответствующих пикам оптического поглощения и пикам потери энергии нейтронов, обусловлены значительной шириной наблюдаемых спектров. Следует отметить также, что некоторые типы колебаний, обнаруженные в работах [54, 55], приписываются в этих работах различным типам симметрии.

После того, как применение жидкостной хроматографии высокого давления позволило выделять высшие фуллерены в чистом виде в макроскопических количествах [44], были получены спектраль-



Рис. 18. Спектры инфракрасного поглощения (*a*) и комбинационного рассеяния (*б*) тонкой пленки С₇₀, нанесенной на подложку КВг (*a*) или супразила (*б*) [57]. Спектрограмма комбинационного рассеяния получена при использовании неполяризованного излучения

ные характеристики этих молекул. Так, на рис. 18 представлены спектры поглощения и комбинационного рассеяния излучения инфракрасного диапазона, ответственные за возбуждение колебаний ядер в молекуле С₇₀ [57]. Эти данные получены при исследовании тонких пленок хроматографически очищенного С₇₀. Как видно, снижение степени симметрии фуллерена сопровождается обогащением его инфракрасного спектра, что связано со снятием вырождения тех типов колебаний, вырождение которых обусловлено их симметрией. На рис. 19 показаны оптические спектры поглощения молекул С70, С76 и С₇₆О, растворенных в п-гексане [44,58]. Детальные исследования спектров позволяют выделить полосы поглощения С₇₆ с центрами при λ = 230,286,328,350, 378, 405, 455, 528, 564, 574, 642, 709 и 768 нм. В спектре поглощения $C_{\rm 84}$ содержатся полосы с центрами при λ = 280, 320, 380, 393, 476, 566, 616, 668, 760 и 912 нм. Спектры ИК поглощения С₇₆ представлены на рис. 20 [37].

3. Фуллерены в газовых системах.

3.1. Процессы с участием фуллеренов. Результаты исследований процессов с участием С₆₀



Рис. 19. Оптические спектры поглощения высших фуллеренов, растворенных в п-гексане: С₇₆ [44] (*a*), С₇₀ О [44] (*b*) и С₇₀ [58] (*b*)



Рис. 20. Спектр инфракрасного поглощения С₇₆, растворенногс в CS₂ [37]

и других фуллеренов свидетельствуют об аномально высокой стабильности этих соединений углерода. К такому заключению привели уже первые эксперименты, в которых кластер С₆₀ проявил себя среди других кластеров как кластер с магическим числом атомов. Исследование мономолекулярного распада кластеров углерода с $n \ge 30$ показывает, что стабильность кластеров с четными значениями з значительно превышает стабильность кластеров с нечетными значениями *n*. При этом как в случае мономолекулярного распада [12], так и в случае фотодиссоциации [59] основной канал распада молекул C_n с четными значениями п связан с отщеплением фрагмента C2. Этот факт сам по себе вызывает удивление, поскольку энергия связи фрагмента C2 меньше соответствующего значения для C3 [60]. При распаде кластеров Cn (п — 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 % [59]. Приведенные экспериментальные факты могут служить указанием на структурные особенности кластеров Cn с большим качением n, которые заключаются в отсутствии острых углов и граней [12, 61—63].

Более подробному исследованию указанного вопроса посвящена работа [62], где измерены энергетические спектры продуктов мономолекулярного распада кластеров С58, С60, С62. Эти измерения позволили оценить энергию отрыва фрагмента С2 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 8 кэВ, селектировались по массам с помощью постоянного магнита и претерпевали мономолекулярный распад в камере длиной 1м, свободной от действия внешних полей. Продукты распада анализировались по массе и энергии и детектировались с помощью фотоумножителя. Обработка полученных при этом энергетичеких спектров продуктов распада позволила определить значение константы скорости мономолекулярного распада Kd, среднее значение кинетической энергии < Et >, высвобождающейся в результате распада, среднее значение энергии отрыва фрагмента С2 от кластера ЕО и среднее значение внутренней энергии кластера Eint. Все эти данные представлены в табл. IV, где приведены также значения доли распавшихся кластеров данного сорта. Как видно, значение константы скорости распада кластера С60 в несколько раз ниже, чем соответствующие значения для кластеров, отличающихся количеством атомов на два.

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 [62], сравниваются с результатами расчетов, выполненных на основании модельных представлений о структуре кластера C_{60} . Как видно из сравнения, результаты расчета слабо чувст-

Таблица IV. Параметры, характеризующие мономолекулярный распад кластеров $C_n^+ [62] \quad C_n^+ \to C_{n-2}^+ + C_2$

n	<i>K</i> _d ,10 ⁴ c ⁻¹	< <i>Е</i> ,>, эВ	Доля распавшихся кластеров	Е ₀ , эВ	E _{int} , 9B
58	1,7±0,5	0,4±0,1	0,19±0,02	4,5±0,5	39±2
60	0,7±0,2	0,4±0,1	0,10±0,02	4,6±0,5	39±2
62	3,3±0,5	0,4±0,1	0,30±0,02	3,0±0,5	26±2

вительны к принятым предположениям о структуре кластера и определяются главным образом лишь закладываемыми в расчет значениями внутренней энергии кластера Eint и энергии отрыва < Et > фрагмента С2. Это позволило [62] определить значения указанных параметров, приведенные в табл. IV. При анализе, этих значений бросается в глаза незначительное различие энергетических характеристик кластеров С⁺₆₀ и С⁺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 С⁺₆₀ и С* . При этом повышенное содержание в угольной пыли кластера С⁺₆₀ находит чисто кинетическое объяснение, связанное с относительно высокой вероятностью процесса разрушения более тяжелых кластеров, сопровождающегося образованием кластера С₆₀ и, соответственно, низким значением вероятности разрушения кластера С+60. Однако еще одно объяснение приведенного соотношения между энергетическими характеристиками кластеров С⁺₅₈, $C_{_{60}}^{_{+}}$ и $C_{_{62}}^{^{+}}$ может быть связано со способом получения этих кластеров в условиях эксперимента [62]. Высокая температура графитового стержня, облучаемого лазерным излучением высокой интенсивности, обусловливает 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.

Исследование характера распада фуллеренов, подвергнутых ультрафиолетовому облучению, проливает дополнительный свет на природу стабильности этих соединений. В этом плане заслуживает внимания опубликованная недавно серия работ [64, 65], где получен масс-спектр нейтральных продуктов распада кластера C_{60} подвергнутого одновременному облучению фотонами с $\lambda = 308$ и 118 нм. В данной серии работ использовалась достаточно сложная экспериментальная установка, включающая в себя, в частности, три источника лазерного излучения различных длин волн. Излучение второй гармоники неодимового лазера с модулированной добротностью $(\lambda = 532 \text{ нм})$ использовалось для испарения молекул С₆₀, напыленных на подложку из нержавеющей стали. Для фотодиссоциации С₆₀ в газовой фазе использовалось излучение XeCl-лазера с $\lambda = 308$ нм. Ионизация нейтральных фрагментов фотораспада С₆₀ производилась с помощью излучения с $\lambda = 118$ нм, которое получали в результате двукратного утроения частоты неодимового лазера. Как показывает анализ времяпролетных масс-спектров нейтральных продуктов фотораспада С₆₀, распад происходит в результате поглощения молекулой некоторого количества (~10) квантов лазерного излучения с $\lambda = 308$ нм. Энергия электронного возбуждения образующегося при поглощении молекулой лазерного кванта быстро преобразуется в энергию молекулярных колебаний, которая статистическим образом распределяется по большому числу степеней свободы молекулы. Как показывают выполненные недавно расчеты [66], для того чтобы молекула С₆₀, имеющая минимальную энергию диссоциации ~ 4,6 эВ, смогла испытать распад за время пролета в масс-спектрометре (~ 10⁻⁵ с), ее внутренняя энергия должна превышать ~ 30 эВ. Это соответствует результату рассмотренного эксперимента, в котором наряду с С2 в качестве фрагментов распада были зарегистрированы более крупные кластеры углерода с четным числом атомов.

На повышенную стабильность фуллеренов, имеющих замкнутую симметричную структуру, указывают результаты экспериментов, где исследовались парные столкновения с участием этих молекул. Так, в работе [67] установлено, что из большого числа кластеров углерода C_n^{z+} с n=60—124, z = 2,3 только кластеры C_{60}^{z+} , C_{70}^{z+} и C_{84}^{z+} сохраняют свою структуру при перезарядке на молекуле C_7H_8 . Столкновение этих ионов с атомами Хе при энергии 392 эВ приводит к образованию ионов C_{60}^{2+} , для столкновительного разрушения которых требуется энергия больше или порядка 1 кэВ [12, 59, 62, 68].

Разрушение кластеров C_{60}^+ при столкновениях с молекулой 0_2 с энергией 7—8 кэВ исследовалось в работе [69]. При этом в результате столкновений наряду с кластерами меньшего размера образовывались многозарядные кластеры C_{60}^{z+} , где z == 2 - 4. Это указывает на возможность столкновительной ионизации кластера C_{60}^+ без его фрагментации. Такая возможность также служит дополнительным указанием на аномально высокую стабильность фуллеренов. Ионно-молекулярная реакция кластера C_{60} с ионом C⁺ в диапазоне энергий столкновения 2 — 78 эВ изучалась в работе [70], где в целях идентификации каналов реакции использовался ион изотопа ¹³C⁺. Как показали измерения, при энергиях столкновения свыше 10 эВ основной канал реакции связан с образованием долгоживущего комплекса C_{61}^+ , время распада которого превышает 10^{-3} с. Дальнейший распад этого комплекса может сопровождаться перезарядкой, вылетом нейтрального атома углерода. При этом наиболее вероятна перезарядка, сопровождающаяся изотопным обменом, в результате которого в качестве фрагмента оказывается атом углерода, первоначально находившийся в структуре C_{60} .

Интересные особенности поведения фуллеренов были обнаружены при исследовании столкновений этих молекул с поверхностью твердого тела [71-74]. Так, в работе [71] было установлено, что столкновения заряженных фуллеренов C_{60}^{\pm} , C_{70}^{\pm} и C_{84}^{\pm} с поверхностью очищенного графита и кремния при энергии, изменяющейся в диапазоне от 0 до 200 эВ, приводят к потере значительной части кинетической энергии, однако не сопровождаются разрушением фуллеренов. К аналогичным результатам пришли также и авторы работы [74], где энергия соударения заряженных кластеров С⁺₆₀ с поверхностью очищенного графита изменялась в диапазоне от 150 до 450 эВ. При этом было установлено, что угол рассеяния ионов соответствует почти зеркальному отражению от поверхности, в то время как кинетическая энергия рассеянных ионов вне зависимости от энергии соударения составляет 10-20 эВ.

3.2. Химия фуллеренов. По своей структуре фуллерены могут рассматриваться как трехмерные аналоги ароматических соединений. Это позволяет относиться к химии фуллеренов как к одному из наиболее перспективных направлений органической химии. Некоторое представление о возможных путях развития этого направления могут дать опубликованные в последние годы экспериментальные работы, краткий анализ которых представлен ниже. Одна из наиболее острых и интересных проблем химии фуллеренов связана с установлением возможности внедрения внутрь полой сферической или сфероидальной молекулы атомов различного сорта и с исследованием физико-химических свойств образующегося при этом комплекса. Эта проблема была поставлена уже в первых экспериментальных работах, посвященных получению и исследованию кластера С₆₀ [75, 76], где сообщалось о внедрении атомов La, Ni, Na, K, Rb и Cs внутрь иона C⁺₆₀. Однако результаты этих работ оказались в противоречии с результатами позднее выполненных экспериментов других

авторов [77,78], которые указывают, чтов комплекса к C₆₀M⁺ (M=La, Fe, Co, Ni, Cu, Rh), образованных в результате соударений атомов с фуллереном, атомы металла находятся вне клеточной структуры фуллерена. Более определенными оказались результатам экспериментов по внедрению в клетку заря-(z=1, 2, 3) атомов Не женного фуллерена C_{70}^{z+} [79-82]. Так, согласно одной из последних работ на эту тему [81], при столкновениях ионов С⁺₆₀ и атомов Не с энергией 3-8 кэВ происходит не только разрушение фуллерена с отделением фрагмента С_{2n}, но также образование кластеров типа $C_m He^+$, m == 48-60, в которых атом гелия заключен внутрь фуллерена. Об этом, в частности, говорит тот факт, что столкновительная диссоциация комплексов $C_{\rm m}He^{\scriptscriptstyle +}$ сопровождается отделением радикала $C_2,$ а не атома Не, как можно было бы ожидать при его расположении вне клетки фуллерена. Детальный обзор проблемы взаимного расположения фуллерена и присоединенного к нему атома выполнен недавно Смелли [136].

Как уже упоминалось, фуллерены отличаются высокой химической инертностью по отношению к процессу мономолекулярного распада. Так, молекула С₆₀ сохраняет стабильность в инертной атмосфере аргона вплоть до температур ~1200 К [83]. Однако в присутствии кислорода, в частности на открытом воздухе, окисление этой формы углерода, сопровождающееся образованием CO и CO₂, наблюдается уже при значительно более низких температурах. Как следует из результатов калориметрических измерений [94], интенсивное окисление С₆₀ наблюдается уже при температурах порядка 500 К. Процесс, продолжающийся несколько часов, приводит к образованию аморфной структуры, в которой на одну исходную молекулу С₆₀ приходится 12 атомов кислорода. При этом молекула С₆₀ практически полностью теряет свою форму. Как следует из экспериментальных данных, энергия присоединения атома кислорода к молекуле С60 составляет около 90 ккал/моль, что примерно вдвое превышает соответствующее значение для графита [85]. Сравнение приведенных значений позволяет определить энергию, необходимую для образования молекулы С₆₀ из элемента графита с тем же числом атомов углерода: $\Delta H \sim 540$ — 600 ккал/моль. Это по порядку величины соответствует результату теоретической оценки *∆H* ~ 800 ккал/моль [86].

При комнатной температуре окисление C_{60} происходит только при условиях облучения фотонами с энергией в диапазоне 2—1200 эВ или 0,5—5 эВ [87]. Авторы [87] связывают это с необходимостью обраования отрицательных ионов O²₂, обладающих повышенной реакционной способностью при комнатной температуре.

Поскольку молекулы фуллеренов обладают сродством к электрону, в химических процессах они проявляют себя как слабые окислители [88]. Данное свойство фуллеренов обнаружилось уже в одном из первых экспериментов по их химическому превращению [41], где была осуществлена гидрогенизация С₆₀. Продуктом гидрогенизации оказалась молекула С₆₀Н₃₆. Такой результат представляется достаточно удивительным, поскольку структура молекулы С₆₀ включает в себя 30 двойных связей, каждая из которых могла бы участвовать в присоединении двух атомов водорода. Исходя из этого, следовало бы ожидать образования соединения С₆₀Н₆₀. По-видимому, одна из двойных связей, составляющих в структуре С₆₀ правильные пятиугольники, остается без атомов водорода. В соответствии с предположением [41] эти связи располагаются на поверхности сферы таким образом, что между каждой из пар двойных связей расположены две одинарные связи.

Уже первые эксперименты по синтезу органических соединений с участием фуллеренов продемонстрировали чрезвычайно широкое разнообразие возможных типов таких соединений. Так, в работе [82] описано 12 соединений С₆₀, синтезированных группой Вудла. Среди этих соединений, которые получили общее название «фуллероиды», можно отметить продукты присоединения радикалов водорода, фосфора, галогенов, металлов и их окислов, одинарных и двойных бензольных колец и их производных, NO₂ [88], алкильных радикалов [89]. Особый интерес среди специалистов вызвала работа [90] (см. также обзор [91]), где в результате реакции С₆₀ с OsO₄ было получено металлсодержащее органическое соединение С₆₀(OsO₄)(4-терт-бутилпиридин)₂, обладающее ферромагнетизмом. Структура этого соединения, установленная в результате серии изящных экспериментов, представлена на рис. 21. Последующие работы других авторов подтвердили предположение [92] о богатых перспективах развития метал-



Рис. 21. Структура осмилированного С₆₀ [91]

лоорганической химии фуллеренов. Имеются сообщения о получении и исследовании таких металлоорганических комплексов на основе C_{60} , как $[(C_6H_5)_3P]_2X(C_{60})$ [93], $[(C_6H_5)_3P]_2(CO)C1X(C_{60})$ [94] и $\{[(C_6H_5)_3P]_2X\}_6C_{60}$ [93], где символом X обозначены металлы платиновой группы Pt, Ir, Pd. Как показали результаты выполненных исследований [92], присоединение к фуллерену металлсодержащего органического радикала уменьшает сродство этой молекулы к электрону. Это изменяет электрические свойства фуллеренов, открывая возможность создания нового класса органических полупроводников с параметрами, изменяющимися в широком диапазоне.

Пристального внимания заслуживают также первые успешные попытки синтеза полимеров на основе С₆₀ [88]. При этом молекулы С₆₀ могут играть двоякую роль — либо в качестве основы полимерной цепочки, либо в качестве соединительного элемента. В первом случае, для которого используется образное название «нить жемчуга», соединение фуллеренов осуществляется с помощью бензольных колец. Второй случай, которому соответствует термин «браслет», пока не реализован и является предметом дискуссий в литературе. Естественно, наряду с линейной структурой в ближайшее время можно ожидать синтеза двумерных и трехмерных структур на основе С₆₀ и других фуллеренов, разнообразие физико-химических свойств которых вряд ли возможно переоценить. Успешный синтез металлоорганических полимеров типа $(C_{60}Pd)_n$, $(C_{60}Pd_2)_n$, $(C_{60}Pd_3)_n$ был осуществлен в недавней работе [137].

Большой практический интерес вызывают работы, направленные на получение фторированных фуллеренов. Этот интерес связан с перспективой создания соединения, аналогичного тефлону, которое может стать основой смазочного материала с уникальными свойствами. Несмотря на значительную активность экспериментальных и теоретических исследований [95—100], об окончательной ясности в этом вопросе говорить пока преждевременно. Сообщение [95] о получении полностью фторированного фуллерена С₆₀ F₆₀ не было подтверждено результатами последующих экспериментов [96,97], где в результате фторирования фуллеренов С₆₀ и С₇₀ были синтезированы соединения C₆₀F₃₆ и C₇₀F₄₄. При этом уже предварительные результаты экспериментов [96,97] указывают на привлекательность таких соединений в качестве смазочных материалов. В то же время полностью фторированный фуллерен С₆₀F₆₀ оказался химически нестабильным — под воздействием паров воды происходит интенсивное образование HF, сопровождающееся частичным восстановлением фторированного фуллерена [98]. Соединения C_{60} с бромом получены и описаны в работе [138].

3.3. Сажа и фуллерены. В пламени сгорания органических соединений происходит сложный процесс химических преобразований, так что конечным продуктом этих процессов является двуокись углерода и воды. Однако на промежуточной стадии этих процессов в пламени могут образовываться разные кластеры и радикалы, в том числе и кластер С₆₀ [101,102]. 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 [103,104] 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 С₁₈Н₃₆О. 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 [24]. 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 С₆₀ 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 в пламени может быть зарегистрировано по излучению пламени в линиях 1429, 1183, 577 и 528 см-1, соответствующих наиболее сильным переходам кластера С₆₀. Процесс образовали а сажи в пламени и ее кластерная структура детально исследовались в работе [101], где использоваись дисковая горелка диаметром 75 мм, помещенная в камеру пониженного давления. Предметом исследования служили пламена бензола С₆Н₆ и ацетилена С₂Н₂, горящие при различных отношениях концентраций С/О. 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 ~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 массспектр положительных кластерных ионов С_n⁺, полученный в пламени бензола с отношением С/О = 0,76 при скорости подачи топлива в горелку 42 см/с, при отборе газа на расстоянии 15 мм от края горелки, представлен на рис. 22 [101]. Сигнал масс-спектрочетра представлен в единицах концентраций соответствующих частиц в пламени. Следует отметить, что представленный спектр существенно отличается ст спектра отрицательно заряженных кластеров, среди которых наибольшей концентрацией характеризуются кластеры $C_{\scriptscriptstyle 50}^{\scriptscriptstyle -}$ и $C_{\scriptscriptstyle 82}^{\scriptscriptstyle -}$, в то время как кластер С- занимает по концентрациям место во втором-третьем десятке. Масс-спектры кластеров угле-



Рис. 22. 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 [101]

рода 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. 22 данных, масс-спектр кластеров углерода в пламенах углеводорода качественно соответствует масс-спектру кластеров, наблюдаемому при термическом распылении графита (см. рис. 10). Еще одной отличительной особенностью масс-спектров кластеров следует считать отсутствие соединений типа С_{2n}H. Водород содержат лишь кластеры, имеющие нечетное число атомов углерода С_{2n+1}H.

Хорошее представление о кинетике кластеризации и образования сажи в пламени углеводородов дают представленные на рис. 23 результаты измере-



Рис. 23. Зависимость концентрации отрицательных кластерных ионов углерода от расстояния от края горелки в пламени бензола [101]

ний пространственной зависимости концентраций различных отрицательно заряженных кластеров углерода в пламени бензола [101]. 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 монотонно возрастать. Это указывает на кластеры C_{44} , C_{60} , C_{82} , как на промежуточные продукты кластеризации, конечным продуктом которой, очевидно, является более стабильный кластер C_{60} .

Исследования, выполненные в цитированной работе [101], указывают на высокую температурную чувствительность процессов образования сажи в пламени 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.

4. Фуллерены в конденсированных системах.

4.1. Структура фуллеритов. Конденсированные системы, состоящие из замкнутых кластеров-фуллеренов, обычно называются фуллеритами. Рассмотрим сначала систему такого рода, состоящую из кластеров С₆₀. Поскольку взаимодействие между атомами углерода внутри молекулы С₆₀ существенно сильнее, чем между атомами разных молекул, в конденсированной системе отдельные молекулы, соследует рассматривать как инертные молекулы, сохраняющие свою индивидуальность во взаимодействиях с другими такими молекулами. Тогда структура конденсированной системы, к которой мы придем, будет подобна структуре твердых инертных газов, ибо элементами этой структуры являются сферически-симметричные атомы.

Таким образом, можно ожидать, что конденсированная система C_{60} будет иметь структуру с плотной упаковкой, подобную конденсированным инертным газам. В структуре плотной упаковки [108—111] каждая молекула (атом) имеет 12 ближайших соседей. Существуют две таких структуры — кубическая гранецентрированная решетка и гексагональная решетка, причем выбор между ними связан с деталями взаимодействия молекул и, в частности, может определяться условиями, при которых выращивается кристалл.

Измерения показывают, что для конденсированного углерода, состоящего из кластеров C₆₀, применима модель жестких шаров, отвечающая структуре плотной упаковки. При температурах порядка комнатной наблюдаются обе структуры плотной упаковки, как кубическая гранецентрированная, так и гексагональная [112— 119]. Расстояние между ближайшими соседями при комнатной температуре согласно этим измерениям составляет $a = 1,001 \pm 0,001$ нм, причем погрешность связана и с тем, что образцы напылялись на разных подложках. Этому параметру отвечает плотность рассматриваемой формы углерода, которая равна

$\rho = 2m/a^3 = 1,69 \pm 0,01 \text{ r/cm}^3.$

Воспользуемся моделью жестких шаров для структуры конденсированного углерода, составленного из кластеров С₆₀. Это эквивалентно использованию парного потенциала взаимодействия между отдельными кластерами, причем через параметры этого потенциала взаимодействия можно выразить разные параметры кристалла. Для правильного описания реальной ситуации эту модель следует несколько видоизменить. Удобно выбрать диаметр шаров соответствующим диаметру кластера, т.е. расстоянию между диаметрально противоположными атомами кластера. А потенциал взаимодействия следует считать зависящим от расстояния между шарами. В соответствии с ранее приведенной информацией радиус шаров равен 0,67 нм, так что расстояние между шарами примерно 0,33 нм.

Отметим, что в структуре с плотной упаковкой каждый шар имеет 12 ближайших соседей, так что такая структура была бы оптимальной, если бы взаимодействие между соседними кластерами осуществлялось через пятиугольники. Это имело бы место, если бы оптимальная энергия взаимодействия двух кластеров отвечала ситуации, когда они обращены друг к другу пятиугольниками. Однако оптимальной конфигурацией для взаимодействия двух кластеров С₆₀ является другая, когда кластеры обращены друг к другу шестиугольниками, причем центры этих шестиугольников смещены друг относительно друга на величину 0,09 нм [114]. В этом случае энергия связи двух кластеров С₆₀ составляет 7,3 ккал/моль, что выше, чем энергия, приходящаяся на одну связь в кристалле, — 6,1 ккал/моль.

Таким образом, структура плотной упаковки является грубым приближением для конденсированной системы, составленной из кластеров C_{60} . Расчеты [114] для кубической гранецентрированной решетки такого кристалла показывают, что 8 ближайших соседей пробного кластера взаимодействуют с ним почти оптимальным образом (т.е. контакт осуществляется через шестиугольники), так что энергия взаимодействия составляет 7,1 ккал/моль и расстояние между центрами 0,983 нм. Энергия взаимодействия с 4 другими ближайшими соседями составляет 6,1 ккал/моль, а равновесное расстояние между ними равно 1,006 нм.

Очевидно, при высокой температуре пробный кластер может менять соседние кластеры, взаимодействующие с ним оптимальным образом. Это связано с вращением кластера и туннельными переходами от одних конфигураций к другим. При низких температурах возможен фазовый переход с образованием новой структуры. Отметим, что для вышеуказанных цифр, относящихся к энергиям взаимодействия соседних атомов, такой переход не является выгодным, что связано с их точностью.

Фазовый переход первого рода имеет место при температуре 252—259 К [120,121]. При низких температурах устойчивой является простая кубическая решетка, при высоких температурах оптимальной считается кубическая гранецентрированная решетка. Фазовый переход сопровождается небольшим изменением постоянной решетки. Так, согласно измерениям [122], выполненным с помощью методов рентгеновского нейтронного анализа, постоянная решетки изменяется с 1,4154 \pm 0,0003 нм до 1,4111 \pm 0,0003 нм (т.е. на 4,3 \pm 0,6%) при переходе от гранецентрированной кубической решетки к простой кубической решетке (т.е. при охлаждении).

Измерения [123] указывают на структуру кубической решетки при низких температурах. В этом случае центр пятиугольника одного из кластеров находится почти над серединой отрезка, соединяющего два шестиугольника соседнего кластера. Таким способом нетрудно выделить точки кластера, по которым имеет место взаимодействие с соседними кластерами. Они соответствуют пересечению кластера с тремя взаимно перпендикулярными осями, проходящими через центр кластера, причем точками пересечения являются либо центры пятиугольников, либо центры отрезков, разделяющих два шестиугольника.

Обратим внимание, что при фазовом переходе плотность углерода изменяется почти на 40 %. Это объясняет легкую возможность создавать интеркалированные соединения рассматриваемого углерода, помещая в свободные места примесные атомы. Таким образом, в частности, создаются соединения типа X₃C₆₀ (Х — атом щелочного металла), являющиеся сверхпроводниками.

Кристаллическое строение твердого С70 при температурах порядка комнатной подробно исследовалось в экспериментальной работе [139]. Как следует из результатов этой работы, кристаллы данного типа характеризуются объемноцентрированной кубической структурой с небольшой примесью гексагональной фазы.



Рис. 24. Температурные зависимости электрического сопротивления поликристаллического образца чистого C₆₀ размером 0,3×0,7×0,04 мм³, измеренные при различных значениях приложенного давления [143]. В правом нижнем углу на вставке температурная зависимость логарифмической производной сопротивления по температуре, восстановленная при давлении 1,88 · 10⁵ атм, характеризующая ширину запрещенной зоны материала

4.2. Электрические свойства твердых ФУЛЛЕРЕНОВ. Твердые фуллерены, иногда называемые фуллеритами, представляют собой полупроводники, которые характеризуются шириной запрещенной зоны 1,5—1,95 эВ (C₆₀) [58,141], 1,91 эВ (C₇₀) [142] и 1,2эВ (С₈₄) [143]. Детальные исследования зависимостей электрических характеристик поликристаллических образцов С₆₀ от давления и температуры выполнены авторами работ [143-145]. В наиболее содержательной, на наш взгляд, работе [143] образцы чистого С₆₀ размером $0,3 \times 0,7 \times 0,04$ мм помещались в ячейку диаметром 1 мм³, где они подвергались воздействию давления при различных температурах. Результаты измерений, представленные на рис. 24, указывают на приблизительно десятикратное снижение электрического сопротивления образца при увеличении давления на 10⁵ атм. Некоторое отклонение температурных зависимостей от линейных не позволяет получить однозначные данные о ширине запрещенной зоны образца в рассматриваемых условиях. Некоторое представление о характере температурной зависимости ширины запрещенной зоны может дать приведенная в нижней части рис. 24 температурная зависимость логарифмической производной сопротивления по параметру 1/Т. Как видно, при высоких давлениях ширина запрещенной зоны в несколько раз ниже соответствующего значения при нормальных условиях.

На рис. 25 показаны восстановленные на основа-



Рис. 25. Значения ширины запрещенной зоны E_0 , восстановленные на основании обработки температурных зависимостей электрического сопротивления поликристаллических образцов C_{60} при различных давлениях; различными символами обозначены различные образцы. Кружки соответствуют образцам повышенной чистоты [143]

нии температурных зависимостей электрического сопротивления различных образцов поликристаллического С₆₀, подверженных внешнему давлению, значения ширины запрещенной зоны. Все образцы имели одинаковые размеры, указанные выше. Кружки соответствуют образцам повышенной степени очистки. Как видно, увеличение давления до 2·10³ атм приводит к монотонному снижению электрического сопротивления С₆₀. Анализируя поведение образца повышенной чистоты, можно заключить, что дальнейшее увеличение давления вызывает повышение ширины запрещенной зоны, характеризующей образец. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны, представленная на рис. 24, может быть объяснена тепловым расширением образца, которое играет ту же роль, что и снижение давления [146]. Определенную роль могут играть также локализованные состояния, связанные с ориентационным разупорядочением [143]. Рост ширины запрещенной зоны при давлениях свыше 2 · 10⁵ атм указывает на отсутствие фазового перехода полупроводник — металл, который предсказывался авторами работы [142] при давлениях ~2 · 10⁶ атм, и позволяет предполагать возможность образования при повышенных давлениях структуры твердого углерода с ковалентными связями между атомами углерода, принадлежащими различным молекулам С₆₀, как это имеет место в алмазе [143].

Возможность образования кристаллической структуры алмаза из поликристаллического C₆₀,

подверженного давлению $\approx 2 \cdot 10^5$ атм при комнатной температуре, установлена в работе [147], где использована та же установка, что и в цитированной выше работе [143]. Следует отметить, что для превращения поликристаллического графита в алмаз необходимо подвергнуть его давлению $\sim (3 - 5) \cdot 10^6$ атм [48].

Наряду с шириной запрещенной зоны, важными характеристиками полупроводниковых материалов являются характер и время релаксации носителей. Детальные эксперименты по исследованию этого вопроса выполнены в работе [150], где в качестве объекта измерений использовалась пленка C_{60} толщиной ~100 нм, нанесенная на сапфировую подложку. Характер релаксации носителей, образующихся при облучении пленки импульсным излучением неодимового лазера с энергией 0,2 нДж и частотой повторений 100 МГц, анализируется исходя из результатов измерений временных зависимостей прозрачности пленки по отношению к излучению с $\lambda = 605$ нм. Как показали измерения, релаксация имеет неэкспоненциальный характер и описывается функцией

$F(t) = \exp\left[-(t/\tau)^{\beta}\right],$

где параметры $\beta = 0,4 \pm 0,05$ и $\tau = 48 \pm 7$ но не зависят от температуры при ее изменении в диапазоне 150 — 400 К. Обнаруженный характер релаксации носителей указывает на их локализацию. Отсутствие температурной зависимости времени рекомбинации носителей указывает на прыжковый механизм рекомбинации, включающий в себя туннельный переход электронов между локализованными состояниями.

4.3. Новые сверхпроводники. Интерес к исследованию электрических свойств твердых фуллеренов резко возрос после того, как в начале 1991 г. бьмо установлено, что легирование твердого С60 небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала с металлической проводимостью, который при низких температурах переходит в сверхпроводящее состояние [20-22, 151-153]. Указанный материал получают в результате обработки пленок или поликристаллических образцов С^о парами металла при температуре в несколько сот градусов Цельсия [15]. При этом состоянию с металлической проводимостью отвечает структура X₆₀C₆₀, где X — атом щелочного металла. На рис. 26 представлена температурная зависимость удельного сопротивления пленки К₃С₆₀ толщиной 160 нм, нанесенной на стеклянную подложку [154]. Как видно, удельное сопротивление поликристаллического С₆₀, легированного калием, примерно на 8 порядков ниже соответствующего значения (~10⁵ Ом · см), харак-



Рис. 26. Температурная зависимость удельного сопротивления тонкой пленки K₃C₆₀ [154]



Другим важным параметром, характеризующим электрические свойства твердых фуллеренов с металлической проводимостью, является параметр Холла. Результаты измерения температурной зависимости этого параметра для пленки K_3C_{60} толщиной около 160 нм, нанесенной на стеклянную подложку, представлены на рис. 27 [154]. Обработка представленных на рис. 25, 26 данных позволяет получить основные характеристики проводящих твердых фуллеренов. Так, предполагая, что в K_3C_{60} на каждую молекулу C_{60} приходится по три электрона в зоне проводимости, и пользуясь классической формулой

 $\tau = m / \rho n e^2$,

где τ — характерное время рассеяния электрона, m его масса, n — концентрация электронов, получаем $\tau = 3 \cdot 10^{-16}$ с. Относительно низкую проводимость K_3C_{60} авторы [154] объясняют мелкозернистой структурой исследуемой пленки, которая, согласно измерениям состоит из гранул размером 6 — 8 нм. Изменение знака параметра Холла при изменении температуры указывает на изменение знака основных носителей, т.е. на переход от электронного механизма проводимости к дырочному. Такой переход является характерным для наполовину заполненной зоны проводимости, полное заполнение которой происходит в K_6C_{60} .

Переход твердого соединения K_3C_{60} , обладающего металлической проводимостью в сверхпроводящее состояние, начинается при T = 19 К. Указанное значение критической температуры оказалось рекордным для молекулярных сверхпроводников. Так, критическая температура, характеризующая сверхпроводимость графита, интеркалированного калием, составляет 0,55 К [155]. Сверхпроводимость K_3C_{60} наблюдалась не



Рис. 27. Температурная зависимость параметра Холла, измеренная для пленки К₃С₆₀ толщиной 160 нм [154]

только на пленках, но и на поликристаллических образцах.

На рис. 28 представлены результаты измерений температурной зависимости удельной намагниченности сверхпроводящего образца K_3C_{60} , выполненных с помощью магнитометра СКВИД [20]. 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 °C. Охлаждение образца проводилось 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.

Вскоре после открытия сверхпроводимости твердого фуллерена K_3C_{60} было установлено, что сверхпроводящими свойствами обладают почти все твердые фуллерены, которые получаются в результате интеркалирования атомов щелочных металлов в кристаллическую структуру C_{60} в стехиометрическом отношении либо X_3C_{60} , либо XY_2C_{60} (X,Y атомы щелочного металла). В табл. V представлены результаты наиболее полного сравнительного исследования сверхпроводящих соединений указанного



Рис. 28. Температурные зависимости намагниченности сверхпроводящего образца K_3C_{60} [20]. Охлаждение образца проводилось при включенном (FC) и выключенном (ZFC) магнитном поле

[УФН. 1993

Таблица V. Значения критической температуры сверхпроводимости T_{c_1} параметра решетки a_0 и доли структуры ГЦК для поликристаллических образцов X_3C_{60} или XY_2C_{60} [156]. Два образца Na₂CsC₆₀ отличаются друг от друга способом изготовления

Материал	T _{c,} %	<i>а</i> ₀ , нм	Объемная доля ГЦК, %
RbCs ₂ C ₆₀	33	1,4555 ± 0,0007	60
Rb ₂ CsC ₆₀	31	$1,4431 \pm 0,0006$	60
Rb ₃ C ₆₀	29	$1,4384 \pm 0,0010$	70
KRb ₂ C ₆₀	27	$1,4323 \pm 0,0010$	84
K2CsC60	24	$1,4292 \pm 0,0010$	60
K ₂ RbC ₆₀	23	$1,4243 \pm 0,0010$	75
K ₃ C ₆₀	19	$1,4240 \pm 0,0006$	70
Na ₂ CsC ₆₀	12	$1,4134 \pm 0,0006$	72
Li2CsC60	12	$1,4120 \pm 0,0021$	1
Na ₂ RbC ₆₀	2,5	$1,4028 \pm 0,0011$	2
Na ₂ KC ₆₀	2,5	$1,4025 \pm 0,0010$	0,1
Na ₂ CsC ₅₀	12		36
Na ₂ CsC ₆₀	12	_	6
د دوس		$1,4161 \pm 0,0009$	

типа, выполненного в работе [156]. Значения критической температуры определялись на основании температурных зависимостей намагниченности поликристаллических образцов. Измерения проводились с помощью СКВИД-магнетометра при охлаждении образца в условиях включенного и выключенного магнитного поля. Как видно из представленных в таблице данных, наблюдается отмеченная уже в ранних работах [143, 157] корреляция между величиной параметра a_{0} , характеризующего решетку гранецентрированного куба, и критической температурой сверхпроводимости. Объемная доля структуры ГЦК в образце определялась методом дифракции рентгеновских лучей.

Наиболее ярко корреляция между параметром решетки a_0 и критической температурой сверхпроводящих фуллеренов проявляется на графике, приведенном на рис. 29, где приведена зависимость $\ln T_c$ от величины, обратной энергетической плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$



Рис. 29. Зависимость критической температуры сверхпроводимости твердых фуллеренов, легированных атомами щелочных металлов, от величины, обратной энергетической плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_{\rm F})$ [143,157]



Рис. 30. Зависимости температуры сверхпроводимости двух образцов K_3C_{60} , отличающихся способом изготовления, от приложенного давления [158]

[143,157]. Эта величина пропорциональна параметру решетки a_0 , характеризующему структуру гранецентрированного куба. Линейный характер представленной зависимости указывает на фононный механизм сверхпроводимости в фуллеренах. В самом деле, как следует из модели сверхпроводимости БКШ, температура сверхпроводимости T_c выражается через параметры сверхпроводящего материала соотношением

$$T_{\rm c} = \omega_{\rm ph} \exp(-VN(E_{\rm F})), \tag{5}$$

где ω_{ph} — энергия фононов, ответственных за спаривание электронов сверхпроводимости, V — константа, характеризующая энергию электрон-фононного взаимодействия, приводящего к спариванию электронов. Линейный характер представленной на рис. 29 зависимости согласуется с выражением (5) при условиях, если частота фонона $\omega_{ph} \approx 300$ K и энергия электрон-фононного взаимодействия V $\approx 0,03$ эВ и не зависят от сорта интеркалированных атомов. Это указывает на определяющий вклад внутримолекулярных колебаний C₆₀ в механизм спаривания электронов, ответственных за сверхпроводимость.

Еще одним экспериментальным фактом, подтверждающим определяющую роль фононного механизма спаривания электронов в сверхпроводимости фуллеридов щелочных металлов, может считаться измеренная недавно [158] зависимость температуры сверхпроводимости К₃С₆₀ от приложенного давления. Результаты измерений, выполненных для двух образцов, отличающихся способом приготовления, представлены на рис. 30. Как видно, характер спада значения T_c с ростом давления близок к линейному. Коэффициент, характеризующий этот спад при малых давлениях, равен примерно — 0,78 К/кбар, Учитывая, что величина линейной сжимаемости фуллерита C₆₀ составляет dln a_0 / dp = 2,3 · 10⁻¹² см² /дин [159], получаем, что зависимость T_c от давления может быть интерпретирована как зависимость от

параметра решетки a_0 , причем коэффициент dT_c/da_0 составляет примерно 2,36 К/нм. Это значение несколько меньше величины $dT_c/da_0 \approx 4.5$ К/нм, которая может быть восстановлена на основании представленных в табл. V данных, однако соответствие приведенных значений по порядку величины друг другу указывает на единую природу зависимостей Т_с от давления и параметра решетки ГЦК и подтверждает точку зрения о преобладании фононного механизма сверхпроводимости. Сказанное соответствует и результатам измерений зависимости Т_с от приложенного давления для Rb₃C₆₀ [159], согласно которым коэффициент $dT_c/dp \approx -1$ К/кбар. Это соответствует значению коэффициента $dT_c/da_0 \approx 3$ К/нм, еще меньше отличающемуся от соответствующего значения, восстановленного на основании данных табл. V.

Механизм спаривания электронов, приводящего к возникновению сверхпроводимости материалов на основе C_{60} , служит предметом самого интенсивного исследования. В ряде недавних работ наряду с фононным механизмом образования куперовских пар [60—162] детально обсуждался также чисто электронный механизм спаривания [163,164]. Надежное заключение о механизме сверхпроводимости может быть сделано на основании экспериментального исследования изотопической зависимости температуры Кюри T_c , соответствующей переходу материала в сверхпроводящее состояние. В случае фононного механизма сверхпроводимости изотопическая зависимость T_c определяется соотношением

$$T_c \sim M^{-\alpha},\tag{6}$$

где *M* — масса изотопа, *α* ≤ 0,5. В случае электронного механизма спаривания электронов изотопическая зависимость Т_с практически отсутствует. экспериментальное исследование изотопного эффекта для сверхпроводника Rb₃C₆₀ выполненное авторами работы [165], показало снижение величины T_c на 0,65 ± 0,10 К при замене ¹²С на ¹³С. Это составляет 75 ± 5 % того изменения, которое определяется соотношением (6) при $\alpha = 0,5$. Обработка результатов указанного эксперимента в соответствии с соотношением (6) приводит к значению α = 0,37 ± 0,05. Это указывает на определяющий вклад в механизм сверхпроводимости электрон-фононного взаимодействия при некотором влиянии эффектов кулоновского взаимодействия, снижающих величину α. В эксперименте [165] использовался поликристаллический образец Rb₃C₆₀ с содержанием изотопа ¹³С 90 ± 5 %. Изотопическая зависимость параметра Т_с устанавливалась на основании сравнения температурных зависимостей намагниченности,

полученных при напряженностях магнитного поля 5 и 10 Э.

Результаты цитированных экспериментальных работ не противоречат данным, полученным недавно при исследовании изотопического эффекта в сверх-проводимости K_3C_{60} [166]. Отличительная особенность этого эксперимента связана с использованием изотопа ¹³С со степенью обогащения 99 %. Температура сверхпроводимости изотопозамещенного K_3C_{60} снижалась с 19,2 до 18,8 К, что соответствует значению входящего в выражение (6) параметра $\alpha = 0,3 \pm 0,06$. Детальный обзор работ по исследованию электрических характеристик и сверхпроводимости фуллеренов, легированных атомами щелочных металлов, представлен в работе [140].

4.4.0 ПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ на основе фуллеренов. Монокристаллический С₆₀ представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны ~1,5 эВ. Отсюда вытекает возможность наблюдения фотопроводимости твердого С₆₀ при освещении видимым излучением. Явление фотопроводимости, использование которого существенно расширило бы область потенциальных применений фуллеренов, наблюдалось авторами работы [167]. Пленка на основе поливинилкарбазола (ПВК) с молекулярным весом ~ 5.10⁵ насыщалась смесью С₆₀ + С₇₀ в отношении 85:15, растворенной в 12 мл толуола. На 1,5 г ПВК приходилось около 40 мг фуллеренов. Раствор на алюминиевой подложке просушивался при $T \approx 400$ К в течение нескольких часов. Толщина образующейся пленки варьировалась от 1 до 30 мкм. Полученные таким образом оптически прозрачные пленки сохраняли стабильность в течение нескольких месяцев. Для измерения фотопроводимости пленок использовалась стандартная методика, основанная на фотоиндуцированном разряде. Вначале пленка, нанесенная на заземленную алюминиевую подложку, заряжалась положительным или отрицательным зарядом с помощью коронного разряда в темноте. Фотоэлектроны и дырки, образующиеся в объеме пленки в результате освещения, диффундируют к поверхности, где происходит их рекомбинация с заряженными частицами противоположного знака. Это регистрируется с помощью электростатического вольтметра. Как показали выполненные измерения, спектр фотопоглощения ПВК с добавлением фуллеренов охватывает диапазон от 280 до 680 нм. При этом квантовый выход по отношению к образованию электронно-ионных пар составляет 0,9. Приведенные параметры позволяют поставить рассматриваемый материал в ряд лучших органических сверхпроводящих материалов.

Перспективы использования фуллеренов в качестве основы оптических материалов подтвержда-



Рис. 31. Зависимости потока прошедшего от потока падающего излучения, измеренные при использовании в качестве фильтра раствора C_{60} в толуоле с прозрачностью 63 % (1) и 80 % (2). Длина волны лазерного излучения 532 нм, длительность импульса 8 нс [169]

ются результатами выполненных недавно измерений нелинейных оптических характеристик пленки C_{60} [168]. Согласно этим измерениям при прохождении линейно поляризованного лазерного излучения $c \lambda = 1064$ нм через определенным образом ориентированную пленку C_{60} толщиной 60 нм, напыленную на кремниевую подложку, наблюдается эффект удвоения и утроения частоты. При этом, как следует из результатов измерений, величина оптической нелинейной восприимчивости третьего порядка оказалась равной | χ_{1111} (-3 ω , ω , ω , ω) | = 2 · 10⁻¹⁰ CGSE, что ставит фуллерены на одно из первых мест среди нелинейных оптических материалов на молекулярной основе.

Нелинейные оптические свойства фуллеренов открывают возможности их использования в качестве основы оптических затворов — ограничителей интенсивности лазерного излучения. Эта возможность основана на результатах выполненного недавно эксперимента [169], где продемонстрирован эффект снижения прозрачности растворов С₆₀ и С₇₀ в метиленхлориде и толуоле. В качестве источника излучения использовались импульсы второй гармоники неодимового лазера с $\lambda = 532$ нм длительностью 8 нс. На рис. 31 представлены зависимости выходной интенсивности лазерного излучения, прошедшего через раствор С₆₀ в толуоле, от интенсивности падающего излучения, измеренные для двух растворов, отличающихся значениями прозрачности при низкой интенсивности падающего излучения. Как видно, раствор, характеризуемый прозрачностью 63 %, ограничивает интенсивность проходящего излучения величиной ~ 10⁷Вт/см², в то время как раствор с прозрачностью 80 % характеризуется примерно на порядок более высокой пороговой интенсивностью излучения. Такого же порядка оказывается пороговая интенсивность С70 в толуоле с прозрачностью 70 %. Пороговая интенсивность, характеризующая оптический затвор на основе растворов фуллеренов, в несколько раз ниже соответствующего значения для материалов, традиционно используемых в подобных целях (индантрон, фталоцианин хлоралюминия и др.). Это позволяет рассчитывать на создание на базе С₆₀ нелинейных оптических элементов для оптических цифровых процессоров, а также для защиты оптических сенсорных датчиков от интенсивного облучения. Физический механизм, определяющий принцип действия оптического затвора на основе фуллеренов, связан с тем обстоятельством, что при поглощении молекулой С₆₀ или С₇₀ кванта света с $\lambda = 532$ нм образуется молекула в триплетном состоянии, которая характеризуется сечением поглощения данного кванта, в несколько раз превышающим соответствующее значение для невозбужденной молекулы.

5. Заключение. Фуллерены, существование которых было установлено в середине 80-х годов, а эффективная технология выделения которых была разработана в 1990 г., в настоящее время стали предметом интенсивных исследований десятков научных групп. За результатами этих исследований пристально наблюдают прикладные фирмы. Поскольку эта модификация углерода уже преподнесла ученым целый ряд сюрпризов, было бы неразумным обсуждать прогнозы и возможные последствия изучения фуллеренов в ближайшее десятилетие, но следует быть готовым к новым неожиданностям.

В связи с этим представляется полезным обратить внимание на философскую сторону проблемы. По сути дела фуллерены являются рукотворным материалом. Хотя они и присутствуют в атмосферной, а, возможно, и в космической саже, определяющую роль в их открытии сыграли фундаментальные исследования кластеров. Именно фундаментальные исследования привели к созданию концепции новых структур углерода, а развитие этой концепции вызвало появление тонкой технологии получения этих материалов, обладающих уникальными свойствами. Видимо, такой механизм возникновения нового через фундаментальные научные исследования является характерным элементом развития будущих технологий, основанных на тонких научных подходах и использующих передовую научную информацию. Таким образом, история открытия и изучения фуллеренов поучительна и дает нам полезный опыт отношения к фундаментальным исследованиям. Будем ждать от фуллеренов новых сюрпризов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] OsawaE. // Kogaku (Kyoto).

T. 163. №2]

ФУЛЛЕРЕНЫ

- 2. Joshida Z., Ozawa E.//Aromaticity (Kyoto). (in Jap).
- 3. *Бочвар Д.А, Гальперин Е.Г. //*ДАН 1973. Т. 209. С. 610.
- Станкевич И.В., Никеров М.В., Бочвар Д. А. //Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 640.
- 5. Davidson R.A. // Theor. Chim. Acta. 1984. V. 58. P. 193.
- 6. Haymet A. D. J.// J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 319.
- 7. Kroto H.W. et al. //Nature, 1985. V. 318. P. 162.
- 8. Zhang Q.L. et al. // 3.Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 525.
- 9. Kaldor A. et al. // Zs. Phys. 1986. Bd. 3. S. 195.
- O'Keefe A., Ross M.M., Baronavski A.P.//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 130. P.17.
- [11] Hahn M.Y. et al. // Wdem. P.12.
- 0"Brien S.C. et al. // Ibidem. V. 132. P. 99; J. Chem. Phys. 1988.
 V. 88. P. 220.
- 13. *Cox D.M., Reichmann K.C., Kaldor A.P.* // Chem. Soc. 1988. V.I 10. P.1588.
- 14. Bethune D.S. et al. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 179. P. 219.
- 15. *Meijer G., Bethune D.S.* //3.Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 7800.
- Johnson R.D., Meijer G., Bethune D.S. // J. Am. Chem. Soc. 1990. VI 12.P.8983.
- 17. Kratschmer W. et al. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
- Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Chem. Phys. Let. 1990. V. 170. P. 167.
- Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. //Dusty Objects in the Universe/Ed. E.Bussolettu, Б.Б. Cittone. 1990. P. 89. Kluwer.
- 20. Hebard AF. et al. // Nature. V. 350. P. 600.
- [21] Holczer H. et al. //Science. 1991. V. 252. P. 1154.
- 22. Rosseinsky M.J. et al .// Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2830.
- 23. Wong H.H. et al . // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 2838.
- 24. Kroto H. //Science. 1988. V. 242. P. 1139.
- 25. Smolley R.E. //Acc. Chem. Res. 1992. V. 25. P. 98.
- 26. *Kroto H.W., Allaf AW., Balm S.P. //* Chem. Rev. 1991. V. 91. P.1213.
- 27. Curl R. F., Smalley R. E. //Sci. Am. V. 265. P. 54.
- 28. Smalley R.E. // The Sciences. V. 31. P. 22.
- 29. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. //УФН. 1991. Т. 161. С. 173.
- Флинт Е. Е. Начала кристаллографии. М.: Высшая школа, 1961.
- [31] Веселовский В.С. Графит. 1960.
- 32. David W.I.F. et al. //Hature. 1991. V. 353. P. 147.
- 33. Hedberg K. et al. //Science. 1991. V. 254. P. 410.
- 34. Howkins J.M. et al . // Wtdem. V. 252. P. 213.
- 35. Taylor R. et al .//J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1990. P. 1423.
- 36. McKenzie D.R. et al . //Nature, 1992. V. 355. P. 622.
- 37. Ettl R. et al. //Ibidem. 1991. V. 353. P. 149.
- 38. Von Helden G. et al .// J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 3835.
- 39. Kroto H.W., et al .//Nature. 1987. V. 90. P. 529.
- 40. Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R. //Chem. Phys. Lett. 1991. V. 177. P.394.
- [41] Haufler R.E. et al .//J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8634.
- 42. *Gu Zhennan et al.*//Ibidem. V. 95. P. 9615.
- 43. Pradeep T., Rao C.N.R. //Mat. Res. Bull. 1991. V. 26. P. 1101.
- 44. *DiederichF. et al*. //Science. V. 252. P. 548.
- 45. Dance I.G. et al .//3. Phys. Chem., 1991. V. 95. P. 8425.
- 46. Brooks f.D., Taylor G.H. //Carbon. 1965. V. 3. P. 185; Nature.
- V. 206. P. 697; Chem. Phys. Carbon. 1968. V. 4. P. 243.
- 47. *Huffman. D.R.*//Phys. Today. Nov. 1991. P. 22.
- Slanina *Ж. et al .*//J. Mol. Struct. THEOCHEM. 1989. V. 202. P. 169.
- 49. Weeks D.E., Harter W.G.//J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 4744.
- 50. Stanton R.E., Newton M.D.//J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2141
- [51] Cyvin S.J. et al .//Chem.. Phys. Lett. 1988. V. 143. P. 377.
- 52. Wu Z.C., Jelski D.A, George T.F. //Ibidem. 1987. V. 137. P. 291.
- 53. Cappelletti R-L. et al .// Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 3261.
- 54. M. Prassides K. et al. //Chem. Phys. Lett. 1991. V. 187. P. 455.
- 55. Coulombeau C. et al .// J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 22.
- 56. Negri F., Orlandi G., Zerbetto F. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144.P.31.

- 57. Bethune D.S. et al . // Ibidem.
- 58. *Ajie H. et al .//* J. Phys. Chem. V. 94. P. 8630.
- 59. Radi P.P. et al . // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 2809.
- 60. Raghavachari K., Binkey S. //J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 2191.

59

- [61] Weise F.D. et al . // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4464.
- 62. Radi P.P. et al. // Chem. Phys. Lett. V. 174. P. 223.
- 63. Radi P.P. et al. //J. Chem. Phys. 4817.
- 64. WurzP. et al .// J. Appl. Phys. 70. P. 6647.
- 65. Lykke K.R., Wurz P. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 3191.
- Yoo R.K., Ruscic B., Berkowitz J. // J. Chem. Phys. V. 96. P.911.
- 67. Ben-Amotz D. et al. // Chem. Phys. Lett. V. 183. P. 149.
- 68. Luffer D.R, Schram K.H. // Rapid Comm. Mass Spectry. V.4.555.
- 69. Doyle R.J., Ross M.M. // J. Phys. Chem. 4954.
- 70. Christian J.F., Wan Andersen S.L. If *Ibidem*. *P.3574*.
- [71] BeckR.D. et al. // Ibidem. V. 95. P. 8402.
- McElvany S.W. Ross M.M. // Mater. Res. Soc. Proc. V. 206. P. 697.
- 73. Mowrey R.C. et al. // J. Chem. Phys. V. 95. P. 7138.
- 74. Bushmann H.-G., Lill Th., Hertel LV. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 187. P. 459.
- 75. Heat J.R. et al. // J. Am. Chem, Soc. V. 107. P. 7779.
- 76. Weise F.D. et al . // Ibidem. 1988. V. 110. P. 4464.
- 77. Cox D.M. et al . // Ibidem. 1986. V. 108. P. 2457.
- 78. Roth L.M.et al. // Ibidem. V. 113. P. 6298.
- Weisske T., Bohme D.K., Schwarz H. // 3. Phys. Chem. 1991. V.95. P.8451.
- Weisske T. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30. P. 884.
- [81] Ross M.M., Callahan J.H. // J. Phys. Chem. V. 95. P. 5720.
- 82. Weisske Φ. et al . // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 186. P. 154.
- 83. *Millican J. et al* . // Chem. Mater. V. 3. 386.
- 84. Chen U.S. et al .// Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 2956.
- 85. Ong J.N., Jr. // Carbon. 1964. V. 2. P. 281.
- Newton M.D., Stanton R.E. // 3. Am. Chem. Soc. V. 108. P 2469
- 87. Kroll G.H. et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181. P. 112.
- 88. Wudl F. //Acc. Chem. Res. V. 25. P. 157.
- 89. Morion J.R. et al . // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 3576.
- 90. Hawkins J.M. et al . // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 6250.
- [91] Hawkins J.M. // Acc. Chem. Res. 1992. V. 25. P. 150.
- 92. Fagan P.J., Calabrese J.C., MaloneB. // Ibidem.
- Fagan P.J., Calabrese J. C., Malone B. // Science. 252.
 P. 1160; J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 9408.

Scuseria G.E. // Chem. Phys. Lett. V. 176. P. 423.

Dunlap B.l. et al . // J. Phys. Chem. V. 95. P. 5763.

[101] Gerhardt P.H., Loffer S., Homann K.H. //Ibidem. P. 306.

- 94. Batch A.L., Catalaw V.J., Lee J.W. // Inorg. Chem. 30. P. 3980.
- 95. Holloway J.H. et al .// J. Chem. Soc., Chem. Comm. 966.
- 96. Sellg H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 113. P. 5475.
- 97. Fischer J.E., Heyney P.A, Smith A.B.//Acc. Chem. Res. V.25.P.

Crittenden B.D., Long R. // Comb. and Flame. 1973. V. 20. P.

Луизова Л.А., Смирнов Б.М., Хахаев А. Д. //ДАН СССР.

Луизова Л.А. и др.//Теплофиз. выс. темп. 28. С. 897.

Echt O., Satler K., Recknagel E.// Phys. Rev. Lett. V. 47.

Raoult B., Forges J., deFeraudy M.F., Torchet G.//Phil. Mag.

Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Физмат-

112.
98. *Taylor R. et al.* // Nature. 1992. V. 355. P. 27.

359.

P.1121.

гиз, 1962.

1989. T.309. C.1359.

1989.V.60B.P.881.

Mackay A.L.//Acta Crystalogr. V. 15.

99.

100.

102.

103.

104

105.

106.

107.

108

- 109. Лейбфрид Г. Макроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов; М.: ГИФМЛ, 1963.
- Банн Ч. Кристаллы. М.: Мир. 1979. 110.
- [111] Ашкрофт З., Мермин. З. Физика твердого тела. М.: Мир. 1970
- Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropolulos K, Huffman D.R, 112. //Nature. 1990. V. 347. P. 354.
- 113. Wilson R.L. Meijer G., Bethune D.S. et al. // Nature. V. 348. P. 621.
- 114. Guo X., KarasawaN., Goddard W.A. // Nature. V. 351. P. 464
- 115 Dravid V.P., Liu S., Kappes M.M. // Chem. Phys. Lett. V.185, P.75.
- Schmicker D., SchmidtS., Skofronick J.G. et al. //Phys. Rev. 116 1991. V.44B. P. 10995.
- Saito Y., Suzuki N., Shimhara H., Ando Y. // Japan. J. Appl. 117. Phys. 1991. V. 30. P. 2857.
- 118. Li J.Q., ZhaoZ.X., Zhu D.B. et al. //Appl. Phys. Lett. 59.P.3108.
- 119. Ichihashi T., Tanigaki K., Ebbsen T.W. et al .. // Chem. Phys. Lett. 1992. V.I 90. P. 179.
- 120. Heiley P.A., Fischerf.F., McGhie A.R. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P.2911.
- [121] Tse J. S., King D.D., Wilkinson D.A. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 183. P.378.
- 122. Heiley P.A., Vaughan G.B.M., Fischer J.F. et al. // Phys. Rev. Lett. V. 45B. P. 4544.
- 123. David W.I.F., Ibberson R.H., Mfitthewman J. C. et al // Nature. 1991. V. 353. P. 147.
- Lijima S. // Nature. V. 354. P. 56. 124.
- 125. Nature. V. 354. P. 18.
- 126. Mackay A.L, Terrenes H. // Ibidem. 1991. V. 352. P. 762.
- Lijima S., Ichihashi T., Ando Y. // Ibidem, 1992, V. 356, P. 776. 127.
- Ebbesen T.W., Ajayan P.M. // Ibidem. 1992. V. 358. P. 220. 128.
- Motmire J.W., DuniapJ.I., WhiteC.T. // Phys. Rev. Lett. 129. V. 68. P. 631
- 130. Hamada H., Sawada S., Oshyama A.// Ibidem. P. 1579.
- [131] Calvert P. // Nature. 1992. V. 357. P. 365.
- Khemani K.S., Prato M,, Wudl F. //J. Org. Chem. 1992. V. 57. 132. P 3254
- 133. ChatterjeeK. et al. // Ibidem. P. 3253.
- Coxd.m. et al . // Fullerenes /Eds. Hummond, VJ. Kuck. 134. Washington: Am. Chem. Soc. Publ., 1992. P. 117. (ACS Symp.Ser.V.481).

- 135 Malhotra R. // Ibidem. P. 127.
- Smalley R.E. // Ibidem. P. 141. 136
- Lindoy L.F. // Nature. 1992. V. 357. P. 443. 137.
- Birkett P.R. et al . // Ibidem. P.479. 138
- 139. Vaughan G.B.M. et al . // Science. 1991. V. 254. P. 1350.
- 140. Haddon R.C.et al .//Fullerenes Eds. G.S. Hummond, VJ. Kuck. Washington: Am. Chem. Soc. Publ., 1992. P. 71. (ACS Symp. Ser.V.481).
- [141] Saito S., Oshiyama A, // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2637.
- 142. Achiba Y. et al . // Chem. Lett. 1233. Kikuchi K. et al . // Ibidem. P. 1607. 143
- 144.
- Duclos S.J. et al .// Nature. V. 351. P. 380. 145. Requeiro M.N. et al . // Ibidem. V. 354. P. 289.
- Heiney P.A. et al . // Phys. Rev. Lett. V. 66. P. 2911. 146
- 147. Requeiro N.M. et al . // Nature. 355. P. 237.
- 148. Ball P. // Ibidem. P. 205.
- 149. Guo B.C., Kems K.P., Castleman A.M., Jr. // Science. 1992. V. 255. P. 1411; V. 256. P. 515.
- Cheville R.A., Halos N.J. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 4548. 150.
- Haddon R.C. et al. // Nature. V. 350. P. 320. [151]
- Haddon R.C. // Acc. Chem. V. 25. P. 127 152
- Wang H.H. et al . // Inorg. Chem. V. 30. P. 2838. 153
- Palstra T.T.M. et al . // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 1054. 154.
- 155. Hannay N.B. et al. // Ibidem. V. 14. P. 225.
- Tanigaki K. et al . //Nature. V. 356. P. 419. 156
- 157. Fleming P.M. et al .//Ibidem. V. 352. P. 787.
- 158. Spam G. et al. // Science. V. 252. P. 1829.
- 159. Fisher J.E. et al . // Ibidem. P. 1288.
- Varma C.M., Zaanen J., Raghavachari K. // Ibidem. V. 254. P. 160. 989
- [161] SchluterM.A. etaL // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 526.
- 162. Zhang F.C., Ogato M., Rice T.M. // Ibidem. V. 67. P. 3452.
- 163. Chakravarty S., Kivelson G., Gelfand M.P. // Science. 1991. V. 254. P.970.
- 164 Baskaran G., Tossati E. // Curr. Sci. 1991. V. 61. P. 33.
- Ramirez A.P. et al .// Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 1058. 165. Chen C.-C., Lieber C.M. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 166. 3141
- Wang Y. // Nature. 1992. V. 356. P. 585. 167
- HoshiH. et al . // Japan J. Appl. Phys. 1991.P. L1397. 168.
- 169. Tutt L.W., Kost A. // Nature. 1992. V. 356. P. 225.

60