

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Новые направления в исследованиях фуллеренов

(Международная конференция по фуллеренам. Сан-Франциско, май 1994 г.)

PACS numbers: 01.10.Fv, 21.60.G, 36.40, 82.30.N

(International Conference "Fullerenes: Physics, Chemistry and New Directions". San Francisco, May 1994)

В мае 1994 г. в рамках 185-го съезда Американского Электрохимического общества (АЭО) в Сан-Франциско была проведена крупная международная конференция под названием "Фуллерены: физика, химия и новые направления". Темой конференции стала открытая недавно аллотропная модификация углерода, в которой молекулы углерода (фуллерены) имеют структуру сферы или сферида, поверхность которого выполнена правильными шестиугольниками и пятиугольниками с атомами углерода в вершинах. Необыкновенное своеобразие физико-химических, оптических, электрических и механических свойств фуллеренов в газообразном и конденсированном состояниях делают эту тему одним из наиболее динамично развивающихся направлений современной науки. Так, молекулы фуллеренов обладают высокой электроотрицательностью и способны присоединять к себе до шести свободных электронов. Это делает их сильными окислителями, способными образовывать множество новых химических соединений с новыми интересными свойствами. Химические соединения фуллеренов, в состав которых входят шестичленные кольца углерода с одинарными и двойными связями, можно рассматривать как трехмерный аналог ароматических соединений. Кристаллы фуллеренов представляют собой полупроводники с шириной запрещенной зоны 1–2 эВ, обладающие фотопроводимостью при облучении видимым светом. Энергия, связывающая между собой молекулы фуллеренов в кристаллах, много меньше энергии связи атомов углерода в отдельных молекулах. Это открывает возможность существования различных кристаллических структур в твердых фуллеренах, переходы между которыми легко наблюдаются в лабораторных условиях. При интеркалировании атомов щелочных металлов эти кристаллы переходят в состояние с металлической проводимостью, которое в результате охлаждения до температур 19–33 К становится сверхпроводящим.

Переходя к оценке значения прошедшей конференции, остановимся на некоторых основных тенденциях в развитии исследований в области фуллеренов и их производных. Прежде всего следует отметить прогресс в исследовании структуры молекул фуллеренов, обусловленный использованием наиболее совершенной науч-

ной аппаратуры. Так, использование полевого ионного микроскопа, наиболее современная модификация которого разработана в Японии, позволяет непосредственно "видеть" структуру молекул фуллеренов определенного сорта. Применение таких методов, как оже-спектроскопия и электронная спектроскопия высокого разрешения, позволяет надежно устанавливать структуру химических соединений, содержащих фуллерены. Вторая важная тенденция в развитии рассматриваемого направления науки состоит в том, что исследователи достаточно быстро переходят от изучения индивидуальных характеристик необычных объектов, такими являются фуллерены, к созданию и исследованию макроскопических объектов, состоящих из молекул фуллеренов и их производных. Такой переход становится возможным благодаря успехам технологии получения, сепарации и очистки фуллеренов и соединений на их основе. Думается, именно на этом пути мы можем ожидать в ближайшее время наиболее интересных новых результатов в данной области знания.

Рассматриваемая конференция является шестой по счету конференцией по фуллеренам, устроенной под эгидой АЭО за последние несколько лет. Она отличалась заметным размахом и высоким уровнем организации. На ней было представлено около 250 докладов и оригинальных сообщений о работах, выполненных в десятках лабораторий, где занимаются разработками и исследованиями в области фуллеренов и их производных. Большой масштаб съезда АЭО дал возможность приехать на конференцию по фуллеренам внушительной делегации (около 30 участников) из России и других стран бывшего СССР. Эта возможность была обеспечена благодаря щедрому финансированию со стороны Фонда Сороса.

Прошедшая конференция знаменует определенный этап в развитии исследований и разработок в области фуллеренов и их производных. В первую очередь бросается в глаза неподдельный интерес к этой теме со стороны крупных промышленных компаний и финансового бизнеса США и других передовых стран Запада. Думается, одним из непосредственных факторов, стимулирующих этот интерес, послужило распространенное на конференции сообщение о первом крупномасштабном коммерческом применении фуллеренов в электронике. Согласно этому сообщению, источником которого служит крупнейшая международная промышленная

корпорация "Мицубиши", фуллерены используются в качестве основы для производства аккумуляторных батарей. Эти батареи, принцип действия которых основан на реакции присоединения водорода, во многих отношениях аналогичны широко распространенным металлогидридным никелевым аккумуляторам, однако, как указывается в сообщении, обладают в отличие от последних способностью запасать примерно в пять раз большее удельное количество водорода. Кроме того, батареи на основе фуллеренов характеризуются более высокой эффективностью, малым весом, а также экологической и санитарной безопасностью по сравнению с наиболее продвинутыми в отношении этих качеств аккумуляторами на основе лития. Планируется широкое использование аккумуляторов на основе фуллеренов для питания персональных компьютеров и слуховых аппаратов. На конференции широко обсуждались другие возможности коммерческих применений фуллеренов, связанные, в частности, с созданием красителей для копировальных аппаратов, фотоприемников и оптоэлектронных устройств, алмазных и алмазоподобных пленок, лекарственных препаратов, сверхпроводящих материалов и др.

Научное содержание конференции довольно точно отражает существующие тенденции в исследованиях и разработках в области фуллеренов и их производных. Правда, несколько не соответствует этим тенденциям относительно небольшой вклад работ, посвященных сверхпроводимости и другим электронным свойствам твердых материалов на основе фуллеренов. Вряд ли это может служить свидетельством падения интереса к проблеме высокотемпературной сверхпроводимости фуллеренов, которая до сих пор остается в ряду наиболее злободневных. Более вероятным представляется объяснение, связанное с химической направленностью всего съезда, а также с проведением и планированием в 1994 г. других фуллеренных конференций (Кирхберг, Рим, Бостон), в тематике которых сверхпроводимость материалов на основе фуллеренов занимает более заметное место.

Значительное число работ, представленных на конференции, так или иначе были связаны с усовершенствованием технологий производства, сепарации и очистки фуллеренов. Усилия в этом направлении, предпринятые в последние несколько лет во многих лабораториях мира, уже привели к резкому расширению производства фуллеренов и, как результат, к снижению стоимости материалов примерно на порядок. В кулуарах конференции участникам предлагались проспекты примерно пол-дюжины различных фирм и корпораций, производящих фуллерены, нанотрубки и химические соединения на основе этих материалов. Стоимость чистого C_{60} (примерно 100 долларов за грамм) делает этот материал доступным для лабораторных исследований и разработок в области физики, химической технологии, оптоэлектроники и др. Наиболее широко распространенная технология извлечения фуллеренов из сажи и их последующей очистки и сепарации основана на использовании растворителей и сорбентов, с помощью которых удается избирательно экстрагировать фуллерены определенного сорта. Эта методика, открытая Кретчмером и Хафманом в 1989 г., является одной из разновидностей жидкостной хроматографии. Дальнейшее развитие этой методики связано с проблемой получения высших фул-

леренов в количествах, достаточных для экспериментального исследования физико-химических, механических и оптических свойств кристаллов, составленных из молекул высших фуллеренов определенного сорта. Повышенный интерес к данной теме обусловлен, в частности, предсказанием высокотемпературной сверхпроводимости твердых высших фуллеренов, легированных атомами щелочных металлов. Согласно оценкам, представленным, в частности, на конференции, критическая температура таких сверхпроводников на основе C_{84} может достигать значения 100 К.

Значительный прогресс в технологии получения высших фуллеренов может быть достигнут в результате активно проводимых в настоящее время исследований поведения фуллеренов в растворах. Эти исследования нашли свое отражение в программе освещаемой конференции. Так, заметное число докладов было посвящено исследованию кинетики и термодинамики растворимости фуллеренов. Мощным стимулом для этих работ послужило выполненное в прошлом году группой из Стенфордского института (США) исследование температурной зависимости растворимости C_{60} в различных органических растворителях и CS_2 . Согласно измерениям имеет место немонотонная зависимость с максимумом при температуре около 280 К. Во многих работах, выполненных на эту тему и представленных на конференции, предлагались различные модели, объясняющие столь необычное поведение фуллеренов в растворах. Наиболее последовательным объяснением представляется модель, предложенная сотрудниками Курчатовского института и основанная на предположении о кластерной природе растворимости фуллеренов. Согласно этому предположению, которое качественно согласуется с целым рядом экспериментальных фактов, молекулы фуллеренов в растворах образуют кластеры, состоящие из некоторого количества молекул. Рост температуры вызывает термический распад этих кластеров, что приводит к снижению растворимости. Изменение характера температурной зависимости растворимости при $T \leq 280$ К связано с наличием фазового перехода в твердом фуллерене при $T = 260$ К, приводящего к замораживанию вращения молекул фуллеренов в кристалле и к ориентационному упорядочению кристаллической структуры. Это вызывает изменение энергетических параметров кластеров в растворе и, как следствие, уменьшение среднего числа частиц в нем. Количественные расчеты температурной зависимости растворимости, выполненные на основании капельной модели кластера, хорошо соответствуют результатам измерений. Установление кластерной природы растворимости фуллеренов имеет не только академическое значение. Обсуждается возможность диффузионного обогащения раствора C_{60} с малой примесью высших фуллеренов, которые в силу низкой концентрации практически не образуют кластеров. По этой причине коэффициент диффузии высших фуллеренов в растворе должен значительно превышать соответствующее значение для C_{60} , существующего в растворе в форме кластеров с большим числом молекул, приходящихся в среднем на один кластер. Это открывает путь для создания простых методов обогащения растворов по высшим фуллеренам, что позволит существенно поднять производительность технологии их разделения и очистки.

Специальное внимание на конференции было уделено проблемам использования фуллеренов в медицине и фармакологии. Одна из основных трудностей, стоящих на пути успешного решения этой задачи, связана с созданием водорастворимых нетоксичных соединений фуллеренов, которые могли бы вводиться в организм человека и доставляться с кровью в орган, подлежащий терапевтическому воздействию. Одно из первых соединений такого рода синтезировано на основе дифенэтиламино-сакцината и активно используется в медико-биологических экспериментах с фуллеренами.

Среди других новых направлений исследований в области фуллеренов и их производных наибольшее внимание на конференции было уделено эндоэдральным комплексам на основе фуллеренов. К этому классу соединений относятся молекулы фуллеренов, внутри которых помещен один или несколько атомов какого-либо элемента. Давно уже утихли споры о том, возможно ли в принципе существование таких соединений, и сейчас идет активный процесс накопления информации об их физико-химических свойствах. Большое впечатление на участников произвела представленная на одном из заседаний конференции Периодическая таблица элементов, в которой атомы, образующие эндоэдральные комплексы, были заштрихованы. При этом заштрихованной оказалась примерно треть таблицы. Возможность получения эндоэдральных комплексов на основе молекул фуллеренов значительно расширяет область исследований и применений фуллеренов. Так, широко обсуждается идея создания противораковых медицинских препаратов на основе водорастворимых эндоэдральных соединений фуллеренов с внедренными внутрь структуры фуллеренов радиоактивными изотопами. Введение такого лекарства в ткань позволит избирательно воздействовать на пораженные опухолью клетки, препятствуя их дальнейшему размножению. К настоящему времени разработаны достаточно надежные способы получения, разделения и идентификации эндоэдральных соединений, и на повестку дня встает вопрос о получении и исследовании таких соединений в конденсированном состоянии. Для решения этой задачи необходимо поднять производительность установок по синтезу эндоэдральных соединений на один-два порядка с тем, чтобы получить граммовые количества этого вещества.

К исследованиям в области фуллеренов и их производных примыкает направление работ, связанных с получением, исследованием и использованием углеродных нанотрубок. Эти структуры, образующиеся, как и фуллерены, при термическом распылении графита, представляют из себя протяженные цилиндрические поверх-

ности, выполненные правильными шестиугольниками с атомами углерода в вершинах. Диаметр нанотрубок того же порядка или несколько больше, чем диаметр молекулы фуллерена, а длина может превышать диаметр в десятки раз. Как и фуллерены, нанотрубки могут быть заполнены внутри атомами различных элементов, что придает им новые физико-химические свойства. На конференции сообщалось о создании на основе нанотрубок таких макроскопических объектов, как жгуты, состоящие из многих десятков нанотрубок, плоские упорядоченные структуры типа пленок и др. Интересно, что в отличие от кристаллических фуллеренов, представляющих собой полупроводники, структуры, составленные из нанотрубок, при определенных условиях могут обладать металлической проводимостью. Следует отметить также, что электрические свойства пленок на основе нанотрубок в значительной степени зависят от материала подложки. Наряду с фуллеренами и трубками в последнее время объектом интенсивного исследования служат многослойные замкнутые сфероидные структуры, образованные на основе графитовых слоев. Эти структуры, называемые луковицами ("onions"), имеют различные размеры и формы и, по-видимому, являются достаточно стабильными образованиями.

Подводя итоги анализу результатов прошедшей конференции, можно заключить, что интерес к исследованиям и разработкам в области фуллеренов и их производных со временем не спадает, а увеличивается. Фуллерены, открытые в результате чисто физических исследований кластеров углерода, образующихся при термическом испарении графита, в настоящее время привлекают внимание как объект исследования не только со стороны физиков, но также со стороны химиков, энергетиков, материаловедов. В итоге таких исследований возникает не только новое знание, но также новые материалы и новые технологии, способные изменить облик нашей цивилизации. Думается, развитие исследований в области фуллеренов и их производных дает нам поучительный пример влияния фундаментальных исследований на прикладные разработки и новые технологии. Мы уже были свидетелями такого влияния, когда, например, открытие полупроводников и последующие исследования их свойств привели к созданию информационных технологий, без которых трудно себе представить современное общество. Не исключено, что развитие исследований в области фуллеренов также приведет к новым качественным результатам глобального масштаба.

A.B. Елецкий