

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Образование и рост углеродных наноструктур — фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов

Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов

*Проанализированы различные модели образования фуллеренов и других углеродных наноструктур. Рассмотрены следующие модели: сборка фуллеренов из фрагментов графита, модель "улитки", сборка из кластеров, "путь фуллерена", отжиг углеродных кластеров. Обсужден отбор магических фуллеренов и изомеров фуллеренов. Проанализированы механизмы образования углеродных наночастиц, а также их связь с механизмами образования фуллеренов. Рассмотрено моделирование возможных механизмов образования наночастиц с помощью молекулярной динамики. Обсуждены возможные зародыши для роста и механизмы роста однооболочечных и многооболочечных нанотрубок, а также углеродных конусов. Описаны возможные методы создания углеродсодержащих нанообъектов.*

PACS numbers: 61.46 + w, 68.70. + w, 85.42. + m

## Содержание

1. Введение (751).
2. Модели образования фуллеренов (752).
  - 2.1. Получение и структура фуллеренов. 2.2. Сборка фуллеренов из фрагментов графита. 2.3. Модель "улитки". 2.4. Сборка из кластеров. 2.5. Путь фуллерена. 2.6. Отжиг углеродных кластеров. 2.7. Процесс кристаллизации жидкого кластера в фуллерен.
3. Магические фуллерены и изомеры фуллеренов (758).
  - 3.1. Ряд магических фуллеренов. 3.2. Роль реакций перехода фуллеренов друг в друга. 3.3. Энергетика и структура магических фуллеренов. 3.4. Образование изомеров фуллеренов. 3.5. Роль буферного газа.
4. Механизм образования углеродных наночастиц (762).
  - 4.1. Оболочечная структура наночастиц и модель "улитки". 4.2. Моделирование последовательного образования оболочек. 4.3. Кристаллизация жидкого кластера. 4.4. Образование наночастиц с ядром из металла или карбида металла. 4.5. Образование цепочек наночастиц.
5. Механизмы роста нанотрубок и конусов (766).
  - 5.1. Рост многооболочечных нанотрубок при помощи катализаторов. 5.2. Получение и структура нанотрубок. 5.3. Механизмы роста нанотрубок со многими оболочками. 5.4. Механизмы роста однооболочечных нанотрубок. 5.5. Зародыши роста нанотрубок. 5.6. Рост однооболочечных нанотрубок при помощи катализаторов. 5.7. Образование связок нанотрубок. 5.8. Образование углеродных конусов.
6. Механизмы образования и получение кластеров и кластерных материалов (771).

- 6.1. Получение больших магических фуллеренов. 6.2. Получение наночастиц с металлическим ядром. 6.3. Получение кристалла из однооболочечных нанотрубок.

## 7. Заключение (771).

## Список литературы (772).

*... Насквозь гармонична луковица,  
Творца своего успеха.  
В ней просто круг внутри круга,  
в большем скрывается меньший,  
а в следующем еще меньший,  
тончайший и нежнейший.  
К центру идущая fuga.  
Хор многократных эхо ...*  
(В. Шимборская <sup>1</sup>)

## 1. Введение

Экспериментальное обнаружение стабильного кластера  $C_{60}$  с икосаэдрической симметрией [1] и в последующем богатого семейства фуллеренов (см., например, обзоры [2–4]) явилось одним из самых ярких открытий последнего десятилетия. В 1996 г. за это выдающееся достижение Роберт Керл, Гарольд Крото и Ричард Смолли были удостоены Нобелевской премии. Удивительно, что после многих столетий использования различных форм углерода, после всестороннего исследования таких известных кристаллографических форм углерода, как алмаз и графит, была открыта принципиально новая форма этого вещества. Любопытно, что квантово-химические расчеты предсказали существование  $C_{60}$  на десять лет раньше [6]. Мы не собираемся обсуждать здесь все перипетии открытия фуллеренов. Нас интересует иное: каков механизм образования столь сложного и симметричного кластера в реальных условиях, соответствующим

Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. Институт спектроскопии РАН,  
142092 Троицк, Московская обл., Россия  
E-mail: lozovik@isan.msk.su

Статья поступила 6 ноября 1996 г.,  
после доработки 21 марта 1997 г.

<sup>1</sup> В. Шимборская — лауреат Нобелевской премии 1996 г. по литературе. (Пер. Н. Астафьев.)

ших эксперименту. Можно поставить вопрос и иначе, в более прикладном аспекте. Пусть известно из расчетов, что данный сложный кластер (или сложная молекула) может существовать. Каким может быть возможный механизм его образования? Как подобрать оптимальные экспериментальные условия для его получения? Адекватность постановки такого вопроса далеко не очевидна, если отнести его к сложным биологическим молекулам типа ДНК. Или еще иначе: до каких пределов вообще можно реализовать *молекулярный дизайн*? Поставленные вопросы в настоящее время имеют особую остроту в связи с возможностью создания принципиально новых кластерных материалов и разнообразных наноструктур. В данном обзоре мы ограничимся обсуждением возможных механизмов образования кластеров из семейства фуллеренов, а также других углеродных наноструктур — наночастиц, нанотрубок и конусов. Хотя еще не существует общепринятой схемы образования углеродных наноструктур и обсуждаемые модели могут рассматриваться лишь как гипотезы, накопленный в этой актуальной области интересный экспериментальный и теоретический материал нуждается в систематизации и критическом осмыслении.

## 2. Модели образования фуллеренов

### 2.1. Получение и структура фуллеренов

Открытие фуллеренов связано с интерпретацией следующего факта: при некоторых условиях абляции графита был получен масс-спектр, в котором пик, соответствующий  $C_{60}$ , был в 40 раз больше, чем пики, соответствующие другим кластерам [1]. Для объяснения этого факта и было предложено существование стабильного кластера  $C_{60}$  с формой усеченного икосаэдра, в котором все атомы располагаются на сферической поверхности в вершинах 12 правильных пятиугольников и 20 шестиугольников. Кластер с такой структурой был назван фуллереном. Исследования показали, что другие углеродные кластеры, состоящие из десятков атомов и образующиеся одновременно с фуллереном  $C_{60}$ , также имеют похожую структуру с расположением атомов на сфероидальной поверхности в вершинах пятиугольников и шестиугольников. Одним из главных критериев адекватности модели образования фуллеренов является объяснение большей распространенности фуллерена  $C_{60}$  по отношению к другим фуллеренам. Важнейшим достижением явилась разработка Кречмером, Хафманом и др. [5] метода получения фуллерена  $C_{60}$  в больших количествах с помощью испарения графитовых стержней в дуговом разряде. В дальнейшем были предложены другие методы получения фуллеренов, множество экспериментов было посвящено исследованию условий и процессов при образовании фуллеренов. По мере получения новых экспериментальных фактов предлагались новые модели образования фуллеренов, объясняющие эти факты. Однако в этом вопросе до сих пор не достигнуто ясности. В настоящем разделе мы анализируем модели образования фуллеренов. Мы рассматриваем, главным образом, образование фуллеренов в углеродной плазме и почти не касаемся альтернативных возможностей получения фуллеренов (например, в результате реакций между углеводородами).

### 2.2. Сборка фуллеренов из фрагментов графита

Первоначально предполагалось, что  $C_{60}$  собирается из оторвавшихся от слоя графита при абляции плоских листков [7]. Простейшим способом такой сборки является соединение 6 кластеров  $C_{10}$  со структурой двойных шестиугольников [2, 3]. Была предложена также форма графитовых листков (рис. 1), сворачивающихся в чашечки — половинки фуллерена  $C_{60}$ , которые соединяются затем с меньшими фрагментами графита в целый фуллерен  $C_{60}$  [2, 3]. Согласно этой красивой модели существование оптимальных условий получения фуллерена  $C_{60}$  с большим выходом объясняется тем, что в этих условиях существенную долю продуктов испарения графита составляют именно такие фрагменты. С помощью этой модели, однако, оказалось довольно трудно объяснить следующие факты.

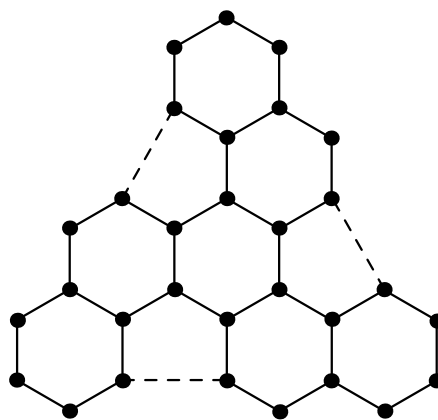


Рис. 1. Плоский фрагмент графита, который сворачивается в чашечку — половину фуллерена  $C_{60}$  [3]. Штриховыми линиями показаны связи, которые образуются при сворачивании листка в чашечку.

1. При наиболее благоприятных условиях сажа, полученная при испарении графита, содержит до 13 %  $C_{60}$  [8]. Поэтому в соответствии с рассматриваемой моделью значительная доля продуктов испарения графита должна быть листками определенной формы, что кажется маловероятным.

2. Фуллерен  $C_{60}$  образуется не только при испарении графита, но также при абляции материалов, испаряющихся в виде кластеров *различной формы*: при абляции полимеров (см., например, [9–13]), высших оксидов углерода [14, 15] и сажи, полученной при сгорании бензола [16]. Фуллерен  $C_{60}$  получается в реакторе, содержащем смесь  $C_2H_2$  и He [17], смесь  $C_2H_2$  и  $SF_6$  [18, 19]. Фуллерены также возникают в пламени [20, 21].

3. Результаты исследования масс-спектра фуллеренов, обогащенных изотопом  $^{13}C$ , не объясняются моделью сборки фуллеренов из фрагментов графита [22]. В этом эксперименте фуллерены были получены в условиях, оптимальных для большого выхода фуллерена  $C_{60}$  в дуговом разряде между графитовыми стержнями. При этом в графите с содержанием 98,9 %  $^{12}C$  были сделаны отверстия, заполненные аморфным  $^{13}C$ . Если основным каналом образования фуллерена  $C_{60}$  является соединение графитовых листков, состоящих из десятков атомов, в масс-спектре должны наблюдаться фуллерены, образованные только из углерода, входившего в состав графита, и, следовательно, состоящие в основном из  $^{12}C$ .

Однако масс-спектр, полученный в данном эксперименте, указывает на полное перемешивание атомов углерода в плазме до образования кластеров, предшествующих фуллеренам.

### 2.3. Модель "улитки"

Следующим предположением об образовании фуллеренов является модель, которую в данном обзоре мы называем для краткости моделью "улитки" [23–27]. Согласно этой модели углеродный кластер, растущий в плазме при получении фуллеренов, имеет форму изогнутого листка, связи между атомами которого образуют пятиугольники и шестиугольники, аналогично структуре фуллерена. В процессе роста этот листок сворачивается таким образом, чтобы минимизировать число свободных связей. Рост углеродного кластера в рассматриваемой модели похож на рост раковины улитки (рис. 2). Часть растущих кластеров случайно замыкается в фуллерены, остальные вырастают в "квазиспиральные" частицы сажи. Данная модель не связывает образование фуллеренов лишь с испарением графита. Однако большой выход  $C_{60}$  при некоторых условиях (см., например, [8, 28]) не объясняется и этой моделью. Кроме того, исследования второго потенциала ионизации и термоионной эмиссии больших углеродных кластеров вплоть до  $C_{300}$ , образующихся одновременно с фуллереном  $C_{60}$ , показывают, что все они являются фуллеренами [29], а не "квазиспиральными" частицами. Предполагалось, что сажа в пламени образуется в соответствии с обсуждаемой моделью [8]. Однако в ряде работ приводятся аргументы против того, что частицы сажи из пламени имеют "квазиспиральную" форму: 1) в частице сажи присутствуют атомы О, Н и других элементов [30, 31]; 2) химические свойства частицы сажи ближе к свойствам бензола, чем графита [30, 31]; 3) исследования ЯМР частиц сажи указывают на присутствие в них полициклических углеводородов [30, 31]; 4) спектр рассеяния рентгеновских лучей частицами сажи ближе к спектру рассеяния полициклическими углеводородами, чем графитом [31].

### 2.4. Сборка из кластеров

В настоящем разделе мы обсуждаем модели в соответствии с которыми фуллерены собираются из различных кластеров, чья структура совпадает со структурой

"фрагментов фуллеренов". Недостатки, присущие перечисленным выше моделям, устранены в модели образования фуллеренов, названной "правилом пятиугольника" [32, 33]. В соответствии с "правилом пятиугольника" растущий листок отжигается таким образом, что пятиугольники разделяются шестиугольниками и это в конечном итоге приводит к образованию фуллерена  $C_{60}$ . Преобладающее число кластеров, больших, чем  $C_{30}$ , содержат только четное число атомов (см., например, [1, 12, 34]), поэтому правило пятиугольника было дополнено предположением о том, что рост  $C_{60}$  происходит в результате последовательного присоединения  $C_2$  [35]. В работе [36] приведены схемы роста  $C_{60}$  и  $C_{70}$  из  $C_2$  согласно правилу пятиугольника. Предложено также несколько способов сборки фуллеренов из больших фрагментов, а именно,  $C_{60}$  из трех  $C_{20}$  [36],  $C_{60}$  из шести  $C_{10}$  [2, 3, 37], модель "сборки из колец" (рис. 3)  $C_{10} + C_{12} + 2C_{18} + C_2 = C_{60}$  [38, 39],  $2C_{10} + 2C_{20} + C_{24} = C_{84}$  [40],  $C_{10} + C_8 + C_{20} + C_{16} + 3C_2 = C_{70}$  [39], а также множество способов сборки из других подобных фрагментов [41].

Авторы модели "сборки из колец" [38–40] считают, что обоснованием этой модели является объяснение экспериментального обнаружения с помощью ЯМР [42] изомера  $C_{84}$  с определенной симметрией. Однако более позднее исследование ЯМР [43] не подтвердило эксперимент [42].

Модели сборки фуллеренов [32, 33, 35–41] предполагают наличие определенных кластеров-предшественников  $C_n$  со структурой, совпадающей со структурой "фрагментов фуллеренов". А именно, предполагается, что при  $n = 10–19$  эти предшественники являются полициклическими плоскими листками, а при  $n > 20$  — полициклическими загнутыми листками-чашечками, причем в структуру этих листков входят только пятиугольники и шестиугольники. При добавлении в буферный газ во время синтеза фуллеренов водорода (с целью прерывания синтеза) были получены ароматические углеводороды  $C_nH_m$ ,  $n = 15–20$  [36]. При этом полученные углеводороды имели структуру, аналогичную структуре углеродных кластеров, которые играют роль предшественников фуллеренов в моделях, рассмотренных в [32, 33, 35–41]. Этот факт, однако, не доказывает, что горячие углеродные кластеры, из которых после остывания плазмы образовались углеводороды, имели те же

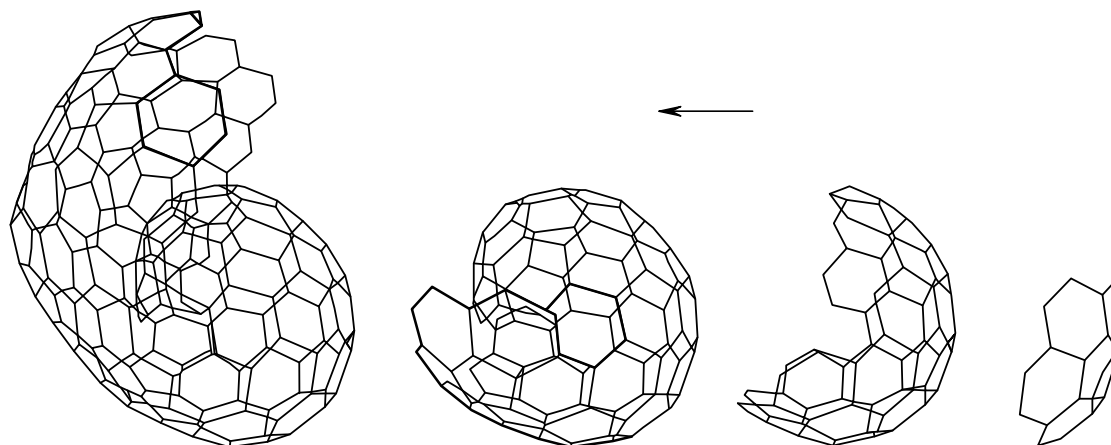


Рис. 2. Рост углеродного кластера в соответствии с моделью улитки [25].

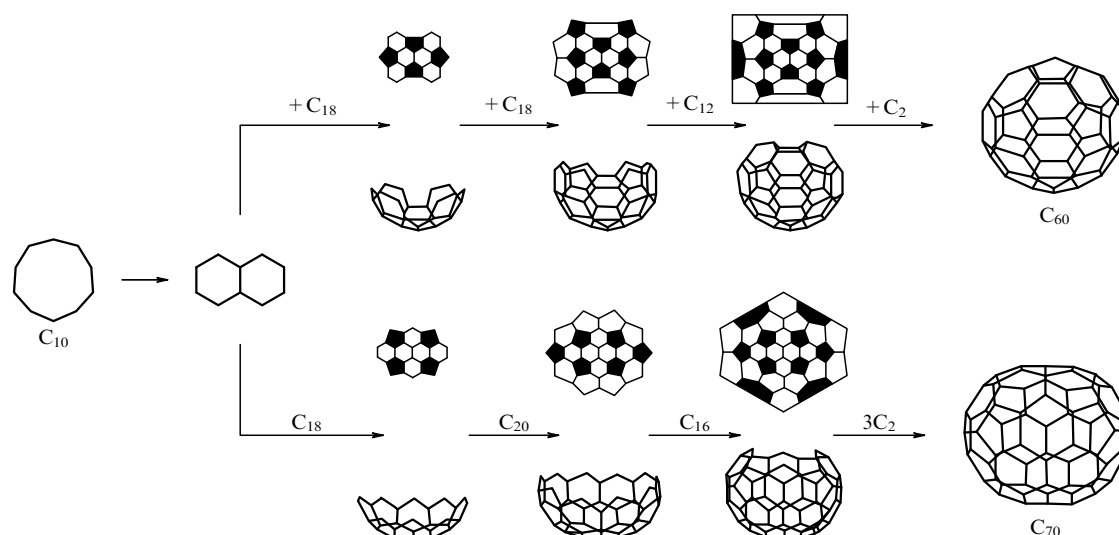


Рис. 3. Схема образования фуллерена  $C_{60}$  согласно модели "сборки из колец" [38].

размеры и структуру. Напротив, как теоретические расчеты энергии углеродных кластеров различной структуры [44–47], так и экспериментальные исследования подвижности [48–51] и спектра фотоэмиссии электронов [52] показывают, что такие кластеры, состоящие из 15–20 атомов, являются моноциклическими кольцами. Более того, точный расчет структуры углеродных кластеров из первых принципов (с помощью методов молекулярной динамики совместно с функционалом плотности [46] и квантового метода Монте-Карло [47]) демонстрируют, что бициклический кластер  $C_{10}$ , на возможном существовании которого основаны модели [37–41], неустойчив даже при нулевой температуре. Неустойчивы также и любые полициклические кластеры, состоящие из 11–13 атомов [47]. Первый устойчивый полициклический кластер  $C_{14}$  имеет не плоскую, как это необходимо в модели "сборки из колец", а трехмерную структуру, которая показана на рис. 4 [47]. Предположение, что углеродные кластеры  $C_n$  с  $n = 10–20$  являются плоскими полициклическими листками, состоящими из пятиугольников и шестиугольников, не

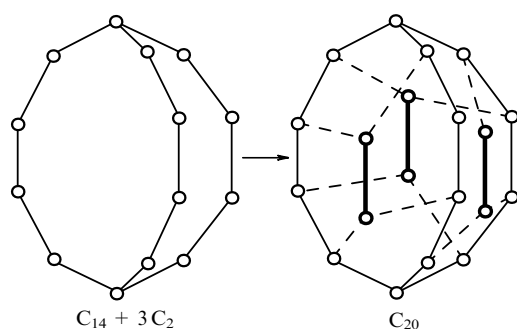


Рис. 4. Структура основного состояния кластера  $C_{14}$  [47] и схема роста этого кластера в фуллерен  $C_{20}$  в результате встройки микрокластеров  $C_2$  в его структуру [59]. Штрихом показаны связи, которые образуются при присоединении микрокластера  $C_2$ , связи между атомами присоединяемых микрокластеров  $C_2$  выделены.

подтверждается также другими исследованиями кластеров, полученных при абляции графита. Анализ масс-спектра углеводородов, возникших при лазерной абляции графита в присутствии водорода, показывает, что исходные углеродные кластеры  $C_n$  с  $n = 10–20$ , к которым присоединился водород, были цепочками и кольцами, но не исключает наличие бициклических кластеров [53]. В аналогичном эксперименте в углеродной плазме обнаружены цепочки, содержащие до 44 атомов [54]. При исследовании спектра фотоэмиссии углеродных кластеров кольца обнаружены вплоть до  $n = 29$  [52]. Расчет показывает, что среди изомеров углеродных кластеров для  $n > 20$  фуллерены, а для  $n < 25$  кольца имеют большую энергию связи, чем кластеры, имеющие форму чашечки со структурой из пятиугольников и шестиугольников [44]. Исследование подвижности углеродных кластеров показывает, что кластеры  $C_n$  для  $n < 10$  являются цепочками, для  $7 < n < 40$  — кольцами, для  $21 < n < 40$  — бициклическими кластерами, для  $n > 30$  появляются трехциклические и полициклические кластеры и фуллерены [49, 50]. Существенно, что моделирование методом молекулярной динамики показывает, что горячие углеродные кластеры, начиная с  $n = 30$ , даже при температуре 3000 К уже имеют трехмерную структуру с замкнутой поверхностью [55]. В силу перечисленных фактов представляется маловероятным, что кластеры, имеющие форму чашечки, в структуру которой входят только пятиугольники и шестиугольники, являются предшественниками фуллеренов в процессе их синтеза. Еще более сомнительным кажется существование таких кластеров определенной формы, являющихся фрагментами наиболее распространенного фуллера  $C_{60}$ .

Вместе с тем нельзя полностью отвергать существование неравновесных кластеров со структурой фрагментов фуллеренов. Концентрация таких кластеров в плазме может быстро убывать после их образования, если эти кластеры активно вступают в реакции друг с другом (например, с образованием фуллеренов и других наноструктур). В этом случае экспериментальное обнаружение таких кластеров будет сильно затруднено.

Отметим, что модели сборки фуллеренов, аналогичные модели "сборки из колец", могут адекватно описывать образование фуллеренов в результате химических реакций между полициклическими углеводородами. Такие модели описывают, например, синтез фуллерена  $C_{60}$  в пламени [56] и при пиролизе нафталина [57].

## 2.5. Путь фуллерена

Была предложена модель образования фуллеренов, названная "путь фуллерена", согласно которой углеродные кластеры становятся фуллеренами при 30–40 атомах в кластере, и дальнейший рост кластера является уже ростом фуллерена за счет вставки микрокластера  $C_2$  [58] (рис. 5). Однако, как будет подробно обсуждено ниже, эксперименты показывают возможность трансформации в фуллерены кластеров, содержащих более 100 атомов (см., например, [16]). Тем не менее идея о возможности роста фуллеренов после их образования полезна для объяснения большого выхода некоторых фуллеренов (например,  $C_{60}$ ). Этот вопрос будет обсужден в разделе 3.

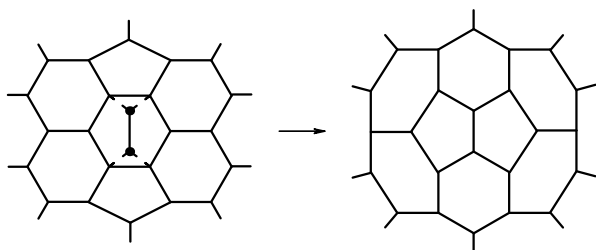


Рис. 5. Схема вставки микрокластера  $C_2$  в фуллерен [97].

Предполагалось, что малые фуллерены могут образовываться в результате многократной вставки микрокластеров  $C_2$  в структуру трехмерных полициклических углеродных кластеров [59]. Согласно некоторым расчетам фуллерен имеет максимальную энергию связи среди изомеров кластера  $C_{20}$  (см., например, [44, 60, 61]). На рисунке 4 приведена возможная схема роста в результате вставки  $C_2$  кластера  $C_{14}$  в этот фуллерен. Структура кластера  $C_{14}$ , показанная на этой схеме, соответствует основному состоянию этого кластера (см. расчет с помощью квантового метода Монте-Карло [47]).

## 2.6. Отжиг углеродных кластеров

В ряде работ образование фуллеренов объясняется отжигом углеродных кластеров [15, 49, 50, 59, 62–66]. Возможность такого механизма образования подтверждается следующими экспериментами.

1. Исследование подвижности углеродных кластеров в хроматографической ячейке показывает, что бициклические и трициклические кластеры, состоящие из 34–60 атомов, отжигаются в фуллерены с испусканием атомов или микрокластеров [62, 63].

2. Лазерная абляция высших оксидов углерода происходит в виде колец  $C_{18}$ ,  $C_{24}$  и  $C_{30}$ . Затем эти кольца слипаются в большие кластеры, которые отжигаются в фуллерены с испусканием 2–10 атомов [15].

3. Фуллерены, содержащие сотни атомов, образуются при отжиге кластеров, возникших в результате слипания фуллеренов  $C_{60}$  во время абляции пленки чистого  $C_{60}$  [67].

4. Было обнаружено, что металлофуллерены с двумя и тремя атомами металла внутри фуллереновой оболочки образуются только в результате двухкратной и трехкратной лазерной абляции того же самого участка образца соответственно [68, 69]. Предполагалось, что в этих экспериментах металлофуллерены с двумя атомами металла внутри образуются из кластеров, возникших в результате слипания двух металлофуллеренов с одним атомом металла внутри, а металлофуллерены с тремя атомами металла внутри — из кластеров, возникших в результате слипания металлофуллеренов с одним и двумя атомами металла внутри [68].

Была предложена следующая схема роста и отжига углеродного кластера в плазме [49]: цепочка–кольцо–трехмерный полициклический кластер–трансформация в фуллерен. Возможны, например, следующие способы образования трехмерных полициклических кластеров, рост и отжиг которых приводит к образованию фуллеренов: слипание кольца и цепочки, слипание колец, трансформация бициклических и трехциклических кластеров в полициклические кластеры [59]. Предложенные способы возникновения полициклических кластеров изображены на схеме образования фуллерена (рис. 6). Первоначально для бициклических [51] и трехциклических кластеров [50] была предложена плоская структура (рис. 6а), причем расчетная подвижность таких кластеров соответствует экспериментальной. Однако позднее для бициклических и трехциклических кластеров была предложена трехмерная структура [70] (рис. 7), причем подвижность таких кластеров также соответствует экспериментальной. Более того, кластеры такой структуры получаются также в результате квантово-химических расчетов процесса соединения двух колец [71]. Предполагалось также [59], что трехциклические углеродные кластеры имеют структуру, аналогичную структуре основного состояния кластера  $C_{14}$ , вычисленной с помощью квантового метода Монте-Карло [47] (см. рис. 4).

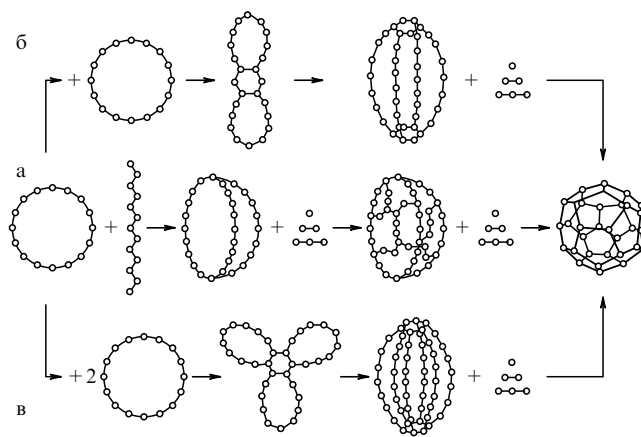


Рис. 6. Схема роста углеродного кластера, учитывающая следующие этапы: цепочка–кольцо–трехмерный полициклический кластер–трансформация в фуллерен. Показаны различные возможности образования трехмерного полициклического кластера: (а) цепочка + кольцо–трехмерный трехциклический кластер–трехмерный полициклический кластер; (б) два кольца–плоский бициклический кластер–трехмерный полициклический кластер; (в) три кольца–плоский трехциклический кластер–трехмерный полициклический кластер [59].

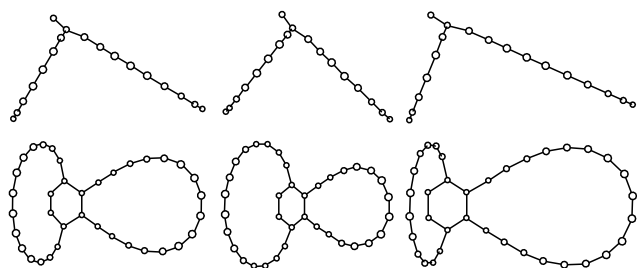


Рис. 7. Структура трех трехциклических кластеров  $C_{36}$  [70]. Проекция на взаимно-перпендикулярные плоскости.

Обсудим возможные пути образования углеродных кластеров, которые отжигаются в фуллерены. Эти пути в отличие от различных моделей "сборки фуллеренов" не предусматривают определенной структуры для кластеров, которые являются предшественниками фуллеренов. При абляции графита углеродные кластеры образуются в результате слипания атомов и микрокластеров, состоящих из нескольких атомов, что хорошо подтверждается расчетами кинетики [13, 72]. Заметим, что образование кластеров в углеродных парах может происходить либо как гомогенная нуклеация (образование зародышей жидкой фазы в метастабильном пересыщенном паре), либо как спиноидальный распад (разделение на фазы вещества, находящегося в термодинамически нестабильном состоянии). Этот вопрос подробно обсужден в работах [64, 66, 73]. Другая возможность образования больших углеродных кластеров — слипание нескольких

кластеров, состоящих из десятков атомов. Такой процесс происходит, например, при абляции высших оксидов углерода [15]. Масс-спектр углеродных кластеров, полученных при абляции сажи, указывает на возможность сосуществования этих двух путей образования больших углеродных кластеров [16]. Этот масс-спектр имеет два максимума в распределении фуллеренов. Первый максимум ( $n = 154$ ) соответствует образованию в результате слипания атомов и микрокластеров, второй ( $n = 450 - 500$ ) в результате слипания кластеров, содержащих десятки атомов. Фуллерены образуются также из изначально больших кластеров, испаренных из материала, содержащего углерод. Это происходит, например, при испарении мелкодисперсной графитовой фольги [28] или вторичной лазерной абляции того же самого участка поверхности графита [68].

Две возможности были предложены для процесса отжига углеродного кластера в фуллерен: постепенная трансформация полициклического кластера через последовательность реакций перехода одного изомера в другой [71, 74] и кристаллизация жидкого кластера [59–66]. Были проведены расчеты постепенной трансформации в фуллерен для плоского трехциклического кластера  $C_{60}$  [74] (рис. 8) и трехмерного трехциклического кластера  $C_{36}$  [71] (рис. 9 и 10). При трансформации плоского трехциклического кластера получается очень вытянутый фуллерен  $C_{60}$  с множеством дефектов — с семиугольниками и соприкасающимися пятиугольниками. Более того, расчетное время трансформации более  $\geq 10^{-3}$  с [71] сильно зависит от начальной структуры трехциклического кластера и даже для такого "дефектного фулле-

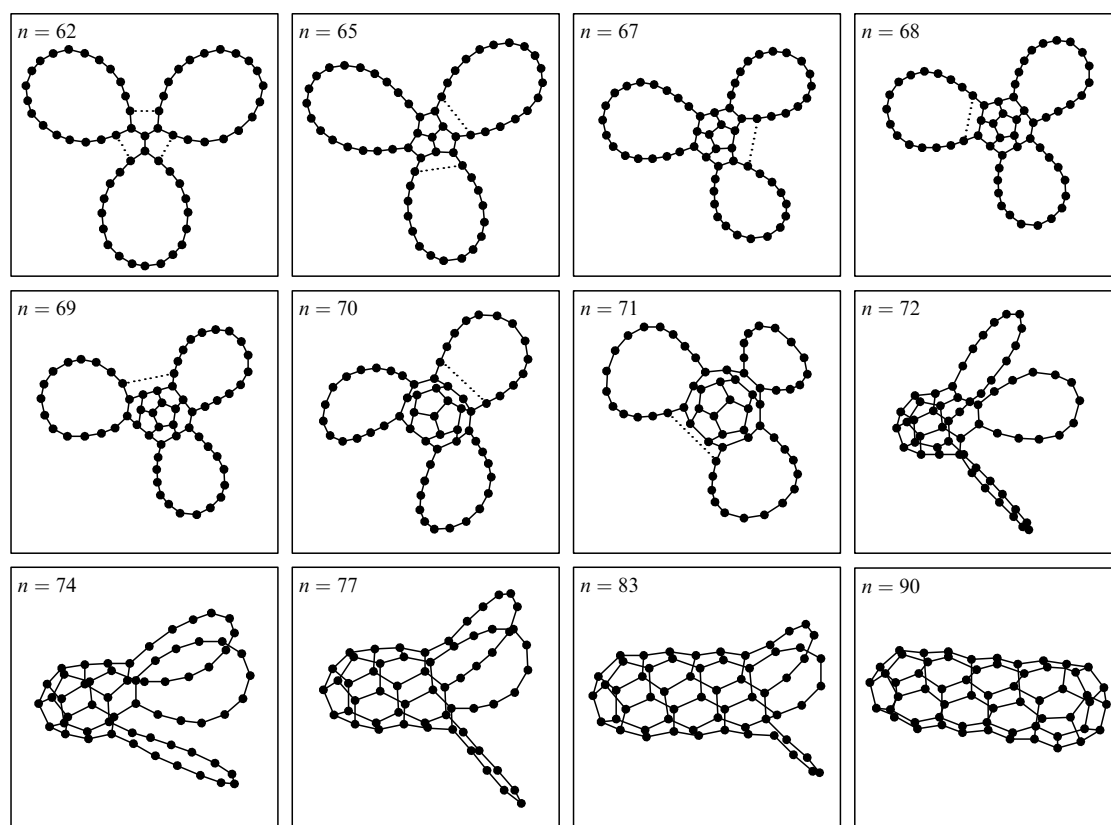


Рис. 8. Трансформация плоского трехциклического кластера  $C_{60}$  в фуллерен [74] ( $n$  — число связей в кластере).

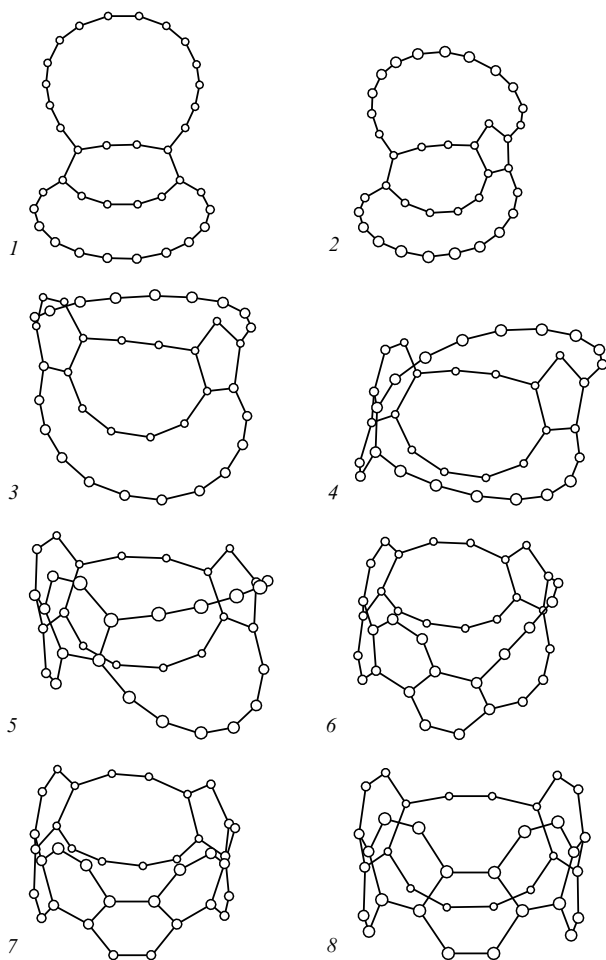


Рис. 9. Трансформация трехмерного трехциклического кластера  $C_{36}$  в цилиндрический кластер [71].

рена" превышает экспериментальное время образования фуллеренов  $10^{-9}$  с [10]. При трансформации трехмерного трехциклического кластера  $C_{36}$  в фуллерен не получается

изомер с максимальной энергией связи, однако в этом процессе выделяется достаточная энергия для преодоления барьера активации реакций перехода между изомерами фуллеренов.

Модель трансформации полициклического кластера в фуллерен не предусматривает испускание атомов и микрокластеров во время этого процесса. Однако, как упомянуто выше, на испускание атомов и микрокластеров во время отжига углеродного кластера в фуллерен указывает ряд экспериментов (см., например, [15, 62, 63, 67]). Испускание атомов и микрокластеров возможно из жидкого кластера. В силу приведенных аргументов мы считаем, что кристаллизация жидкого кластера является более вероятным путем трансформации кластеров в фуллерен, чем постепенная трансформация полициклического кластера. Тем не менее, мы полагаем, что возможен кроссовер от одного поведения к другому в зависимости от начальной температуры кластера и времени отжига.

Итак, мы считаем, что образование фуллеренов происходит в следующем порядке: сначала образуются жидкие углеродные кластеры, затем эти кластеры кристаллизуются в фуллерены с испусканием атомов и микрокластеров. Используем этот сценарий для объяснения ряда экспериментальных фактов.

1. Исследования ЯМР фуллеренов  $C_{60}$ , обогащенных изотопом  $^{13}C$ , показывают, что атомы  $^{13}C$ , бывшие соседями в аморфном углероде, не являются ими в фуллеренах [75, 76]. Этот факт означает либо отсутствие  $C_2$ ,  $C_3$  и других микрокластеров среди продуктов испарения аморфного углерода, либо, в соответствии с обсуждаемой моделью кристаллизации жидкого кластера в фуллерен, перемешивание атомов в жидком кластере до его кристаллизации.

2. В ряде экспериментов для углеродных кластеров, содержащих 30–40 атомов, наблюдается "мертвая область" в масс-спектре с очень малым количеством кластеров (см., например, [77]). Было предположено, что кластеры из "мертвой области" распадаются с испусканием кластеров, содержащих более 10 атомов

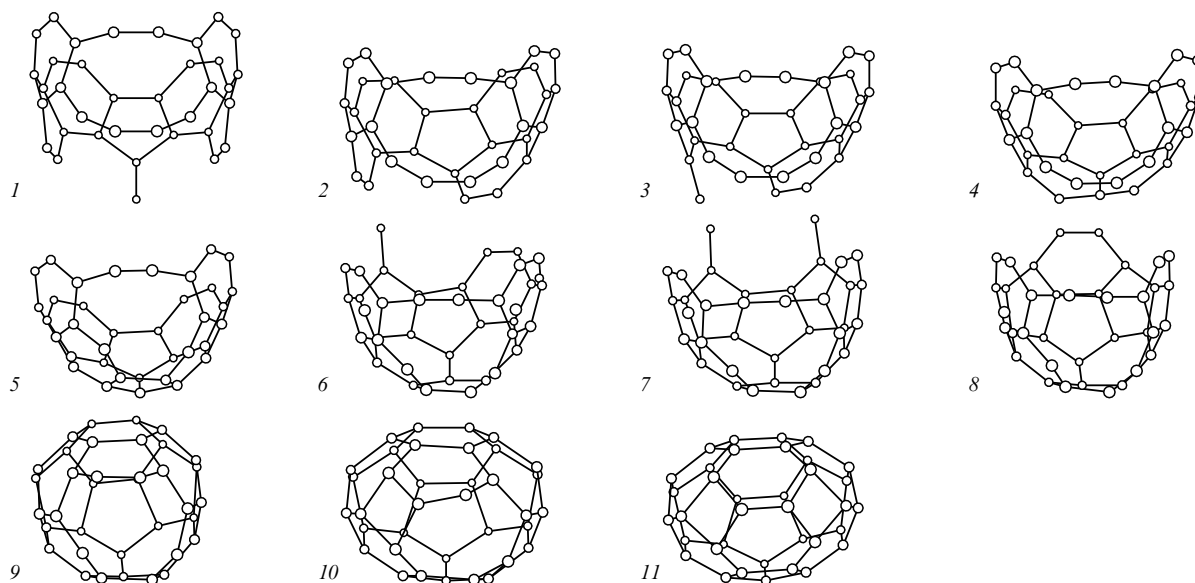


Рис. 10. Трансформация цилиндрического кластера  $C_{36}$  в фуллерен [71].

[72]. Мы предлагаем другое объяснение "мертвой области" [59]. Фуллерены, содержащие 30–40 атомов, имеют меньшую энергию связи, приходящуюся на один атом, чем фуллерены большего размера [44]. Поэтому кластеры, содержащие 30–40 атомов, имеют меньшую температуру кристаллизации, позднее кристаллизуются в фуллерены при остывании плазмы и, следовательно, у них есть больше времени для роста в большие кластеры, что приводит к существенному уменьшению количества кластеров, соответствующих "мертвой области" масс-спектра. Такое объяснение подтверждается расчетами кинетики возникновения углеродных кластеров [78]. Не исключена также возможность, что "мертвая область" возникает в результате роста фуллеренов после их образования (см. следующий раздел).

3. Были предложены особые пути сборки металлофуллеренов с атомом металла внутри (см., например, [79]). Мы предлагаем простое объяснение: атом оказывается внутри фуллерена в процессе кристаллизации жидкого кластера.

Было обнаружено, что атомы инертных газов могут попадать внутрь фуллеренов после образования последних [80]. Механизм "открывания окна" был предложен для объяснения этого эксперимента [81]: связи между атомами фуллерена перестраиваются на короткое время, образуя вместо шестичленного кольца кольцо большего размера, через которое атом инертного газа проникает внутрь.

## 2.7. Процесс кристаллизации жидкого кластера в фуллерен

В данном разделе мы обсудим, каким образом происходит процесс кристаллизации жидкого кластера в фуллерен. Были предложены различные зародыши при кристаллизации структуры фуллерена: кластер в виде дерева Кэли (рис. 11) [64, 66, 82] и кластер  $C_{20}$  со структурой молекулы коранулена — загнутый листок, представляющий собой пятиугольник, окруженный шестиугольниками (рис. 12) [55]. Мы приведем аргументы в пользу второй гипотезы. Во-первых, согласно расчету [83], кластер со структурой молекулы коранулена имеет наибольшую энергию связи среди изомеров  $C_{20}$  и стабилен до температуры 4500 К. Во-вторых, при образовании сферической поверхности фуллерена необходимо затратить энергию на изгибание графитового листка. Кластер со структурой молекулы коранулена в основном состоянии уже изогнут в противоположность графитовому листку без пятиугольника в структуре. Поэтому в случае, когда

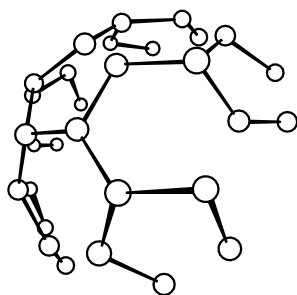


Рис. 11. "Ветвистый" 30-атомный углеродный кластер, вписанный в сферическую поверхность жидкого кластера [64].

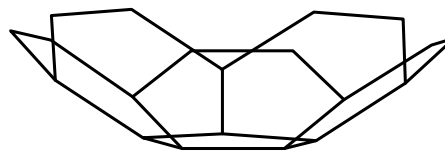


Рис. 12. Кластер  $C_{20}$  со структурой молекулы коранулена [83].

такой кластер является зародышем для кристаллизации фуллерена, меньше энергии затрачивается на изгибание растущего листка. Оставшаяся часть фуллерена кристаллизуется вокруг предложенного зародыша или нескольких таких зародышей аналогично росту кристалла в жидкости.

Все фуллерены содержат четное число атомов, так как многогранник всегда имеет четное число вершин. В большинстве случаев масс-спектр углеродных кластеров, полученных абляцией углеродсодержащих материалов, почти не содержит кластеров с нечетным числом атомов (см., например, [12, 16]). Отсутствие таких кластеров объясняется испусканием атомов и микрокластеров при кристаллизации, что подтверждается рядом экспериментов и расчетов. Например, при исследовании подвижности углеродных кластеров было обнаружено, что кластер, содержащий нечетное число атомов, после испускания "лишнего" атома становится фуллереном [62, 63]. Масс-спектр углеродных кластеров, полученных при абляции графита в вакуум [12], совпадает с масс-спектром, полученным с помощью расчета химической кинетики с учетом нечетных кластеров с испусканием "лишнего" атома.

Углеродные кластеры, содержащие нечетное число атомов, всегда имеют дефекты в структуре. Однако такие кластеры образуются в больших количествах одновременно с фуллеренами при быстром охлаждении углеродной плазмы и, следовательно, быстром отжиге жидких кластеров. Например, при лазерной абляции графита в струю холодного плотного буферного газа получены кластеры, содержащие нечетное число атомов, количество которых составляет примерно половину от количества фуллеренов [28]. Мы полагаем, что большинство фуллеренов, образовавшихся в этих условиях, также имеют дефекты в структуре. Такая возможность подтверждается моделированием методом молекулярной динамики: при быстром охлаждении жидкого углеродного кластера в течение 20 пс [84], 30 пс [85] и 100 пс [86] образуются фуллерены с дефектами структуры. Мы предполагаем, что возникновение дефектов структуры может быть типичным явлением при кристаллизации жидких кластеров в фуллерены. Мы считаем, что окончательное формирование структуры фуллерена в этом случае происходит в результате реакций перехода изомеров фуллеренов друг в друга и поглощения и испускания микрокластеров фуллеренами. Этот вопрос рассмотрен в следующем разделе.

## 3. Магические фуллерены и изомеры фуллеренов

### 3.1. Ряд магических фуллеренов

В настоящем обзоре магическими фуллеренами мы называем фуллерены, образующиеся в больших количе-



ствах по сравнению с другими фуллеренами при определенных условиях. Кроме  $C_{60}$ , который обычно образуется в больших количествах, — это прежде всего фуллерен  $C_{70}$ . Некоторые другие фуллерены также являются магическими при определенных условиях синтеза, например, 1)  $C_{28}$  во время лазерной абляции графита в атмосфере нагретого до 1200 К буферного газа [87]; 2)  $C_{78}$  и  $C_{84}$  среди фуллеренов, экстрагированных из сажи, полученной с помощью дугового разряда между графитовыми электродами [8]; 3)  $C_{32}$  и  $C_{50}$  в случае, когда разлет углеродной плазмы, содержащей смесь фуллеренов, сдерживается с помощью магнитного поля в фурье-масс-спектрометре [87]; 4)  $C_{36}$  [88],  $C_{44}$  [9],  $C_{50}$  [9, 88] и  $C_{76}$  [88] при быстром охлаждении в сверхзвуковой струе холодного буферного газа; 5)  $C_{44}$  и  $C_{50}$  в верхней части пламени [20]; 6)  $C_{76}$  среди продуктов фотораспада фуллеренов  $C_{94}$  [89],  $C_{36}$  [90],  $C_{44}$ ,  $C_{50}$  [90, 91] среди продуктов фотораспада фуллерена  $C_{60}$ ; 7)  $C_{36}$ ,  $C_{44}$  и  $C_{50}$  при получении фуллеренов в химическом реакторе, содержащем смесь  $C_2H_2$  и  $SF_6$  [18]. В некоторых условиях масс-спектр не содержит магических фуллеренов, например при абляции углеродсодержащих материалов в вакуум [9, 11, 12] или в сверхзвуковую струю [28, 34, 88].

### 3.2. Роль реакций перехода фуллеренов друг в друга

В первой работе, посвященной фуллеренам, большой выход фуллерена  $C_{60}$  получался только в том случае, когда углеродная плазма перед ее расширением выдерживалась в небольшом объеме [1]. В этой работе предполагалось, что большой выход  $C_{60}$  является результатом реакций между кластерами до расширения плазмы. Позднее было показано, что такими реакциями являются реакции испускания и вставки микрокластеров фуллеренами и реакции обмена микрокластером  $C_2$  между двумя фуллеренами [92]. В настоящем разделе мы обсудим связь между константами реакции вставки  $C_n + C_2 = C_{n+2}$  и испускания  $C_n = C_{n-2} + C_2$  микрокластера  $C_2$  фуллеренами и большим выходом магических фуллеренов в различных условиях.

Многочисленные эксперименты указывают на переход фуллеренов друг в друга. Было обнаружено, что в большинстве случаев распад фуллерена происходит с испусканием микрокластера  $C_2$  с образованием фуллерена меньшего размера [77, 90]. Этот факт объясняется тем, что фуллерены всегда содержат четное число атомов. Микрокластер  $C_3$  имеет большую энергию связи, приходящуюся на один атом, чем микрокластер  $C_2$  (см., например, [45]), поэтому другие углеродные кластеры распадаются с испусканием микрокластера  $C_3$  [77, 90]. При исследовании инфракрасного спектра углеродной плазмы, полученной с помощью лазерной абляции графита, микрокластеры  $C_3$  были обнаружены в области плазмы, близкой к мишени, а микрокластеры  $C_2$  — далеко от мишени [93]. В равновесной углеродной плазме концентрация микрокластеров  $C_3$  в десятки раз больше, чем концентрация микрокластеров  $C_2$  [94]. Поэтому появление микрокластеров  $C_2$  в дальней по отношению к мишени области плазмы интерпретировано в работе [93] как результат перехода больших фуллеренов в меньшие с испусканием микрокластера  $C_2$ .

Вставка микрокластера  $C_2$  в фуллерены обнаружена при исследовании лазерной абляции фуллерита [95]. При малой энергии лазерного импульса масс-спектр испаренных фуллеренов содержит только  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и  $C_{84}$ , из

которых состоит фуллерит. При увеличении энергии импульса в масс-спектре появляются также другие фуллерены, а именно,  $C_{50}$ ,  $C_{56}$ ,  $C_{58}$  и все фуллерены, содержащие от 72 до 110 атомов. Фуллерены  $C_{50}$ ,  $C_{56}$ ,  $C_{58}$  возникли, по-видимому, в результате распада фуллерена  $C_{60}$ . Фуллерен  $C_{62}$  отсутствует в указанном масс-спектре. Это означает, что фуллерен  $C_{60}$  не поглощает микрокластер  $C_2$  при данных условиях. Тем более маловероятна вставка в фуллерен  $C_{60}$  больших, чем  $C_2$ , микрокластеров, так как эта реакция происходит с разрывом большего числа связей, чем реакция вставки микрокластера  $C_2$ , и, следовательно, имеет больший барьер активации. Поэтому фуллерен  $C_{12}$  мог возникнуть в данном эксперименте только в результате микрокластера  $C_2$  в фуллерен  $C_{70}$ . Фуллерены  $C_{74} \div C_{110}$  возникли, вероятно, в результате многократной вставки микрокластера  $C_2$  и, возможно, других микрокластеров в фуллерены  $C_{70}$  и  $C_{84}$ . Исследования лазерной десорбции фуллеренов, разделенных с помощью хроматографии, не только демонстрируют возможность вставки микрокластера  $C_2$  в фуллерены, но также косвенно указывают на различные константы этой реакции для различных фуллеренов. Например, при одинаковых условиях десорбции фуллерены  $C_{78}$  и  $C_{84}$  не поглощают микрокластер  $C_2$ ,  $C_{78}$  и  $C_{84}$  поглощают микрокластер  $C_2$ ,  $C_{90}$  и  $C_{96}$  поглощают по два микрокластера  $C_2$  [39, 96]. Возможность перехода фуллеренов друг в друга подтверждается следующим экспериментальным фактом: концентрация фуллерена  $C_{60}$  увеличивается с увеличением расстояния от начала пламени, а концентрация остальных фуллеренов падает [21]. Была предложена также схема вставки микрокластера  $C_2$  в фуллерены (см. рис. 5) [97]. Меньшая константа реакции вставки микрокластера  $C_2$  в фуллерен  $C_{60}$  по сравнению с фуллереном  $C_{58}$  косвенно подтверждается расчетами, согласно которым для вставки микрокластера  $C_2$  в фуллерен  $C_{60}$  в отличие от вставки в фуллерен  $C_{58}$  требуется определенная ориентация этого микрокластера [92]. Была предложена также другая реакция, при которой происходит вставка  $C_2$  в фуллерен:  $C_n + C_3 = C_{n+2} + C$  [98].

Фуллерены  $C_{36}$ ,  $C_{44}$  и  $C_{76}$  являются магическими среди фуллеренов, получающихся в результате фотораспада больших фуллеренов [89, 90]. Поэтому мы полагаем, что для этих фуллеренов мала константа  $k^-$  реакции  $C_n = C_{n-2} + C_2$  испускания микрокластера  $C_2$ . Таким образом, большие пики в масс-спектре, соответствующие фуллеренам  $C_{36}$ ,  $C_{44}$  и  $C_{76}$ , указывают на важную роль этой реакции при отборе магических фуллеренов в данных условиях. В частности, такие пики есть в масс-спектре, полученном при абляции углеродсодержащих материалов в струю холодного буферного газа [9, 88]. Некоторые фуллерены являются магическими в условиях, когда разлет плазмы сдерживается магнитным полем фурье-спектрометра (например, фуллерен  $C_{32}$  [87]) или горячим инертным буферным газом (фуллерены  $C_{28}$  [87],  $C_{84}$  [68]). Мы полагаем, что в этих условиях большего времени удержания плазмы важную роль играет реакция вставки микрокластера  $C_2$  в фуллерены. Таким образом, для фуллеренов  $C_{28}$ ,  $C_{32}$  и  $C_{84}$  мала константа  $k^+$  реакции  $C_n + C_2 = C_{n+2}$ . Фуллерены  $C_{50}$ ,  $C_{60}$  и  $C_{70}$  являются магическими при различных условиях синтеза. Мы полагаем, что для этих фуллеренов малы обе константы  $k^+$  и  $k^-$  по сравнению с другими фуллеренами.

Измерение констант распада некоторых фуллеренов показывает, что эти константы действительно в несколько раз меньше для магических фуллеренов  $C_{60}$  [99, 100] и  $C_{70}$  [99], чем для других фуллеренов "соседнего" размера. Такое отношение констант распада может объяснить, однако, отношение чисел различных фуллеренов, которое при оптимальных условиях составляет десятки раз [1]. Число фуллеренов  $N_n$ , состоящих из  $n$  атомов, экспоненциально спадает со временем в результате распада:

$$N_n = N_{n0} \exp(-k_n^- t),$$

где  $N_{n0}$  — "начальное" число фуллеренов,  $k_n^-$  — константа реакции испускания микрокластера  $C_2$  этими фуллеренами (как указано выше, это основной канал распада фуллеренов). Поэтому отношение чисел фуллеренов  $N_n/N_m$ , состоящих из  $n$  и  $m$  атомов соответственно, также экспоненциально меняется со временем:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{N_{n0}}{N_{m0}} \exp[-(k_n^- - k_m^-) t].$$

Более того, данные измерения проводились для горячих, только что возникших фуллеренов, а не в специально подобранных условиях, оптимальных для получения именно магических фуллеренов. Так как  $k^- \approx \exp(E_a/kT)$ , где  $E_a$  — энергия активации реакции, отношение этих констант увеличивается с уменьшением температуры. Поэтому при выдерживании фуллереносодержащей углеродной плазмы достаточное время при оптимальной температуре можно существенно обогатить смесь фуллеренов магическими фуллеренами.

Однако при некоторых условиях наиболее распространенным является фуллерен  $C_{70}$ : при абляции графита электронами или ионами гелия [101]; при получении фуллеренов в дуговом разряде в случае, когда в состав графитовых электродов входит карбид гафния [102]. При получении фуллеренов в дуговом разряде в несколько раз возрастает доля  $C_{70}$  и других высших фуллеренов, если в электроды добавляется бор, алюминий или кремний, а в буферный газ — азот [103]. Причина этих фактов не ясна. Мы полагаем, что в перечисленных случаях к началу кристаллизации жидких кластеров в фуллерены концентрация кластеров, содержащих около 70 атомов, больше, чем концентрация кластеров, содержащих около 60 атомов. Мы не отвергаем также возможность того, что константы  $k^+$  и  $k^-$  при некоторых условиях для фуллерена  $C_{70}$  меньше, чем для фуллерена  $C_{60}$ . Совсем иная причина может быть для большей распространенности фуллерена  $C_{70}$  в пламени [20]. Как мы уже упомянули выше, в пламени может оказаться верной модель сборки фуллеренов из углеводородов [56]. В этом случае распространенность фуллеренов определяется процессами при сборке.

Ряд "пустых" магических фуллеренов ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$  и т.д.) не совпадает с рядом магических металлофуллеренов. Например, фуллерен  $C_{82}$  является магическим только с атомом металла внутри (см. работу [104] и ссылки в ней). Были предложены специальные пути сборки этого металлофуллерена [79]. Мы предлагаем простое объяснение: металлофуллерены имеют другие константы  $k^+$  и  $k^-$ , чем "пустые" фуллерены, содержащие столько же атомов.

### 3.3. Энергетика и структура магических фуллеренов

Предполагалось, что чем больше число соприкасающихся пятиугольников на участке поверхности фуллерена, тем меньше энергия связи, приходящаяся на один атом этого участка поверхности и, следовательно, магическими являются фуллерены, имеющие особенности в распределении пятиугольников [105]. Действительно, структура некоторых магических фуллеренов имеет такие особенности [105]:  $C_{28}$  и  $C_{32}$  являются наименьшими фуллеренами, в которых разделены тройки соприкасающихся пятиугольников;  $C_{50}$  является наименьшим фуллереном, в котором разделены пары соприкасающихся пятиугольников;  $C_{60}$  и  $C_{70}$  являются наименьшими фуллеренами, в которых разделены все пятиугольники. Мы полагаем, что участки поверхности фуллерена с соприкасающимися пятиугольниками имеют не только меньшую энергию связи, приходящуюся на один атом, но и меньшую энергию активации реакций испускания микрокластера  $C_2$ . Поэтому эти участки легче испускают микрокластер  $C_2$ . Таким образом, фуллерены с максимально разделенными (с помощью шестиугольников) пятиугольниками выживают в результате реакций испускания микрокластера  $C_2$  в смеси фуллеренов. Возможность осуществления реакции вставки микрокластера  $C_2$  в фуллерен также определяется локальной структурой фуллерена. Как мы уже упоминали, для вставки микрокластера  $C_2$  в фуллерен  $C_{60}$  в отличие от вставки в фуллерен  $C_{58}$  требуется определенная ориентация этого микрокластера [92]. Заметим, что предположение о корреляции между энергией связи и структурой фуллеренов подтверждается расчетами: средняя энергия связи фуллерена  $E_n$ , приходящаяся на один атом, возрастает с увеличением  $n$  для  $n = 60-96$  [106]. Только магические фуллерены  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и  $C_{84}$  нарушают это правило, однако их преимущество в энергии  $E_n$  невелико по сравнению с  $C_{62}$ ,  $C_{72}$  и  $C_{86}$  и составляет лишь 5,7, 1,9 и 0,6 % соответственно.

### 3.4. Образование изомеров фуллеренов

Смесь фуллеренов, полученных при растворении сажи из дугового разряда в толуоле или бензоле, кроме  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , которые составляют 98 % смеси, содержит множество других фуллеренов. Однако в этой смеси обнаружено только по одному изомеру  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Известно несколько возможных объяснений отбора определенных изомеров фуллеренов.

Одной из таких возможностей является переход изомеров друг в друга. Простейшая реакция такого перехода — реакция Стоне–Валеса, заключающаяся в перестановке двух связей [107], показана на рис. 13. Согласно расчетам, эта реакция имеет существенный барьер активации — примерно 5–8 эВ [135, 109]. Энергия, необходимая на преодоление барьера активации перехода изомеров фуллеренов друг в друга может выделяться при вставке микрокластера  $C_2$  [92] или при трансформации полициклического кластера в фуллерен [71]. Возможно снижение барьера активации реакции Стоне–Валеса до 3 эВ в результате автокатализа атомом углерода [109]. Автокатализ микрокластерами  $C_2$  и  $C_3$  (концентрация которых в углеродной плазме больше, чем концентрация атомов [94]) еще больше снижает барьер активации этой реакции [110]. Однако в этом случае атом или микрокластер углерода должен хемсорбироваться из углеродной плазмы на фуллерен именно в

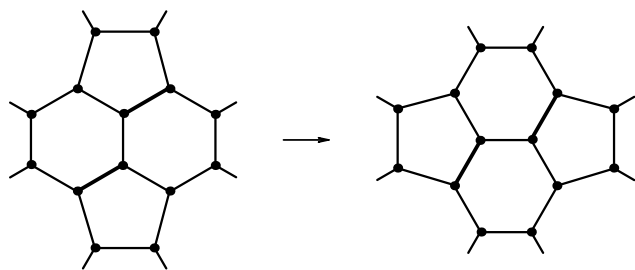


Рис. 13. Схема простейшей реакции перехода друг в друга изомеров фуллерена с перестановкой двух связей [107].

том месте, где происходит разрыв связи между атомами фуллерена во время реакции Стоне – Валеса. Более того, мы полагаем, что в результате реакций перехода изомеров друг в друга должна образоваться смесь изомеров. Например, такая смесь изомеров образуется при исследовании реакций между изомерами полициклического углеводорода  $C_{16}H_{10}$  при температуре всего 1300 К [111]. В обзоре [98] предложено также несколько других возможных реакций перехода изомеров фуллеренов друг в друга. Однако эти реакции происходят с обрывом большего числа связей и, следовательно, имеют еще больший барьер активации.

Другое объяснение для отбора определенных изомеров заключается в том, что во время процесса кристаллизации структура фуллерена ограничивается сферической поверхностью жидкого кластера [65]. Таким образом, исключается образование несферических фуллеренов. Мы полагаем, что такой механизм отбора исключает образование только сильно продолговатых фуллеренов. Например, очень распространенный фуллерен  $C_{70}$  имеет слегка продолговатую форму. Более того, авторы этого предположения считают, что углеродные наночастицы с оболочечной структурой также образуются в результате кристаллизации жидкого кластера. Однако форма этих наночастиц ближе к многограннику, чем к сфере. Таким образом, сферическая форма жидкого углеродного кластера может не сохраняться при кристаллизации. Образование углеродных наночастиц будет обсуждено подробно в следующем разделе.

Возможно, что кристаллизация фуллерена происходит в соответствии с "правилом пятиугольника". (Это правило, как указано выше, было предложено для роста фуллерена [32, 33].) Для фуллерена  $C_{60}$  с икосаэдрической симметрией такая кристаллизация является просто повторением начального зародыша  $C_{20}$ . Поэтому мы полагаем, что кристаллизация жидкого кластера в фуллерен может быть одним из процессов, приводящим к отбору определенных изомеров.

Вероятно, аналогично отбору магических фуллеренов основным механизмом отбора определенных изомеров фуллеренов могут быть реакции вставки и испускания микрокластера  $C_2$ . Как уже сказано выше, мы полагаем, что константы этих реакций определяются локальной структурой участков поверхности фуллеренов, на которых происходит вставка или испускание микрокластера  $C_2$ . Следовательно, в результате прохождения этих реакций отбираются изомеры с определенной структурой. Отметим, что простейшая реакция перехода изомеров фуллеренов друг в друга имеет существенный барьер активации (примерно 5–8 эВ) [135, 109], в то время как

испускание микрокластера  $C_2$  происходит с вдвое меньшим барьером активации (примерно 3–4 эВ) [100], а вставка этого микрокластера в фуллерен может осуществляться без барьера активации [92].

Допускали также, что основным механизмом отбора изомеров являются реакции обмена микрокластерами при столкновении двух фуллеренов [92]. В этой работе приведен следующий пример такой реакции:



Возможно, что отбор изомеров происходит при экстракции фуллеренов из сажи. Фуллерены, меньшие, чем  $C_{60}$ , отсутствуют среди фуллеренов экстрагированных из сажи растворением в бензоле, толуоле и других растворителях (см., например, [8, 68, 101]). Этот факт, однако, не означает, что такие фуллерены не образуются при подходящих условиях их синтеза. Возможно, эти фуллерены не экстрагируются из сажи, так как они образуют химические связи с соседними фуллеренами. Вероятно, такие связи образуют атомы, относящиеся к двум или нескольким пятиугольникам. Это предположение объясняет отсутствие фуллеренов, меньших, чем  $C_{60}$ , в экстракте, так как все они имеют соприкасающиеся пятиугольники. Таким же образом объясняется отсутствие других изомеров фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , так как все они также имеют соприкасающиеся пятиугольники. С помощью квантовой молекулярной динамики были проведены расчеты структуры фуллерита из  $C_{20}$  и  $C_{28}$  [112]. Оказалось, что в этом фуллерите каждый фуллерен имеет связи с 6-ю соседними фуллеренами. В фуллеренах  $C_{20}$  и  $C_{28}$  все пятиугольники соприкасаются, поэтому данный расчет подтверждает наше предположение.

### 3.5. Роль буферного газа

Для максимального выхода фуллерена  $C_{60}$  при синтезе в дуговом разряде необходимо оптимальное давление буферного газа (см., например, [33, 113, 114]).

Согласно модели сборки фуллеренов из фрагментов графита [3, 4], роль буферного газа заключается, во-первых, в охлаждении фрагментов графита, так как в возбужденном состоянии они не собираются в стабильные наноструктуры, во-вторых, в уносе энергии, которая выделяется при соединении фрагментов. Оптимальное давление буферного газа, согласно этой модели, объясняется тем, что при высоком давлении затруднена агрегация фрагментов.

Мы предлагаем два возможных объяснения необходимости оптимального давления буферного газа, основанных на модели кристаллизации жидкого кластера. В первом объяснении мы рассматриваем роль буферного газа при образовании жидких углеродных кластеров. Размер образовавшихся кластеров определяется условиями, при которых происходит нуклеация или спинодальный распад, в частности, давлением буферного газа. Для получения фуллерена  $C_{60}$  с максимальным выходом желательно, чтобы максимум распределения жидких углеродных кластеров по размерам перед началом их кристаллизации был вблизи 60 атомов на кластер. Поэтому необходимы оптимальные условия роста жидких кластеров, в частности, оптимальное давление буферного газа.

Второе объяснение основано на роли буферного газа при отборе магических фуллеренов. Можно предпо-

жить, что буферный газ препятствует разлету углеродной плазмы, и таким образом поддерживает условия, при которых происходят реакции поглощения и испускания микрокластера  $C_2$ . Однако большое давление буферного газа приводит к быстрому охлаждению фуллеренов и, следовательно, к уменьшению скорости этих реакций. Таким образом, для отбора магических фуллеренов необходимо оптимальное давление буферного газа. В ряде экспериментов обнаружено, что зависимость выхода фуллерена  $C_{60}$  от давления буферного газа имеет два максимума (см., например, [113]). Возможно, что эти максимумы порозонь соответствуют оптимальному условию для двух упомянутых выше механизмов.

Влияние типа буферного газа не ясно. Использование гелия обеспечивает максимальный выход фуллерена  $C_{60}$  при обычных условиях получения в дуговом разряде (см., например, [33, 113, 114]). При использовании аргона в качестве буферного газа максимальный выход фуллерена  $C_{60}$  был в 2 раза меньше [114], в 3 раза меньше [33] и в 10 раз меньше [113], чем при использовании гелия. Повидимому, преимущество гелия связано с характерной для этого атома высокой эффективностью снятия колебательного возбуждения молекул [3, 4]. Однако при синтезе фуллеренов с помощью лазерной абляции графита максимальный выход фуллерена  $C_{60}$  получается при использовании аргона, и только незначительное количество фуллеренов получается при использовании гелия [115].

#### 4. Механизм образования углеродных наночастиц

В настоящем обзоре мы рассматриваем образование углеродных наночастиц лишь со структурой графитовых слоев. Образование частиц сажи с другой структурой подробно рассмотрено в работе [31]. Наночастицы со структурой графитовых слоев, так же как и фуллерены, образуются в дуговом разряде между графитовыми электродами [116–118]. Наночастицы с такой структурой получают также из аморфных наночастиц при отжиге с помощью пучка электронов [119, 120] или в печи [121], из алмазных наночастиц при отжиге с помощью пучка электронов [122], при каталитическом разложении углеводородов [123]. Механизмы образования фуллеренов и углеродных наночастиц могут быть связаны, так как они образуются при схожих условиях в дуговом разряде. Поэтому объяснение механизма образования наночастиц может быть полезно для понимания механизма образования фуллеренов. Это объяснение может быть также использовано для разработки методов получения новых кластерных материалов.

##### 4.1. Оболочечная структура наночастиц и модель "улитки"

Изображения наночастиц были впервые получены в 1980 г. [124]. В этой работе был сделан вывод, что полученные наночастицы имеют структуру замкнутых вложенных друг в друга графитовых оболочек. Этот вывод подтверждается электронной микроскопией с лучшим разрешением (см., например, [116, 117]). В наночастицах, аналогично графиту, атомы внутри оболочки связаны химическими связями, а между атомами соседних оболочек действует более слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие. Обычно оболочки наночастиц

имеют форму близкую к многограннику (см., например, [117, 118]). В структуре каждой такой оболочки кроме шестиугольников, как в структуре графита, есть 12 пятиугольников. В структуре наночастиц со сферическими оболочками есть дополнительные пары из пятиугольника и семиугольника [125].

Первоначально строили предположение, что наночастицы имеют квазиспиральную структуру и образуются в соответствии с моделью "улитки" [24, 25]. Однако, как указано в разделе 2, этот сценарий имеет ряд недостатков на начальной стадии роста углеродных кластеров в плазме. Более того, в большинстве экспериментов получены наночастицы с большой полостью в центре (см., например, [117, 118]). Размер этой полости свидетельствует против основного предположения в модели "улитки", что растущий углеродный листок сворачивается с целью уменьшить количество "болтающихся" связей.

##### 4.2. Моделирование последовательного образования оболочек

Обсуждались две возможности для образования углеродных наночастиц с оболочечной структурой. Одна возможность заключается в налипании атомов и микрокластеров углерода на внешнюю оболочку наночастицы с образованием последующей оболочки (модель последовательного образования оболочек) [25, 117]. В таком случае образование второй оболочки происходит на поверхности фуллерена. Вторая возможность заключается в кристаллизации жидкого кластера [126] или в отжиге "вязкого" аморфного кластера [118].

В работах [62, 84–86] метод молекулярной динамики использовался для моделирования образования фуллеренов. Однако многочастичный потенциал взаимодействия атомов углерода и большое число атомов в системе позволили проследить развитие системы лишь за время, меньшее 100 пс. Этого времени недостаточно для образования фуллерена, поэтому в результате моделирования получились фуллерены с большим количеством дефектов.

Возможность последовательного образования оболочек наночастицы была проверена в численном эксперименте с помощью метода молекулярной динамики [127, 128]. Целью этого расчета было исследовать, до какой температуры  $T_{esc}$  атомы и микрокластеры углерода способны удерживаться при физической адсорбции на поверхности наночастицы. При существенно большей температуре  $T > T_{esc}$ , очевидно, невозможна адсорбция атомов и микрокластеров на поверхность наночастицы и, следовательно, рост следующей оболочки наночастицы.

Фуллерен  $C_{60}$  рассматривался в указанном расчете в качестве первой оболочки наночастицы, так как в [129] получены изображения наночастиц, которые подтверждают такую возможность. В [127, 128] была промоделирована система, состоящая из фуллерена  $C_{60}$  и атома углерода или микрокластера  $C_6$ , имеющего структуру кольца. Ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов и микрокластеров углерода с поверхностью фуллерена описывалось потенциалом Ленарда–Джонса  $U = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ . Параметры этого потенциала  $\epsilon = 28$  К и  $\sigma = 3,4$  Å для атомов углерода получены из сжимаемости графита [130]. Взаимодействие атомов внутри  $C_{60}$ , а также внутри  $C_6$  описывалось потенциа-

лом Борна

$$U = \frac{\alpha_k - \beta_k}{2} \sum_{i,j=1}^{60} \left[ \frac{(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \right]^2 + \frac{\beta_k}{2} \sum_{i,j=1}^{60} (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)^2,$$

где для  $C_{60}$   $k = 1$  для одинарной связи и  $k = 2$  для двойной связи,  $\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j$  — смещения атомов из положения равновесия,  $\mathbf{r}_i$  — расстояние между атомами,  $\alpha$  и  $\beta$  — силовые константы. Для них взяты значения  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1,14 \times 10^6$  дин см<sup>-1</sup> и  $\beta_1 = \beta_2 = 1,24 \times 10^5$  дин см<sup>-1</sup>, которые использовались для расчета частот внутренних колебаний  $C_{60}$  [131]. Для длины двойной и одинарной связей в  $C_{60}$  приняты, соответственно, значения 1,391 и 1,455 Å [132]. Для микрокластера  $C_6$  были использованы силовые константы бензола  $\alpha_6 = 7,62 \times 10^5$  дин см<sup>-1</sup>,  $\beta_6 = 0,667 \times 10^5$  дин см<sup>-1</sup> [133]. Длины связей для  $C_6$  составляют 1,316 Å, а углы между ними — 90,4° [134]. Расчет проводился для температуры, по крайней мере в 10 раз меньшей, чем температура плавления  $C_{60}$  (много выше 3000 К [86]), поэтому использование потенциала Борна в данном случае адекватно. Использовался шаг по времени  $\rho = 2,5 \times 10^{-15}$  с. При этом энергия в системе сохранялась с точностью 0,5 %.

Атом или микрокластер углерода помещался в случайное место на поверхности фуллерена  $C_{60}$ . Для установления равновесия при температуре 40 К система из фуллерена  $C_{60}$  и атома углерода на его поверхности выдерживалась в течение  $10^4$  шагов (примерно 60 колебаний атома относительно поверхности). Затем система нагревалась со скоростью  $3 \times 10^{-3}$  К/шаг, пока не происходила десорбция атома с поверхности фуллерена. В результате расчета были получены среднее и максимальные значения температуры десорбции атома углерода:  $T_{\text{des}}^{\text{av}} \simeq 120$  К и  $T_{\text{des}}^{\text{max}} = 182$  К. Оказалось, что микрокластер  $C_6$  десорбирует с поверхности фуллерена с температурой 30 К еще до установления равновесия в системе.

Как показывает эксперимент, переход полициклических углеводородов друг в друга происходит при температуре, большей 1300 К [111]. Перестройка структуры сажи из аморфной в структуру с графитовыми слоями происходит при температуре, большей 2500 К [121]. Таким образом, как показывают результаты моделирования [127, 128], атомы и микрокластеры углерода могут адсорбироваться на поверхность фуллерена лишь при температуре  $T < T_{\text{esc}}$ , явно недостаточной для перестройки связей между атомами углерода и, следовательно, образования графитового слоя. Поэтому *последовательное образование оболочек наночастицы в условиях дугового разряда невозможно*.

В [127, 128] моделировалась только физическая адсорбция атомов и микрокластеров углерода на поверхности фуллерена. Расчеты химической адсорбции микрокластеров углерода на поверхности фуллерена не дают однозначной картины этого процесса. Может происходить либо встройка микрокластера в структуру фуллерена [135, 92], либо появление атомов углерода, химически связанных с внешней оболочкой, но находящихся вне ее [92]. В первом случае происходит только увеличение размера внешней оболочки, во втором случае химически адсорбированные атомы находятся более чем в два раза ближе к поверхности оболочки, нежели следующая оболочка, связанная с предыдущей оболочкой ван-дер-ваальсовыми силами.

В процессе роста наночастицы, в соответствии с моделью последовательного образования оболочек в результате адсорбции углерода на поверхность наночастицы, должны существовать наночастицы с незамкнутой внешней оболочкой. Однако экспериментально таких наночастиц не обнаружено, что является еще одним аргументом против рассматриваемой модели.

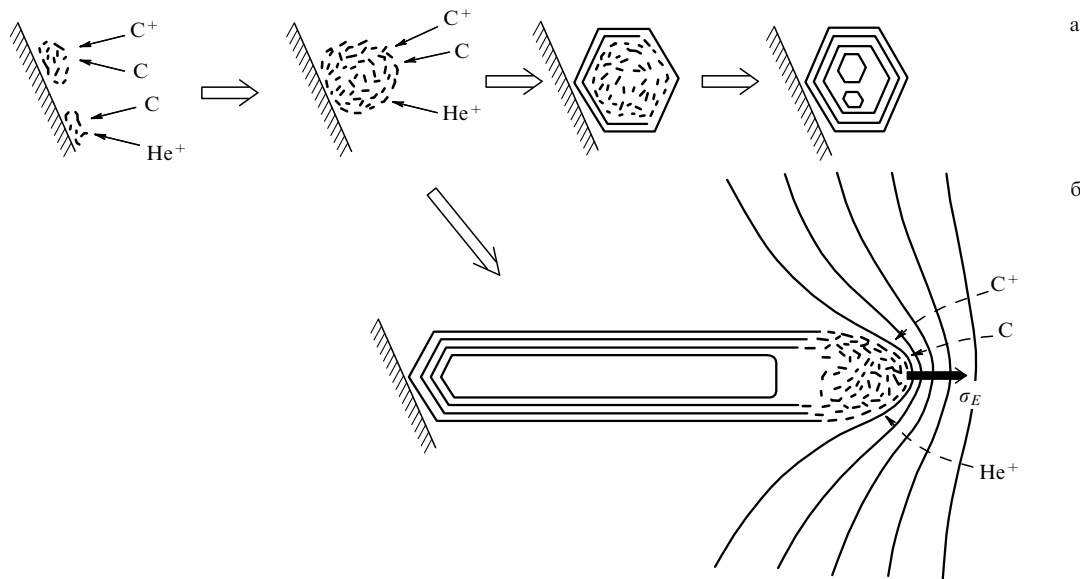
#### 4.3. Кристаллизация жидкого кластера

Была предложена следующая модель образования наночастиц: сначала вязкий аморфный кластер образуется на поверхности электрода, а затем отжигается в наночастицу с оболочечной структурой [118] (рис. 14а). Возможность роста такого кластера объяснена в этой модели следующим образом: так как кластер выступает над поверхностью электрода, локальное поле дугового разряда возле него больше. Поэтому ионы, кластерные ионы, а также атомы и микрокластеры (так как они становятся индуцированными диполями в неоднородном поле) притягиваются полем дуги на кластер, что приводит к его росту.

Мы предлагаем другое объяснение возникновения жидкого или вязкого кластера, который является предшественником наночастицы [127, 128]. Дуговой разряд между графитовыми электродами имеет два режима работы — шумный и тихий [136]. При шумном режиме испарение электродов происходит в виде атомов и микрокластеров. Этот режим работ соответствует большей плотности тока, чем тихий режим [136]. Максимальный выход фуллерена  $C_{60}$  был получен при максимальной яркости дугового разряда (следовательно, максимальной плотности тока) [136]. Поэтому мы полагаем, что фуллерены образуются при шумном режиме работы. При тихом режиме работы дугового разряда испарение электродов происходит в виде нанокристаллов графита [136]. С одной стороны, наночастицы и нанотрубки обычно получают при давлении буферного газа, которое в несколько раз больше, чем давление, оптимальное для получения фуллеренов (см., например, [118, 137]). С другой стороны, наночастицы получены в дуговом разряде в отсутствие буферного газа [116]. Таким образом, наночастицы получают при условиях, отличных от условий получения фуллеренов. Скорее всего, наночастицы образуются при тихом режиме работы дугового разряда.

Мы предполагаем, что наночастицы возникают в дуговом разряде из нанокристаллов графита. Для перестройки структуры углеродных наноструктур достаточно температуры 2500 К [121]. Температура анодного пятна в дуговом разряде между графитовыми электродами составляет 3900 К [136], а максимальная температура плазмы достигает 10000 К [138]. Поэтому в дуговом разряде существуют области с температурами, при которых может происходить либо перестройка структуры испарившегося нанокристалла графита с образованием оболочечной структуры наночастицы, либо плавление этих нанокристаллов и образование неравновесных жидких кластеров. Однако такие кластеры могут покинуть горячие области разряда до их испарения. Ниже мы приведем аргументы в пользу осуществления этой возможности.

Как показано в [136], нанокристаллы графита являются основными носителями положительного заряда в плазме дугового разряда при тихом режиме



**Рис. 14.** Схема образования наночастицы с оболочечной структурой (а) и нанотрубки с оболочечной структурой (б) на поверхности электрода в дуговом разряде [118] ( $\sigma_E$  представляет электрическое поле).

работы. Типичный размер нанокристаллов графита составляет 3 нм [139], однако образуются наночастицы размером 10–200 нм [140]. Слипание положительно заряженных твердых нанокристаллов или наночастиц маловероятно, так как при этом происходит только увеличение электростатической энергии. При слипании жидких кластеров увеличение электростатической энергии может компенсироваться уменьшением поверхностной энергии. Отметим, что предложенный механизм образования наночастиц согласуется с тем, что в дуговом разряде постоянного тока они обнаружены только на поверхности катода [118]. Мы не отвергаем также возможности, что жидкие углеродные кластеры образуются в дуговом разряде в газовой фазе. Такой механизм образования в дуговом разряде предложен, например, для наночастиц, состоящих из Fe, Co или Ni [141].

В большинстве случаев наночастицы с оболочечной структурой, полученные в дуговом разряде, имеют форму многогранника с полостью в центре (см., например, [117, 118]). Однако, согласно расчету [142], наименьшую энергию связи имеют наночастицы сферической формы. Этот расчет подтверждается экспериментом: наночастицы с оболочечной структурой сферической формы могут образовываться из наночастиц в форме многогранника в результате облучения электронами [120]. Таким образом, жидкий углеродный кластер кристаллизуется в состоянии, соответствующее локальному минимуму энергии. Для объяснения этого факта мы предлагаем следующий сценарий образования углеродных наночастиц такой формы [143]. Кристаллизация жидкого углеродного кластера начинается на его поверхности, охлаждаемой буферным газом [118]. Как и в случае кристаллизации фуллерена, зародышем для роста оболочки является кластер  $C_{20}$ , имеющий структуру молекулы коранулена (см. рис. 12). Аргументы в пользу этой гипотезы приведены выше при обсуждении кристаллизации фуллерена. Отметим, что в структуре каждой оболочки имеется 12 таких элементов. Слой графита может изгибаться не закругленно, а углом с образованием устойчивости цепочки  $sp^3$ -дефектов [144].

(Атомы на линии изгиба находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, при этом угол между полуплоскостями графита определяется углом между связями атома углерода с  $sp^3$ -гибридизацией.) Атомы в кластере  $C_{20}$  со структурой молекулы коранулена находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Каждые два атома, соответствующие смежным сторонам шестиугольников, могут быть первыми атомами цепочки атомов с  $sp^3$ -гибридизацией, т.е. цепочки  $sp^3$ -дефектов. Таким образом, если кластер со структурой молекулы коранулена является зародышем для роста оболочки, он может быть также зародышем для образования 5 цепочек  $sp^3$ -дефектов, между которыми образуются плоские слои графита. В этом случае многогранная форма наночастицы может определяться энергетикой начального этапа образования внешней оболочки. Образование полости в центре наночастицы объясняется тем, что кристаллизация начинается с поверхности наночастицы, а плотность графита меньше плотности жидкого или аморфного углерода [118]. Возможен случай, когда в процессе кристаллизации эта полость впервые возникает не в центре еще жидкой или аморфной части наночастицы, а вблизи поверхности уже образовавшихся оболочек (т.е. жидкость открывается от поверхности кристалла). Тогда после окончания кристаллизации полость образуется не только в центре наночастицы, но и между оболочками. Например, в дуговом разряде были получены наночастицы с оболочечной структурой, в полости которых находятся аналогичные наночастицы меньше размера [145]. Возникновение таких объектов невозможно объяснить в рамках модели последовательного образования оболочек наночастицы.

Нельзя исключить возможность, что жидкие кластеры охлаждаются слишком быстро, чтобы успела образоваться оболочечная структура. Тогда на электрод прилетают аморфные наночастицы, а оболочечная структура и форма многогранника появляются в результате отжига на горячем электроде во время работы дугового разряда [118, 140]. Такие наночастицы получены при нагреве аморфной сажи [121].

Два типа наночастиц были получены в дуговом разряде — с полостью и без полости в центре [140]. Авторы работы [140] полагают, что наночастицы без полости образуются в результате последовательного роста оболочек. Однако на полученных ими изображениях не видна внутренняя структура наночастиц. Мы полагаем, что наночастицы без полости имеют аморфную структуру и образовались в результате быстрого замерзания жидкого кластера (см. также ниже для наночастиц с ядром из карбидов металлов).

Итак, мы предполагаем, что образование оболочечной структуры при кристаллизации является универсальным явлением для углеродных кластеров различных размеров (одна оболочка для фуллеренов и много оболочек для наночастиц). Твердые углеродные кластеры не являются единственным случаем кластеров с оболочечной структурой. Такую структуру имеют, например, кластеры из заряженных частиц, удерживаемых внешним потенциалом [146], кремниевые кластеры [147, 148], наночастицы, состоящие из нитрида бора [149],  $\text{MoS}_2$  [150],  $\text{WS}_2$  [151]. Возможно, что кристаллизация жидкого кластера с образованием оболочечной структуры — более универсальное явление, происходящее при различных типах взаимодействий между частицами, из которых состоит кластер.

Очевидно, что число оболочек наночастицы определяется числом атомов в жидком углеродном кластере и условиями его кристаллизации. Согласно расчетам, наночастица  $\text{C}_{300}$  из двух оболочек имеет большую энергию связи, чем фуллерен  $\text{C}_{300}$  [152]. Следовательно, твердые углеродные кластеры, состоящие из нескольких сотен атомов, которые обычно интерпретируют как фуллерены (см., например, [29]), могут быть наночастицами, имеющими две-три оболочки.

Мы предлагаем проверить это предположение исследованиями фотораспада углеродных кластеров, содержащих сотни атомов. Фотораспад как пустого фуллерена (см., например, [90, 77]), так и фуллерена с атомом металла внутри [153] происходит с потерей микрокластера  $\text{C}_2$  (так как фуллерены имеют четное число атомов). После разрушения структуры фуллерена дальнейший фотораспад углеродного кластера происходит с потерей микрокластера  $\text{C}_3$  (микрокластер  $\text{C}_3$  имеет большую энергию связи, приходящуюся на один атом, чем микрокластер  $\text{C}_2$  [45]). Аналогично, в случае фотораспада наночастицы, имеющей две оболочки, пока внешняя оболочка достаточно велика, чтобы вмещать внутреннюю, фотораспад будет происходить с потерей  $\text{C}_2$ . При этом внешняя оболочка будет оставаться фуллереном. Однако внутренняя оболочка мешает уменьшению размеров внешней. Поэтому после потери некоторого числа микрокластеров  $\text{C}_2$  внешняя оболочка перестанет быть фуллереном, и дальнейший фотораспад может происходить и с потерей микрокластера  $\text{C}_3$ .

#### 4.4. Образование наночастиц с ядром из металла или карбида металла

В некоторых случаях, когда металлы или их соединения входят в состав электродов, в дуговом разряде кроме углеродных наночастиц образуются также композитные наночастицы с ядром из металла или карбида металла, покрытым углеродом. Мы обсудим образование нескольких типов таких наночастиц. Наночастицы одного из типов имеют форму многогранника, оболочечную

структуру и полость, которая заполнена (обычно заполнена часть полости) кристаллом металла или карбида металла. При этом размер полости сравним с толщиной внешней углеродной оболочки. Например, если оксиды иттрия или некоторых лантаноидов  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Y}$  [154–156],  $\text{La}$  [156, 157],  $\text{Ce}$  [156, 159],  $\text{Ho}$  [156, 160],  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Lu}$  [156]) входят в состав анода, получают наночастицы с оболочечной структурой и полостью, частично заполненной кристаллом  $\text{MC}_2$ . В соответствии с фазовыми диаграммами систем  $\text{Y}-\text{C}$  и  $\text{La}-\text{C}$ , графит, кристалл  $\text{MC}_2$  ( $\text{M} = \text{Y}$ ,  $\text{La}$ ) и расплав с составом компонентов, соответствующим  $\text{MC}_2$ , находятся в равновесии [161]. Был предложен механизм образования наночастиц данного типа, согласующийся с этим фактом [154, 156, 159]: сначала образуется жидкий или вязкий аморфный кластер из расплава металл–углерод, затем при уменьшении температуры углерод кристаллизуется в оболочечную структуру, начиная с поверхности кластера. Кристаллизация углерода происходит до тех пор, пока состав компонентов расплава не станет соответствовать  $\text{MC}_2$ , после чего кристаллизуется расплав. Предполагалось, что этот процесс происходит на поверхности электрода [154, 156], однако наночастицы из аморфного углерода с ядром из карбида гольмия [156] и карбида церия [162], полностью заполняющим полость, были найдены также на охлаждаемых стенках камеры, в которой происходил разряд. Образование жидкого или аморфного кластера, предшествующего наночастице, не может происходить на холодной поверхности, поэтому такие кластеры могут образовываться либо в результате нуклеации из паров [160], либо при плавлении и агрегации нанокристаллов, испарившихся с электродов. Наночастицы с ядром из карбида гольмия обнаружены одновременно как в осажденном на катоде материале, так и на охлаждаемых стенках камеры [160]. При этом оказалось, что внешняя углеродная часть для наночастиц со стенок камеры имеет аморфную структуру, а для наночастиц из осажденного на катоде материала — оболочечную структуру и у последних есть пустое пространство в полости. Мы полагаем, что разница структур этих наночастиц объясняется тем, что образование их структуры происходит после осаждения предшествующего наночастицам кластера на поверхности с различной температурой. Отметим, что если добавка лантаноидов в состав электродов не влияет существенно на процессы, происходящие в дуговом разряде, этот вывод, возможно, справедлив и для чисто углеродных наночастиц. Более того, наличие пустого пространства рядом с ядром внутри наночастиц с оболочечной структурой и его отсутствие внутри наночастиц из аморфного углерода подтверждает предположение, что чисто углеродные наночастицы без полости, полученные в дуговом разряде, имеют аморфную структуру (см. выше). Мы полагаем, что другие наночастицы этого типа имеют подобный механизм образования, например наночастицы с ядром из кристалла  $\text{ZrC}$  или  $\text{V}_4\text{C}_3$  [163], с ядром из кристалла золота [164].

Наночастицы другого типа имеют ядро из карбида металла с формой, близкой к сферической, и диаметром 30–200 нм, которое покрыто несколькими или несколькими десятками графитовых слоев, не образующих замкнутых оболочек. Например, были получены такие наночастицы с ядрами из карбида кобальта [141, 165, 156], карбида железа [166, 156] и карбида никеля [156].

Углеродная пленка на поверхности этих наночастиц образуется в результате выделения углерода, растворенного в ядре [156]. Мы предлагаем еще один возможный механизм образования наночастиц этого типа: сначала сферическая наночастица, состоящая из карбида металла, кристаллизуется из жидкого кластера, затем атомы металла испаряются с поверхности наночастицы, а оставшиеся атомы углерода образуют графитовые слои. Возможность такого механизма подтверждается следующим экспериментом: нанокристаллы карбида титана выдерживались при температуре 2200 К, при этом, в результате испарения атомов титана на поверхности нанокристаллов образовалось несколько графитовых слоев [167].

Еще одним типом композитных наночастиц, полученных в дуговом разряде, являются наночастицы из никеля [156, 168], кобальта [165, 156] и железа [166, 156], покрытые тонкой пленкой из аморфного углерода [156] или из графитовых слоев, не образующих замкнутых оболочек [156, 165, 166, 168]. Механизм образования таких наночастиц аналогичен механизму роста углеродных нанотрубок при каталитическом разложении углеводородов [156] (см. следующий раздел). Поэтому мы полагаем, что углеродная пленка на этих наночастицах образуется либо в результате распада метастабильных карбидов, существующих на поверхности наночастицы, либо в результате выделения растворенного в металле углерода.

#### 4.5. Образование цепочек наночастиц

В случае, когда в состав электродов входит никель или его соединения [141, 156, 168], или кобальт [169], в осажденном на катоде материале обнаружены цепочки наночастиц. Эти наночастицы имеют полость в центре, очень близкие, почти одинаковые, размер и форму и при этом последняя наночастица цепочки обычно имеет ядро из металла [141, 156]. В работе [156] предложены два различных механизма образования цепочек, состоящих из наночастиц разной формы. Образование цепочек из наночастиц округлой формы объясняется с помощью следующего механизма: первоначально все наночастицы имели ядро из никеля и соединились в цепочку в результате взаимодействия между намагниченными ядрами, затем по какой-то причине температура в районе цепочки повысилась и никель испарился из наночастиц, углеродная пленка на которых не была полностью замкнута. Этот механизм, однако, не объясняет, почему металлическое ядро имеется только у крайней наночастицы. Образование цепочек из наночастиц продолговатой формы объясняется в этой работе с помощью другого механизма: углерод растворяется с одного конца продолговатого ядра из никеля, диффундирует сквозь это ядро и осаждается с другого его конца. При этом образующееся углеродное покрытие периодически соскакивает с этой частицы и становится следующей наночастицей цепочки. Обоснованием последнего механизма является следующий экспериментальный факт [156]: были обнаружены цепочки продолговатых одинаковых незамкнутых наночастиц, последняя из которых имеет продолговатое ядро из никеля, причем форма полости всех наночастиц цепочки совпадает с формой этого ядра, а толщина углеродных оболочек увеличивается в направлении одного конца. Авторы одной из работ, в которой обнаружены такие цепочки

[141], считают, что все наночастицы цепочек не замкнуты, а имеют форму "шапочек". Наночастицы такой формы могли легко соскочить с ядра. Поэтому мы полагаем, что образование всех цепочек адекватно описывается последним механизмом. Отметим также, что этот механизм образования цепочек углеродных наночастиц согласуется с одним из возможных механизмов роста углеродных нанотрубок с помощью катализаторов (см. ниже).

## 5. Механизмы роста нанотрубок и конусов

Настоящий раздел посвящен образованию и росту углеродных нанотрубок, т.е. волокон со структурой концентрических графитовых слоев. Основное внимание уделено новым методам получения нанотрубок с помощью дугового разряда и напыления углерода на подложку, а получение нанотрубок и других углеродных волокон с помощью катализаторов рассмотрено кратко. Возможные механизмы роста нанотрубок, имеющих одну и много оболочек, проанализированы отдельно. Обсуждается также образование связок нанотрубок и углеродных конусов.

### 5.1. Рост многооболочечных нанотрубок при помощи катализаторов

Углеродные нанотрубки и волокна получали с конца 40-х годов с помощью каталитического разложения углеводородов и оксида углерода (см., например, ссылки в [170]). В настоящем обзоре мы не будем подробно останавливаться на механизмах роста нанотрубок при каталитическом способе получения, так как этот вопрос подробно рассмотрен в [171]. Укажем только основные моменты одного из общепринятых механизмов такого роста. На конце нанотрубки в процессе ее роста находится наночастица металла. Углеводороды разлагаются на одной стороне этой частицы. Углерод диффундирует сквозь частицу или по ее поверхности за счет градиента концентрации и формирует нанотрубку с другой стороны частицы. При этом углерод, возможно, находится на поверхности частицы в виде карбидов [172]. При таком механизме роста нанотрубки углерод может диффундировать также по поверхности подложки, в этом случае нанотрубка прикреплена к подложке растущим концом [174].

В зависимости от используемых углеводородов и катализаторов образуются нанотрубки и волокна различной структуры. Наблюдались, в частности, волокна, состоящие из вставленных друг в друга конусов из слоя графита [173], нанотрубки, имеющие снаружи замкнутые графитовые оболочки и аморфную сердцевину [171]. В некоторых случаях размер и форма частиц металла определяют диаметр и форму получаемых нанотрубок и волокон. Диаметр этих нанообъектов при каталитическом получении может быть от 10 нм [170] до 5 мкм [175]. Изогнутые [170] и спиралевидные [176] нанотрубки и волокна получаются в том случае, когда частица металла поворачивается во время их роста.

### 5.2. Получение и структура нанотрубок

Впервые углеродные трубки со структурой графитовых слоев были получены в дуговом разряде в 1960 г. [177]. Однако размер этих объектов (5 мкм в диаметре) не позволяет назвать их нанотрубками.



Углеродные нанотрубки были получены в 1991 г. Ииджимой на электроде в дуговом разряде [178] вскоре после открытия метода получения фуллеренов в дуговом разряде в макроскопических количествах [5] (фактически они наблюдались Ииджимой еще в 1980 г. [179]). Позднее был опубликован метод получения нанотрубок напылением на подложку паров углерода при абляции графита [180, 181]. Нанотрубки также были получены в пламени [182] и имеют диаметр от 0,6 нм [183] до 30 нм [178] и длину до 2 мкм [181].

Большинство исследователей считают, что нанотрубки состоят из концентрических цилиндрических оболочек. Каждая оболочка состоит из шестиугольников атомов углерода аналогично слою графита. Если оболочка замкнута на конце нанотрубки, то на каждом конце нанотрубки в структуру оболочки кроме шестиугольников входят 6 пятиугольников. Среди цилиндрических оболочек могут быть незамкнутые спиральные оболочки [184, 185]. В отличие от нанотрубок, полученных (в большинстве случаев) с помощью катализа, нанотрубки, полученные с помощью перечисленных выше методов, являются прямыми и тонкими. Более того, напылением углерода на подложку (см., например, [180, 181]) в дуговом разряде в присутствии металла (см., например, [156, 162, 169, 186–194]) и при лазерном испарении образца, содержащего графит и металл [195], были получены нанотрубки, имеющие только одну оболочку. Обычно нанотрубки, полученные как в дуговом разряде (см., например, [118, 196]), так и напылением углерода на подложку ([180, 183]), растут связками.

### 5.3. Механизмы роста нанотрубок с многими оболочками

Для нанотрубок, состоящих из многих оболочек, было предложено несколько возможных механизмов образования: модель последовательного роста оболочек нанотрубок [97, 116, 117, 140, 184, 197, 198], сворачивание листка графита [4] и модель одновременного роста оболочек [118].

Согласно модели последовательного роста оболочек нанотрубки, каждая следующая оболочка образуется в результате адсорбции углерода на поверхность предыдущей оболочки. Однако, как обсуждено выше, моделирование показывает, что атомы и микрокластеры углерода могут адсорбироваться на поверхности наночастицы лишь при температуре меньше 200 К [127, 128], которой явно недостаточно для перестройки связей между атомами углерода и, следовательно, для образования графитового слоя следующей оболочки наночастицы. Таким образом, моделирование показало невозможность последовательного роста оболочек наночастицы в результате физической адсорбции атомов и микрокластеров углерода на ее поверхность. Физическая адсорбция на поверхность нанотрубки аналогична физической адсорбции на поверхность наночастицы, поэтому последовательный рост оболочек нанотрубки невозможен по той же причине, что и для наночастицы. В ряде работ опубликованы изображения нанотрубок с островками аморфного углерода на поверхности внешней оболочки (см., например, [137, 178]). Сторонники последовательного роста оболочек рассматривают такие изображения как основной аргумент в пользу этой модели [197]. Однако *аморфная* структура этих островков подтверждает сделанный выше вывод, что температура, при

которой возможна адсорбция атомов и микрокластеров углерода на поверхность нанотрубки, меньше температуры, при которой возможна перестройка аморфного углерода в графитовые слои. Мы полагаем, что эти островки могли образоваться в результате адсорбции атомов и микрокластеров углерода на поверхность нанотрубки после окончания работы дуги и остывания электрода. Это предположение не противоречит результатам расчета [127, 128], согласно которым, адсорбция микрокластеров углерода на поверхность наночастицы возможна лишь до температуры 200 К. В самом деле, во-первых, в рассматриваемом моделировании исследовалась адсорбция микрокластеров на поверхность наночастицы с существенно большей кривизной, чем кривизна поверхности нанотрубок, на которых обнаружены островки из аморфного углерода. Поэтому среднее расстояние между атомом, принадлежащим микрокластеру, и поверхностью указанной нанотрубки меньше, чем соответствующее расстояние в рассматриваемом моделировании. Во-вторых, все атомы, принадлежащие микрокластеру углерода в форме цепочки, могут взаимодействовать с поверхностью нанотрубки без изгиба цепочки (в отличие от взаимодействия с поверхностью наночастицы). По этим причинам энергия адсорбции микрокластера углерода на поверхность нанотрубки и, следовательно, температура, при которой эта адсорбция возможна, несколько больше, чем для случая наночастицы.

Вторая возможность для последовательного роста оболочек заключается в том, что каждая оболочка начинает расти от основания нанотрубки, которым она прикреплена к подложке [97, 184]. В таком случае возможно прекращение роста оболочки раньше достижения конца нанотрубки. Однако экспериментально обнаружено, что у всех нанотрубок внешние оболочки закрыты на конце (см., например, [199, 200]). Исключением являются лишь нанотрубки, полученные в электрической дуге в атмосфере водорода, 3 % которых имеют на конце открытые оболочки [199]. Мы полагаем, что эти оболочки могли открыться в результате химических реакций с водородом после окончания роста нанотрубки.

Было также предположено, что нанотрубки сворачиваются из большого листка графита, который отсоединяется от кристалла вдоль линий  $sp^3$ -дефектов [4]. Однако такой листок имеет форму параллелограмма с острым углом 30° [144, 201]. Невозможно свернуть листок такой формы в нанотрубку с одинаковым числом оболочек вдоль ее длины. При исследовании нанотрубок с помощью сканирующего туннельного микроскопа не обнаружено краев листка, которые должны присутствовать на поверхности нанотрубки, имеющей структуру свитка [202]. Более того, обнаружено, что нанотрубки могут иметь одновременно оболочки разной спиральности, в том числе оболочки неспиральной структуры [184]. Такие нанотрубки не могли образоваться при сворачивании одного листка графита. Заметим, что нанотрубки образуются не только при испарении графита, но и в пламени сгорания бензола [182], где существование больших листков графита весьма сомнительно.

Мы полагаем, что реализуется оставшаяся возможность — оболочки нанотрубки растут одновременно. Согласно расчетам, одновременный рост оболочек нанотрубки энергетически выгоден [203]. Механизм одновременного роста оболочек нанотрубки в дуговом

разряде подробно рассмотрен в работе [118]. Нанотрубка выступает над поверхностью катода, и, следовательно, электрическое поле на ее конце больше. Поэтому ионы, кластерные ионы, а также атомы и кластеры углерода (как наведенные диполи в неоднородном поле) притягиваются на конце нанотрубки, а не на ее боковую поверхность. Это вызывает рост нанотрубок по направлению электрического поля. Такой рост нанотрубок по направлению поля подтвержден рядом экспериментов (см., например, [137, 196]).

При получении нанотрубок в дуговом разряде с использованием композитных электродов, состоящих из графита и оксида иттрия, обнаружено, что нанотрубки направлены перпендикулярно внешней поверхности осажденного на катоде материала [204]. Авторы этой работы поддерживают модель одновременного роста оболочек, однако они предполагают, что рост нанотрубок происходит по направлению градиента температуры при испарении анода и смещении в его сторону поверхностей равной температуры.

Если оболочки нанотрубки растут одновременно, они не могут быть закрыты на конце во время роста, так как при этом углерод должен проникать через закрытые внешние оболочки к внутренним. Однако согласно расчету, открытый конец оболочки имеет меньшую энергию связи из-за множества "болтающихся" связей [205]. Сделано несколько предположений, объясняющих это противоречие. Предположим, что электрическое поле дугового разряда стабилизирует открытый конец оболочки [206]. В этом случае закрытие оболочек происходило бы с исчезновением электрического поля. Однако возможность такой стабилизации открытого конца нанотрубки не подтверждается расчетом [207, 208]. Другое объяснение заключается в том, что на конце нанотрубки существуют атомы, имеющие химические связи с двумя соседними оболочками (рис. 15) [209]. Однако такой механизм стабилизации открытых концов оболочек не объясняет причину их закрытия по окончании роста нанотрубки. Наконец, еще одна возможность

для оболочек нанотрубки оставаться открытыми во время роста состоит в том, что углерод на конце нанотрубки в процессе ее роста находится в вязком аморфном состоянии [118] и, следовательно, не имеет смысла говорить о росте с открытым или закрытым концом (рис. 15). В этом случае закрытие оболочек происходит в результате отжига и кристаллизации "вязкого" конца после прекращения поступления на него углерода. Аналогичный механизм роста с "вязким" концом предложен для многооболочечных нанотрубок с металлической сердцевинкой из Y, полученных в дуговом разряде [155]. Мы предполагаем, что этот механизм верен также для многооболочечных нанотрубок с металлической сердцевинкой из Cr, Ni, Dy, Yb и Cd [210].

С помощью просвечивающей электронной микроскопии были получены изображения нанотрубок с увеличенными расстояниями между оболочками [211]. Было предположено, что некоторые оболочки таких нанотрубок имеют форму спирали, а не цилиндра [185, 211] (увеличенное расстояние между оболочками в этом случае возникает вблизи края оболочки с формой спирали). При этом образование такой оболочки объяснено в рамках модели последовательного роста оболочек: противоположные края растущей оболочки иногда перекрываются, а не соединяются [185]. Мы полагаем, что увеличенное расстояние между оболочками на изображениях соответствует реальной щели между некоторыми цилиндрическими оболочками нанотрубки, а причина образования этой щели аналогична причине возникновения полости в центре наночастицы с оболочечной структурой: отжиг вязкого конца нанотрубки в оболочечную структуру может иногда начинаться одновременно с самой внешней и самой внутренней оболочки. Тогда щель возникает вследствие того, что плотность углерода со структурой графитовых слоев меньше плотности аморфного углерода.

#### 5.4. Механизмы роста однооболочечных нанотрубок

Известны две возможные модели роста нанотрубок, имеющих одну оболочку: рост с открытым концом [178, 180, 181, 197, 198] и рост с закрытым концом с помощью вставки микрокластеров в структуру нанотрубки на ее конце [97, 212].

Согласно расчетам, открытый конец имеет меньшую энергию связи из-за большого количества "болтающихся" связей [205], а электрическое поле дугового разряда не стабилизирует рост с открытым концом [207, 208], поскольку оно индуцирует заряд на конце нанотрубки, в результате чего возникает потенциальный барьер между состояниями с закрытым и открытым концом [208]. Однако однооболочечные нанотрубки получены также при напылении на подложку паров углерода [180, 181], т.е. в условиях, когда электрическое поле отсутствует. В работе [213] рост нанотрубки с открытым концом моделировался методом молекулярной динамики. В этом численном эксперименте нанотрубка диаметром 1,6 нм закрывалась после присоединения 18 атомов, и ее дальнейший рост происходил с закрытым концом.

Вставка микрокластеров в структуру фуллеренов обнаружена при их лазерной десорбции [95]. Закрытый конец нанотрубки с одной оболочкой имеет такую же структуру из пятиугольников и шестиугольников, что и фуллерен, поэтому эта вставка микрокластеров проис-

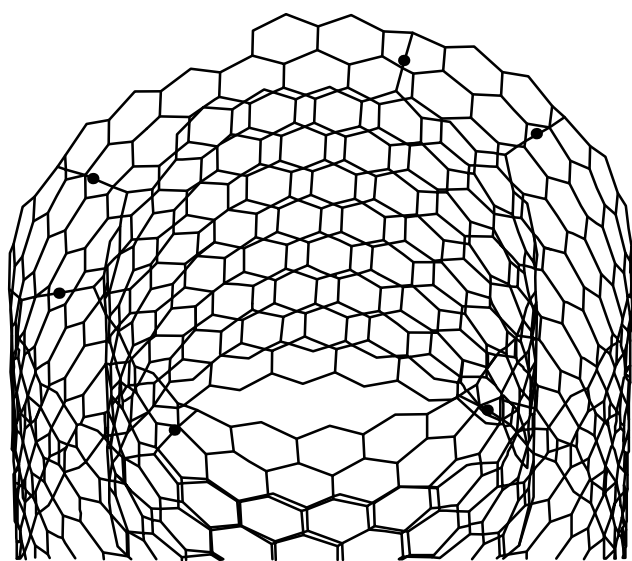


Рис. 15. Схематическое изображение двухоболочечной нанотрубки, на открытом конце которой находятся атомы, имеющие связи с обеими оболочками [209].

ходит только рядом с пятиугольниками, которые все находятся на концах нанотрубки, при этом увеличивается только длина нанотрубки, а диаметр остается прежним [97, 212]. Такой механизм роста подтверждается тем фактом [97], что между внешней и внутренними оболочками на конце нанотрубки иногда возникает свободное пространство. Таким образом, мы полагаем, что нанотрубки, имеющие одну оболочку, растут с закрытым концом.

### 5.5. Зародыши роста нанотрубок

В двух моделях роста нанотрубок, имеющих одну оболочку, предложены разные зародыши для их роста. Согласно модели роста нанотрубки с открытым концом, зародышами нанотрубок являются кластеры в форме чашечки — половинки фуллерена [180, 181]. Углеродный кластер такой формы имеет множество "болтающихся" связей. Поэтому, как указано в разделе 2, существование кластеров такой формы маловероятно. Если предположить, что такая чашечка адсорбируется на поверхность [180], то для роста нанотрубки с открытым концом она должна адсорбироваться *инертной* частью, а не частью, где находятся *свободные* связи, что также маловероятно. Другое предположение в рамках этой модели — зародышем нанотрубки является графитовый листок, замкнутый в кольцо [198]. Такой кластер имеет еще больше "болтающихся" связей, чем кластер в форме чашечки, и, следовательно, его существование также маловероятно. В модели роста с закрытым концом зародышами однооболочечных нанотрубок являются фуллерены, вставка микрокластеров в структуру которых приводит к их росту в нанотрубки [212].

Обсудим связь между формой больших фуллеренов, состоящих из сотен атомов, и механизмами роста нанотрубок. Все большие фуллерены, полученные в дуговом разряде, согласно исследованиям с помощью сканирующего туннельного микроскопа имеют почти сферическую форму [214]. Такая форма фуллеренов согласуется с механизмом их образования в результате кристаллизации жидкого кластера. Отметим, что такие большие фуллерены сферической формы имеют большую энергию связи, чем фуллерены вытянутой формы такого же размера [215]. Однако фуллерены такого же размера, полученные при напылении углерода на подложку, имеют сильно вытянутую форму [181]. Такая форма согласуется с механизмом роста однооболочечных нанотрубок с закрытым концом: эти фуллерены являются очень короткими нанотрубками, выросшими из фуллеренов меньшего размера за счет вставки микрокластеров в их структуру.

Было сделано предположение, что наночастицы являются зародышами для роста многооболочечных нанотрубок в дуговом разряде [118]. Фуллерены и маленькие наночастицы, имеющие две-три оболочки, десорбируются с поверхности катода в условиях дугового разряда. Например, фуллерен  $C_{60}$ , который может быть зародышем для роста однооболочечной нанотрубки диаметром 0,7 нм, десорбируется с поверхности графита при температуре выше 300 К. Поэтому в условиях дугового разряда в отсутствие катализатора получены только нанотрубки диаметром более 2 нм (см., например, [137, 200]). Однако при напылении углерода на холодную подложку получены нанотрубки диаметром менее 1 нм [181].

Структура из многооболочечных нанотрубок образуется не только в условиях дугового разряда, но и при напылении на подложку углерода, полученного при абляции графита [183]. Возможность абляции графита в форме нанокристаллов показана экспериментально [217]. Поэтому мы полагаем, что механизм образования этих многооболочечных нанотрубок аналогичен механизму их образования в дуге: углеродные наночастицы, образующиеся из нанокристаллов графита, адсорбируются на подложку, где являются зародышами для роста нанотрубок, причем этот рост происходит с вязким концом.

Итак, мы полагаем, что зародыши для роста однооболочечных и многооболочечных нанотрубок *разные*: фуллерены — для однооболочечных и наночастицы — для многооболочечных нанотрубок.

### 5.6. Рост однооболочечных нанотрубок при помощи катализаторов

В дуговом разряде (см., например, [156, 162, 169, 186–194]) нанотрубки, имеющие одну оболочку, растут только в присутствии металла. Однооболочечные нанотрубки получены также при лазерном испарении смеси графита с металлами [195]. Структура и механизм роста однооболочечных нанотрубок, полученных этими методами, определяется тем, какие металлы или их соединения использовались в качестве катализатора.

Связки коротких (менее 100 нм) однооболочечных нанотрубок ("морской еж"), выросшие на наночастицах из карбида металла, получены в дуговом разряде в случае, когда в состав анода входили иттрий [162, 193] или некоторые лантаноиды: La [162, 192], Gd, Nd [162, 191], Cr, Tb, Ho, Lu, Er, Pr, Dy [162]. Исследование сажи, собранной на разных расстояниях от дуги, показывает, что на наночастицах из сплава лантана с углеродом связки однооболочечных нанотрубок вырастают в то время, когда эти наночастицы находятся в газе вблизи дуги в области с температурой 800–1000 К [192]. Авторами этого эксперимента было предложено два возможных механизма роста однооболочечных нанотрубок [192]. Первый механизм заключается в том, что с уменьшением температуры происходит выделение растворенного в наночастице углерода, из которого образуются нанотрубки. В этом случае рост нанотрубок происходит со стороны наночастицы. Второй механизм предполагает возможность роста этих нанотрубок с наружного конца за счет вставки атомов и микрокластеров углерода. Были получены также аналогичные наноструктуры типа "морского ежа", в которых, однако, связки нанотрубок и наночастица из  $YC_2$  разделены 10–20 слоями графита, при этом кроме кристалла  $YC_2$  внутри графитовой оболочки находится также пустое пространство [193]. В этой работе предположено, что сначала нанотрубки выросли из углерода, поступающего из окружающего газа, а затем графитовая оболочка образовалась из углерода, выделившегося из наночастицы при уменьшении температуры. В таком случае образование оболочечной графитовой структуры и кристаллического ядра этих наночастиц происходит при отжиге аморфной наночастицы из сплава металл–углерод в соответствии с механизмом, подробно описанным выше (см. раздел 4.4).

Если в состав испаряемого образца кроме графита входят кобальт [169, 187–189, 195], никель [156, 188, 195]

или их смесь с другими металлами [188–190, 195], происходит образование похожей на паутину структуры, соединяющей "комки" аморфного углерода, в которых находятся наночастицы металла. Образование такой структуры происходит как при испарении графита в дуговом разряде [156, 187–190], так и при лазерном испарении [195]. Нити этой "паутины" являются либо отдельными однооболочечными нанотрубками [169, 187], либо связками однооболочечных нанотрубок [187–190]. Если в состав катода входит железо, а в состав буферного газа — метан, аналогичная структура образуется между наночастицами цементита [186]. При этом обычно диаметр отдельных нанотрубок составляет 1–2 нм, а длина доходит до 5 мкм. В небольшом количестве такие длинные однооболочечные нанотрубки получаются в дуговом разряде также в случае, когда в состав анода входят железо [188] или платина [195]. Первоначально было предположено, что атомы металла находятся на конце нанотрубки и препятствуют ее закрытию во время роста [189]. Было обнаружено, что распределение нанотрубок по диаметрам неоднородно [169]. Так как каталитическая активность кластера зависит от его размера, то не атом, а кластер металла, находящийся на конце нанотрубки, является катализатором ее роста [169]. Действительно, кластер никеля размером менее 1 нм был обнаружен на конце нанотрубки [156]. Предположение, что именно кластер является катализатором, подтверждается тем фактом, что при использовании смеси никеля и железа [188], никеля и платины [195], кобальта и никеля [188, 195], кобальта и платины [195] получается больший выход однооболочечных нанотрубок, чем при использовании этих металлов по отдельности. Это означает, что катализатором является не одиночный атом, а кластер, состоящий из атомов разных металлов. Обычно в "комки" аморфного углерода, которые соединены между собой "паутиной" из нанотрубок, включены наночастицы металла размером до 20 нм. Однако диаметр нанотрубок не превышает 3 нм (только в случае, когда сера добавлена в анод, получаются нанотрубки диаметром до 6 нм). Для того чтобы объяснить это различие в размерах между нанотрубками и наночастицами металла, было предположено, что нанотрубка начинает расти на малом металлическом кластере [195]. При этом атомы металла, присоединяющиеся к кластеру, увеличивают его размер. Присоединяющиеся к кластеру атомы углерода диффундируют к началу нанотрубки и могут по одному встраиваться в нем, что является более вероятным процессом, чем образование зародыша следующей оболочки или другой нанотрубки с большим диаметром, — ведь в последнем случае необходимо сразу несколько десятков атомов углерода.

В случае, когда в графитовый анод вставляется медный стержень, в налете на катоде образуются однооболочечные нанотрубки, часто неправильной формы, диаметром 1–4 нм и длиной 3–40 нм [194]. Механизм образования этих нанобъектов не ясен.

### 5.7. Образование связок нанотрубок

Многооболочечные нанотрубки, полученные в дуге (см., например, [118, 196]), и однооболочечные нанотрубки, полученные напылением углерода на подложку [180], обычно растут связками. Для объяснения этого факта было сделано два предположения. Первое заключается в

том, что близкое расположение зародышей нанотрубок способствует образованию таких же зародышей между ними [196]. Второе — в том, что зародыши нанотрубок, адсорбированные на подложку, собираются на ней в островок [218]. Это предположение согласуется с гипотезой, что фуллерены и наночастицы являются зародышами нанотрубок, так как эти нанобъекты могут легко двигаться вдоль поверхности и образовывать островковую пленку. Заметим, что если бы кластеры в форме чашечек были бы зародышами нанотрубок, они бы при образовании островка взаимодействовали друг с другом свободными связями и слипались в фуллерены и наночастицы.

В структуре из нанотрубок, полученной напылением углерода на подложку, чередуются участки из многооболочечных и однооболочечных нанотрубок [183]. Мы полагаем, что на этих участках были разные зародыши нанотрубок (фуллерены для многооболочечных и наночастицы для однооболочечных). Заметим, что островок из наночастиц обнаружен в пленке, полученной напылением смеси фуллеренов и наночастиц [219]. В этой работе предложен также механизм образования островка из наночастиц при напылении их смеси с фуллеренами.

### 5.8. Образование углеродных конусов

Кроме нанотрубок при напылении углерода на подложку получены также углеродные конусы (рис. 16) [220]. В отличие от замкнутой оболочки нанотрубки, в структуру которой на каждом конце входят 6 пятиугольников, в структуру конуса входят 5 пятиугольников около вершины и 7 пятиугольников около основания конуса. Предполагается, что эти конусы растут с открытым основанием, причем зародышами такого роста являются кластеры в форме чашечки, содержащей в своей структуре 5 пятиугольников [220]. Однако такая модель образования не объясняет, каким образом основание конуса диаметром 8 нм закрывается "крышечкой" соответствующего размера. Можно предположить иное объяснение: эти конусы растут за счет вставки микрокластеров в их структуру. Вставка микрокластеров в структуру из пятиугольников и шестиугольников возможна только рядом с пятиугольниками [97, 212]. Поэтому аналогично росту однооболочечных нанотрубок, воспроизводится структура конуса, причем пятиугольники остаются у его вершины и основания. Отметим, что в нашей модели образования конуса его основание изначально закрыто. Мы полагаем, что несимметричные фуллерены специальной формы являются зародышами для роста конусов.

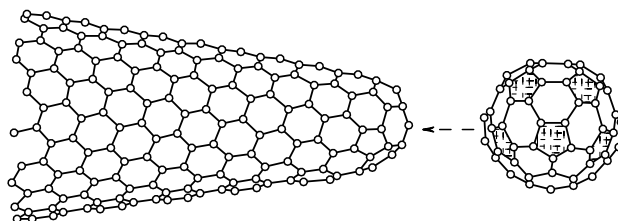


Рис. 16. Схематическое изображение вершины углеродного конуса [220]. Показан вид спереди и сбоку. Заштрихованы 5 пятиугольников, входящих в структуру конуса около его вершины.

## 6. Механизмы образования и получение кластеров и кластерных материалов

Проведенный анализ механизмов образования углеродных наноструктур позволяет предложить новые методы получения некоторых наноструктур.

### 6.1. Получение больших магических фуллеренов

Экспериментально не определено, какие из фуллеренов, содержащих более 100 атомов, являются магическими. Однако предположено, что такими фуллеренами могут быть, например,  $C_{140}$ ,  $C_{180}$  [221] и  $C_{240}$  [24, 221]. Для получения магических фуллеренов такого размера необходимо жидкие углеродные кластеры соответствующего размера выдерживать в условиях, при которых происходят реакции испускания и вставки микрокластера  $C_2$  фуллеренами. Поэтому мы предлагаем совместить эксперименты по получению больших фуллеренов с экспериментами по получению магических фуллеренов с большим выходом. А именно, надо получить большие жидкие углеродные кластеры лазерной абляцией материалов, которые испаряются в виде углеродных кластеров, содержащих, по крайней мере, десятки атомов, и затем провести медленный отжиг смеси этих кластеров в печи в атмосфере инертного газа, нагретого до температуры 1200 К. В качестве таких материалов можно использовать, например, мелкодисперсный графит [28], высшие оксиды углерода [15] и фуллерит [67].

### 6.2. Получение наночастиц с металлическим ядром

К настоящему времени развиты методы получения как металлофуллеренов с несколькими атомами металла внутри (см., например, обзор [104] и ссылки в нем), так и углеродных наночастиц с металлическим ядром диаметром более 10 нм [164, 165]. Однако не получены такие металлуглеродные нанообъекты промежуточных размеров. Мы предлагаем метод получения наночастиц с произвольным количеством атомов металла в ядре, в частности с десятками атомов.

Для этого, в соответствии с предложенным механизмом образования наночастиц, необходимо получить жидкие металлуглеродные кластеры определенного размера, содержащие металл в определенной пропорции. Мы предлагаем сделать это следующим образом. В макроскопических количествах получены пленки из нанотрубок различного диаметра как из однослойных, по преимуществу, нанотрубок [180], так и из нанотрубок диаметром до 5 мкм [177]. При лазерной абляции такой пленки из фрагментов нанотрубок образовались бы жидкие углеродные кластеры, размер которых зависит от диаметра нанотрубок и условий абляции. Наполнение нанотрубок металлами [177] открывает новые возможности для синтеза металлуглеродных наноструктур. Мы полагаем, что с помощью лазерной абляции материала из нанотрубок различного диаметра, наполненных металлом, можно получить различные углеродные кластеры и наночастицы с металлическим ядром. Эти нанообъекты перспективны для создания систем квантовых точек и новых композитных материалов.

### 6.3. Получение кристалла из однооболочечных нанотрубок

Было обнаружено, что связки из  $10^2$ – $10^3$  однооболочечных нанотрубок, полученные при напылении углерода на

подложку, являются квазикристаллом из нанотрубок с одинаковым диаметром, равным диаметру фуллерена  $C_{60}$  [223]. В соответствии с моделью роста однооболочечной нанотрубки с закрытым концом зародышем для роста такой связки является островок из фуллеренов  $C_{60}$ . Мы предлагаем использовать кристалл или пленку из фуллеренов  $C_{60}$  в качестве подложки при получении нанотрубок методом напыления углерода. При этом необходимо напылять углеродные пары малой плотности, чтобы в них не образовывались кластеры достаточного размера, чтобы быть фуллеренами. В этих условиях зародышами для роста нанотрубок будут только одинаковые фуллерены подложки, которые будут расти в нанотрубки за счет вставки микрокластеров углерода в их структуру. При этом каждая нанотрубка сохранит диаметр фуллерена  $C_{60}$ , а постоянная решетки кристалла из нанотрубок будет равна постоянной решетки кристалла  $C_{60}$ . В этом случае количество дефектов в полученном кристалле из нанотрубок может определяться количеством дефектов в исходном кристалле или пленке  $C_{60}$ .

## 7. Заключение

Мы провели анализ различных моделей образования фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов.

Проведенные до сих пор эксперименты и расчеты не позволяют однозначно выделить один из предложенных механизмов, но, на наш взгляд, наиболее привлекателен механизм образования фуллеренов, включающий следующие стадии: образование жидких углеродных кластеров; кристаллизация этих кластеров в фуллерены с испусканием атомов и микрокластеров; отбор магических фуллеренов с помощью реакций поглощения и испускания микрокластера  $C_2$  фуллеренами. Данный механизм образования объясняет два трудновоспроизводимых в рамках одной схемы факта. Во-первых, становится понятным образование фуллеренов из горячих углеродных кластеров произвольной структуры и размера. Во-вторых, проявляется большой выход магических фуллеренов, которые имеют меньшие константы реакций поглощения и испускания микрокластера  $C_2$ .

Рассмотрены механизмы отбора изомеров фуллеренов. Вероятно, что основным механизмом такого отбора являются реакции поглощения и испускания микрокластера  $C_2$  фуллеренами аналогично отбору магических фуллеренов. Другими возможностями для отбора изомеров являются реакции перехода изомеров друг в друга и разная растворимость изомеров, содержащихся в фуллереновой саже. Предполагается, что твердые углеродные кластеры, содержащие сотни атомов, получаемые в дуговом разряде или при лазерной абляции, могут иметь две оболочки.

Рассмотрены возможные механизмы образования углеродных наночастиц с оболочечной структурой. Модель последовательного образования оболочек таких наночастиц не подтверждается моделированием методом молекулярной динамики. Мы полагаем, что эти наночастицы образуются в результате кристаллизации жидкого кластера. Предложен новый механизм возникновения такого кластера в дуговом разряде: плавление нанокристаллов графита, испарившихся с электродов. Проанализировано образование различных типов угле-

родных наночастиц с ядром из металла или карбида металла.

Проведен анализ возможных механизмов роста однооболочечных и многооболочечных нанотрубок. Авторы считают, что с экспериментальными исследованиями и расчетами лучше всего согласуются следующие механизмы: рост однооболочечных нанотрубок происходит с закрытым концом; все оболочки многооболочечных нанотрубок растут одновременно, при этом углерод на конце нанотрубки во время ее роста находится в вязком состоянии. Согласно этим механизмам роста, фуллерены являются зародышами для роста однооболочечных нанотрубок, а наночастицы — для роста многооболочечных нанотрубок. Дается также новый механизм роста углеродных конусов: они растут с закрытым основанием за счет вставки микрокластеров  $C_2$  в их структуру.

На основе рассмотренных механизмов образования можно предложить новые методы создания углеродсодержащих нанообъектов: 1) метод получения магических фуллеренов, больших, чем  $C_{100}$ ; 2) метод получения углеродных наночастиц с металлическим ядром заданного размера; 3) метод создания кристалла из одинаковых однооболочечных нанотрубок с помощью напыления углерода на пленку из фуллеренов  $C_{60}$ . Авторы полагают, что экспериментальные исследования возможности осуществления предложенных методов могут не только способствовать дальнейшему прогрессу в технологии изготовления углеродных наноструктур, но также быть критерием адекватности механизмов образования, на которых эти методы основаны.

Авторы благодарны Л.А. Чернозатонскому и А.В. Елецкому за полезные замечания. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, программами "Фуллерены и атомные кластеры", "Поверхностные атомные структуры" и "Физика твердотельных структур". Работа А.М. Попова поддержана грантом INTAS-93-2492-ext в рамках программы Международного центра фундаментальной физики в Москве.

## Список литературы

- Kroto H W et al. *Nature* **318** 162 (1985)
- Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **161** (7) 173 (1991)
- Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **163** (2) 33 (1993)
- Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **165** 977 (1995)
- Kratschmer et al. *Nature* **347** 354 (1990)
- Бочвар Д А, Гальперин Е Г *ДАН СССР* **209** 610 (1973)
- Heath J R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **107** 7779 (1985)
- Parker D H et al. *J. Am. Chem. Soc.* **113** 7499 (1991)
- Campbell E E et al. *J. Chem. Phys.* **93** 6900 (1990)
- Brinkmalm G et al. *Chem. Phys. Lett.* **191** 345 (1992)
- Brown C E et al. *J. Polymer Science Pt. A* **26** 131 (1988)
- Creasy W R, Brenna J T *Chem. Phys.* **126** 453 (1988)
- Creasy W R, Brenna J T *J. Chem. Phys.* **92** 2269 (1990)
- Rubin Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **113** 495 (1991)
- McElvany S W et al. *Science* **259** 1594 (1993)
- So H Y, Wilkins C L *J. Phys. Chem.* **93** 1184 (1989)
- Chem Z Y et al. *Chem. Phys. Lett.*, **198** 118 (1992)
- Ebreht M et al. *Chem. Phys. Lett.* **214** 34 (1993)
- Эбрехт М и др. *Хим. физика* **14** 131 (1995)
- Howard J B et al. *Nature (London)* **352** 149 (1991)
- Gerhard P, Löffler S, Homann K H *Chem. Phys. Lett.* **137** 306 (1987)
- Ebbesen T W, Tabuchi J, Tanigaki K *Chem. Phys. Lett.* **191** 336 (1992)
- Zhang O L et al. *J. Phys. Chem.* **90** 525 (1986)
- Kroto H W, McKay K *Nature* **331** 328 (1988)
- Kroto H W *Science* **242** 1139 (1988)
- Kroto H W, Allaf A W, Balm S P *Chem. Rev.* **91** 1213 (1991)
- Curl R F, Smalley R E *Science* **242** 1017 (1988)
- Yang Y A et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 1205 (1991)
- Marujama S et al. *T. Phys. D* **19** 409 (1991)
- Baum R M *Chem. and Eng. News* **68** 30 (1990)
- Ebert L B *Science* **247** 1468 (1989)
- Curl R F, Smalley R E *Sci. Am.* **265** 55 (1991)
- Haufler R E et al. *Mat. Res. Soc. Proc.* **206** 627 (1991)
- Rohlfing E A, Cox D M, Kaldor A J *Chem. Phys.* **81** 3322 (1984)
- Smalley R E *Acc. Chem. Res.* **25** 98 (1992)
- Chang T M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **114** 7603 (1992)
- Goeves A, Sedlmayer E *Chem. Phys. Lett.* **184** 310 (1991)
- Wakabayachi T, Achiba Y *Chem. Phys. Lett.* **190** 465 (1992)
- Achiba Y et al., in *Proc. of the First Workshop on Fullerenes: Status and Perspectives* (Eds C Taliani, G Ruani, R Zamboni) (Bologna, Italy, Feb. 6–7, 1992) p. 13
- Wakabayachi et al. *Chem. Phys. Lett.* **201** 471 (1993)
- Dias J R *Chem. Phys. Lett.* **209** 439 (1993)
- Kikuchi K et al. *Nature (London)* **357** 142 (1992)
- Scheider U et al. *Chem. Phys. Lett.* **210** 165 (1993)
- Tomanek D, Schluter M A *Phys. Rev. Lett.* **67** 2331 (1991)
- Raghavachari K, Binkey J S *J. Chem. Phys.* **87** 2191 (1987)
- Andreoni W, Scharf D, Giannozzi P *Chem. Phys. Lett.* **173** 449 (1990)
- Zerbetto F *Chem. Phys.* **150** 39 (1991)
- von Helden G et al. *Science* **259** 1300 (1993)
- von Helden G et al. *J. Chem. Phys.* **95** 3835 (1991)
- von Helden G et al. *J. Phys. Chem.* **97** 8182 (1993)
- von Helden G et al. *Chem. Phys. Lett.* **204** 15 (1993)
- Yang S et al. *Chem. Phys. Lett.* **144** 431 (1988)
- Broyer M et al. *Chem. Phys. Lett.* **198** 128 (1992)
- Rohlfing E A *J. Chem. Phys.* **93** 7851 (1990)
- Jing X, Chelikowsky J R *Phys. Rev. B* **46** 5028 (1992)
- Pope C J, Harr J A, Howard J B *J. Phys. Chem.* **97** 11001 (1993)
- Taylor R et al. *Nature (London)* **366** 728 (1993)
- Heath J R, in *Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters* (Eds G S I Hammond, V J Kuck), 1–23 (Washington, DC: American Chemical Society, 1991)
- Lozovik Yu E, Popov A M *Phys. Low-Dim. Str.* **6** 33 (1994)
- Sawtarie M, Menon M, Subbaswamy K R *Phys. Rev. B* **49** 7739 (1994)
- Brabec C J et al. *Phys. Rev. B* **46** 7326 (1992)
- von Helden G, Gotts N G, Bowers M T *Nature (London)* **363** 60 (1993)
- Hunter J, Fue J, Jarrold M F *J. Phys. Chem.* **97** 3460 (1993); *J. Chem. Phys.* **99** 1785 (1993); *Science* **260** 784 (1993)
- Astakhova T Yu, Shaginyan Sh A, Vinogradov G A, in *Proc. of MRS Symposium* (Boston, USA, 1994)
- Vinogradov G A, Ashakhova T Yu, Shaginyan Sh A *Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters, Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers* (St. Petersburg, Russia, 19–24 June 1995) p. 43
- Астахова Т Ю и др. *Хим. физика* **15** (10) 39 (1996)
- Yeretzian C et al. *Nature (London)* **359** 44 (1992)
- Chai Y et al. *J. Phys. Chem.* **95** 7564 (1991)
- Jin C et al., in *Proc. of the First Workshop on Fullerenes: Status and Perspectives* (Eds C Taliani, G Ruani, R Zamboni) (Bologna, Italy, Feb. 6–7, 1992) p. 21
- Strout D L et al. *J. Phys. Chem.* **98** 8622 (1994)
- Strout D L, Scuseria G E *J. Phys. Chem.* **100** 6492 (1996)
- Creasy W P *J. Chem. Phys.* **92** 7223 (1990)
- Shaginyan Sh A et al. *Workshop Fullerenes and Atomic Clusters, Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers* (St. Petersburg, Russia, 19–24 June 1995) p. 151
- Schweigert V A et al. *Chem. Phys. Lett.* **235** 221 (1995)
- Hawkins J M *J. Am. Chem. Soc.* **113** 9394 (1991)
- Yannoni C S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **113** 3190 (1992)
- Radi P P et al. *J. Chem. Phys.* **88** 2809 (1988)
- Нерушев О А, Шухинин Г И *Письма в ЖТФ* **21** (13) 50 (1995)
- Saito S, Sawada S *Chem. Phys. Lett.* **198** 466 (1992)
- Sanders M et al. *Nature (London)* **367** 256 (1994)
- Murry R L, Scuseria G E *Science* **263** 791 (1994)

82. Astakhova T Yu, Shaginyan Sh A, Vinogradov G A *Workshop Fullerenes and Atomic Clusters, Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers* (St. Petersburg, Russia, 19–24 June 1995) p. 43
83. Terrones H *Ful. Sc. Tech.* **3** 107 (1995)
84. Chelikowsky J R *Phys. Rev. Lett.* **67** 2970 (1992)
85. Wang C Z et al. *J. Phys. Chem.* **96** 3563 (1992)
86. Chelikowsky J R *Phys. Rev. B* **45** 12062 (1992)
87. Guo T et al. *Science* **257** 1661 (1992)
88. Hahn H Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **130** 12 (1987)
89. Diererich A F et al. *Science* **252** 548 (1991)
90. O'Brien S C et al. *J. Chem. Phys.* **88** 220 (1988)
91. Lykke K R, Wurz P J. *Phys. Chem.* **96** 3191 (1992)
92. Yi J Y, Bernhole J *Phys. Rev. B* **48** 5724 (1993)
93. Kasuya K, Nishina Y *Zs. Phys. D* **12** 493 (1989)
94. JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edn, NSRDS-NBS37 (Washington: Nat. Bur. Stand., 1970)
95. Ulmer G et al. *Chem. Phys. Lett.* **182** 114 (1991)
96. Kikuchi K et al. *Chem. Phys. Lett.* **188** 177 (1992)
97. Endo M, Kroto H W *J. Phys. Chem.* **96** 6941 (1992)
98. Curl R F *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **343** 19 (1993)
99. Campbell E E et al. *Chem. Phys. Lett.* **175** 505 (1990)
100. Radi P P et al. *Chem. Phys. Lett.* **174** 223 (1990)
101. Bunchah R F et al. *J. Chem. Phys.* **96** 6866 (1992)
102. Aced G et al., in *Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials: Progress in Fullerenes Research* (Austria, 5–12 March 1994) p. 74
103. Tohji K et al. *J. Phys. Chem.* **99** 17785 (1995)
104. Bethune D S et al. *Nature* **366** 123 (1993)
105. Kroto H W *Nature* **329** 529 (1987)
106. Zhang B L, Wang C Z, Ho K M *Chem. Phys. Lett.* **193** 225 (1992)
107. Stone A J, Wales D J *Chem. Phys. Lett.* **128** 501 (1986)
108. Murry R L et al. *Nature* **366** 665 (1993)
109. Eggen B R et al. *Science* **272** 87 (1996)
110. Mintmire J W *Science* **272** 45 (1996)
111. Scott L T, Roelofs N H J. *Am. Chem. Soc.* **109** 5461 (1987)
112. Adams G B et al. *Chem. Phys.* **176** 61 (1993)
113. Афанасьев Д и др. *ЖТФ* **64** 76 (1994)
114. Saito Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **200** 643 (1993)
115. Fiber-Erdmann M et al., in *Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials: Progress in Fullerenes Research* (Austria, 5–12 March 1994) p. 62
116. Ugarte D *Chem. Phys. Lett.* **198** 596 (1992)
117. Ajayan P M, Ichihashi T, Iijima S *Chem. Phys. Lett.* **202** 384 (1993)
118. Saito Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **204** 277 91993)
119. Ugarte D *Nature* (London) **359** 707 (1992)
120. Ugarte D *Chem. Phys. Lett.* **207** 473 (1993)
121. Heer W A, Ugarte D *Chem. Phys. Lett.* **207** 480 (1993)
122. Kuznetsov V L et al. *Chem. Phys. Lett.* **222** 344 (1994)
123. Kovalevskii V V, in *Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters, Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers* (St. Petersburg, Russia 19–24 June 1995) p. 19
124. Iijima S *J. Crystal Growth* **50** 675 (1980)
125. Tarnai T *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **343** 145 (1993)
126. Yamada K, Kunishige H, Sawaoka A B *Naturwissenschaften* **78** 450–452 (1991)
127. Lozovik Yu E, Popov A M *Phys. Lett. A* **189** 127 (1994)
128. Лозовик Ю Е, Попов А М *ТБТ* **33** 539 (1995)
129. Iijima S *J. Phys. Chem.* **91** 3466 (1987)
130. Cheng A, Klein M L *J. Phys. Chem.* **95** 6750 (1991)
131. Jiang Q et al. *Chem. Phys. Lett.* **191** 197 (1992)
132. David W I F et al. *Nature* (London) **353** 147 (1991)
133. Crawford B L, Miller F A J. *Chem. Phys.* **17** 249 (1949)
134. Raghavachari K *Zs. Phys. D* **12** 61 (1989)
135. Murry R L et al. *Nature* (London) **366** 665 (1993)
136. Abrahamson J *Carbon* **12** 111 (1974)
137. Ebbesen T W, Ajayan P M *Nature* (London) **358** 220 (1992)
138. Chibante L P F et al. *J. Phys. Chem.* **97** 8694 (1993)
139. Abrahamson J *Carbon* **11** 337 (1973)
140. Koprinarov N et al. *J. Phys. Chem.* **99** 2042 (1995)
141. Yosida Y et al. *J. Appl. Phys.* **76** 4533 (1994)
142. Lu J P, Yang W *Phys. Rev. B* **46** 11421 (1992)
143. Lozovik Yu E, Popov A M *Phys. Low-Dim. Struct.* **12** 173 (1995)
144. Hui H et al. *Nature* (London) **367** 148 (1994)
145. Dravid V P et al. *Science* **259** 1601 (1993)
146. Лозовик Ю Е УФН **153** 356 (1987); Lozovik Yu E, Mandelstam V A *Phys. Lett. A* **145** 269 (1990)
147. Rothlisberger U, Andreoni W, Parinello M *Phys. Rev. Lett.* **72** 665 (1994)
148. Pan J, Ramakrishna M V *Phys. Rev. B* **50** 15431 (1994)
149. Boulanger L et al. *Chem. Phys. Lett.* **234** 227 (1995)
150. Margulis L et al. *Nature* (London) **365** 113 (1993)
151. Tenne R et al. *Nature* (London) **360** 444 (1992)
152. Maiti A, Brabec C J, Bernhole J *Phys. Rev. Lett.* **70** 3023 (1993)
153. Weiss F D et al. *J. Am. Chem. Soc.* **110** 4464 (1988)
154. Saito Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **209** 72 (1993)
155. Seraphin S et al. *Appl. Phys. Lett.* **63** 2073 (1993)
156. Saito Y et al. *J. Phys. Chem. Solids* **54** 1849 (1993)
157. Ruoff R S et al. *Science* **259** 346 (1993)
158. Tonita M, Saito Y, Hayashi T *Jap. J. Appl. Phys., Part 2* **32** L280 (1993)
159. Yosida Y *Appl. Phys. Lett.* **62** 3447 (1993)
160. Scott J H J, Majetich S A *Phys. Rev. B* **52** 12564 (1995)
161. Gschneider K A, Calderwood F W, in *Binary alloy phase diagrams* Vol. 1 (Eds T B Massalski et al.) (ASM International Materials Park, 1990) p. 895
162. Saito Y, Kawabata K, Okuda M *J. Phys. Chem.* **99** 16076 (1995)
163. Bandow S, Saito Y *Jap. J. Appl. Phys.* **32** L1677 (1993)
164. Ugarte D *Chem. Phys. Lett.* **209** 99 91993)
165. Saito Y et al. *J. Appl. Phys.* **75** 134 (1994)
166. Saito Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **212** 379 (1993)
167. Suzuki T et al. *J. Appl. Phys.* **77** 3450 (1995)
168. Seraphin S et al. *Chem. Phys. Lett.* **217** 191 (1994)
169. C H K, W A et al. *J. Phys. Chem.* **98** 6612 (1994)
170. Baker R T K et al. *J. Catalysis* **26** 51 (1972)
171. Baker R T K *Carbon* **27** 315 (1989)
172. Alstrup I *J. Catalysis* **109** 241 (1988)
173. Kock A J H M et al. *J. Catalysis* **96** 481 (1985)
174. Amelinckx S et al. *Science* **265** 635 (1994)
175. McAllister P, Wolf E E *Carbon* **30** 189 (1992)
176. Ruston W R et al. *Carbon* **7** 47 (1969)
177. Bacon R J. *Appl. Phys.* **31** 283 (1960)
178. Iijima S *Nature* **354** 56 (1991)
179. Iijima S *J. Microscopy* **119** 99 (1980)
180. Касановская З Я, Чернозатонский Л А, Федоров Е А *Письма в ЖЭТФ* **56** 26 (1992)
181. Ge M, Sattler K *Science* **260** 515 (1993)
182. Duan H M, Mckinnon J T *J. Phys. Chem.* **98** 12815 (1994)
183. Chernozatonskii L A et al. *Phys. Lett. A* **197** 40 (1995)
184. Zhang X P et al. *J. Crystal Growth* **130** 368 (1993)
185. Amelinckx S et al. *Science* **267** 1334 (1995)
186. Iijima S, Ichihashi T *Nature* **363** 603 (1993)
187. Bentune D S et al. *Nature* **363** 605 (1993)
188. Separhin S, Zhou D *Appl. Phys. Lett.* **64** 2087 (1994)
189. Ajayan P M et al. *Chem. Phys. Lett.* **215** 509 (1993)
190. Lambert J M et al. *Chem. Phys. Lett.* **226** 364 (1994)
191. Subramoney S et al. *Nature* **366** 637 (1993)
192. Saito Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **236** 419 (1995)
193. Zhou D, Separhin S, Wang S *Appl. Phys. Lett.* **65** 1593 (1994)
194. Lin X et al. *Appl. Phys. Lett.* **64** 181 (1994)
195. Guo T et al. *Chem. Phys. Lett.* **243** 49 (1995)
196. Ebbesen T W et al. *Chem. Phys. Lett.* **209** 83 (1993)
197. Iijima S, Ajayan P M, Ichihashi T *Phys. Rev. Lett.* **69** 3100 (1992)
198. Hatta N, Murata K *Chem. Phys. Lett.* **217** 398 (1994)
199. Wang X K et al. *Appl. Phys. Lett.* **66** 2430 (1995)
200. Gallghen M T et al. *Surf. Sc. Lett.* **281** L335 (1993)
201. Ebbesen T W, in *Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials: Progress in Fullerenes Research* (Tyrol, Austria, 5–12 March 1994) p. 116
202. Ge M, Sattler K *J. Phys. Chem. Solids* **54** 1871 (1993)
203. Tibbers G G *J. Crystal Growth* **66** 632 (1984)
204. Shi Z et al. *Sol. St. Com.* **97** 371 (1996)
205. Rotkin V V, Suris R A, in *Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters, Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers* (St. Petersburg, Russia, 19–24 June 1995) p. 25
206. Smalley R E *Mater. Sci. Eng. B* **19** 1 (1993)
207. Maiti A et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 2468 (1994)

208. Nordlauder P, Lou L P, Smalley R E *Phys. Rev. B* **52** 1429 (1995)  
209. Guo T et al. *J. Phys. Chem.* **99** 10694 (1995)  
210. Guervet-Plecout C et al. *Nature* (London) **372** 762 (1994)  
211. Li Z G, Fagan P J, Liang L *Chem. Phys. Lett.* **207** 148 (1993)  
212. Saito Y, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *Chem. Phys. Lett.* **195** 537 (1992)  
213. Maiti A et al. *Chem. Phys. Lett.* **236** 150 (1995)  
214. Lamb L D et al. *Science* **255** 1413 (1992)  
215. Adams G B et al. *Science* **256** 1792 (1992)  
216. Ruoff R S, Hickman A P *J. Phys. Chem.* **97** 2492 (1993)  
217. Rohlfing E A *J. Chem. Phys.* **89** 6103 (1989)  
218. Kosakovskaja Z Ya, in *Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters, Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers* (St. Petersburg, Russia, 19–24 June 1995) p. 19  
219. Молчанов С П, Попов А М, Сухоруков А В *Поверхность* **8–9** 42 (1994)  
220. Ge M, Sattler K *Chem. Phys. Lett.* **220** 192 (1994)  
221. Klein D J, Seit W A, Schmalz T G *Nature* **323** 703 (1986)  
222. Ajaayan P M, Iijima S *Nature* (London) **361** 123 (1992)  
223. Omel'yanovskii O E et al. *JETP Lett.* **62** 483 (1995)

### Formation and growth of carbon nanostructures: fullerenes, nanoparticles, nanotubes and cones

Yu.E. Lozovik, A.M. Popov

Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences  
142092 Troitsk, Moscow region, Russia  
E-mail: lozovik@isan.msk.su

Various formation models for fullerenes and other carbon nanostructures, such as nanoparticles, nanotubes, and nanocones, are reviewed. The fullerene formation models considered include graphite-fragment and cluster assembling, snail and 'fullerene path' models, and carbon cluster annealing. Selection of magic fullerenes and fullerene isomers following carbon cluster annealing and the subsequent absorption and ejection of the microcluster  $C_2$  is discussed. Nanoparticle formation mechanisms are analysed and their relation to fullerene formation mechanisms is discussed. Molecular dynamics simulation of possible nanoparticle mechanisms is considered and possible growth nuclei and growth mechanisms for single- and multishell nanotubes and for carbon cones are discussed. Based on the formation mechanisms considered, fabrication techniques for i) large magic fullerenes, ii) nanoparticles with a tens-of-atoms-strong metal nucleus, and iii) crystals of identical single-shell nanotubes are proposed and described.

PACS numbers: **61.46 + w**, **68.70. + w**, **85.42. + m**

Bibliography – 223 references

Received 5 November 1996, revised 21 March 1997