

GASEOUS CLUSTERS
AND FULLERENE

L. N. SIDOROV

The following topics are included: carbon vapor composition, clusters and their formation in the supersaturated carbon vapor, synthesis of fullerenes and endohedral compounds.

Рассмотрены процесс кластеризации в пересыщенном углеродном паре, а также методы синтеза фуллеренов и их эндоэдральных соединений.

ГАЗОВЫЕ КЛАСТЕРЫ
И ФУЛЛЕРЕНЫ

Л. Н. СИДОРОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Открытие фуллеренов связано с исследованием процессов сублимации и конденсации углерода. В начале 50-х годов перед экспериментаторами была поставлена задача измерения давления насыщенного пара углерода. В начале 80-х годов задача состояла в идентификации кластеров, образующихся в процессе конденсации пересыщенного пара углерода. По существу обе задачи были похожи, так как проблема сводилась к идентификации ассоциатов, присутствующих в парах углерода. Единственным методом, который позволяет решить данную задачу, является масс-спектральный, прекрасно зарекомендовавший себя в химии как универсальный метод определения молекулярного веса. Задача определения молекулярного состава пара углерода была решена с помощью эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией продуктов испарения [1]. Состав насыщенного пара углерода оказался сложным. В нем были обнаружены молекулы общей формулы C_n , где n принимает значения от 1 до 10. Богаче других в насыщенном паре были представлены тримеры — C_3 . К 1964 году экспериментаторы, используя возможности лазерной техники, осуществили лазерный нагрев образца углерода. Пучок фотонов направляли прямо на поверхность образца углерода. Были обнаружены молекулы с содержанием атомов углерода до 14. На этом первый этап исследования паров углерода был завершен, и затишье продолжалось до 1984 года. В эти годы одновременно шло быстрое развитие нового научного направления, связанного с изучением кластеров, образующихся при адиабатическом расширении газов.

КЛАСТЕРЫ И ОТКРЫТИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

При адиабатическом расширении газ может совершать работу против внешних сил, например перемещать некоторый объект с массой m . При этом работа полностью совершается за счет запаса внутренней энергии газа. В газодинамике вместо внутренней энергии U часто оперируют функцией $H = U + pV$, которая получила название “энтальпия” (теплосодержание). Для одного моля идеального одноатомного газа $U = U_0 + 3/2RT$, а $H = U + pV = U_0 + 5/2RT$, где R — газовая постоянная, U_0 — внутренняя энергия при $T = 0$ К и $pV = RT$ (идеальный газ). Абсолютная величина U_0 неизвестна, она зависит от выбора начала отсчета на энергетической шкале и

включает в себя энергию взаимодействия ядер и электронов в атоме или молекуле. Каждое вещество имеет свое значение U_0 . В экспериментальной термодинамике определяются лишь разности этих величин, то есть ΔU_0 , ΔH_0 , $H_T - H_0$, но не абсолютные величины U и H . Тепловая энергия $3/2RT$ есть усредненная кинетическая энергия 1 моля газа. Если газ совершил работу A в условиях тепловой (адиабатической) изоляции, то его внутренняя энергия уменьшилась на ту же самую величину и произошло охлаждение газа. При достаточно сильном охлаждении начинается процесс конденсации. На первом этапе происходит ассоциация молекул, имеющих в насыщенном паре. Образующиеся при этом ассоциаты непрерывно увеличиваются в размерах вплоть до появления зародышей кристалла. Эти ассоциаты являются промежуточным образованием в процессе конденсации и неспособны к самостоятельному существованию при наличии контакта между ними. Иными словами, они термодинамически неустойчивы и исчезают по мере достижения равновесия в системе. Их нет ни в паре, ни в кристалле. При достижении равновесия в зависимости от температуры и давления они либо вырастут и преобразуются в кристалл, либо диссоциируют на атомы и молекулы, присутствующие в насыщенном паре. Такие ассоциаты в литературе получили название “кластеры”. При этом часто пишут о кластерах как о пятом состоянии материи (кристалл, жидкость, газ, плазма и кластеры). Может быть, последнее и является преувеличением, но исследование кластеров — это одно из наиболее перспективных направлений современной науки, с ним связано и открытие фуллеренов. Существуют и другие определения понятия “кластер”. В данной статье будет рассказано только о кластерах, образующихся при адиабатическом расширении газов. Из изложенного ясно, что провести исследования кластеров можно решив две принципиальные задачи: во-первых, их нужно получить и, во-вторых, сохранить в течение некоторого промежутка времени, достаточного для их идентификации и исследования.

В современной экспериментальной технике для получения кластеров используется адиабатический процесс, но он несколько отличен от рассмотренного выше примера. В таком адиабатическом процессе газ совершает работу по созданию направленного движения самого себя. Охлаждение газа происходит за счет преобразования его тепловой энергии (энтальпии) в кинетическую энергию поступательного движения газа как целого, в виде газодинамической струи. В жизни приходится наблюдать, как струя газа или пара вырывается из баллона, где газ находится под давлением выше атмосферного. При этом кинетическая энергия поступательного движения струи газа ощущается весьма наглядно. Если струя из баллона вырывается в вакуум и не встречает сопротивления воздуха, то она оказывается хорошо оформленной, то есть с четкими границами (нет

рассеивания на молекулы воздуха) и достаточно точными характеристиками. В ходе эксперимента по получению кластеров давление в баллоне с газом поддерживается постоянным в пределах от 1 до 10 атм. Расширение газа в вакуум осуществляется через отверстие, называемое соплом. Профиль сопла обычно подбирают таким образом, чтобы способствовать выдавливанию газа из сопла и формированию узкой газодинамической струи (потока). Все газовые струи, с которыми мы сталкиваемся в жизни, являются газодинамическими, так как в них длина свободного пробега λ молекул воды, азота, кислорода много меньше диаметра d самой струи ($\lambda \ll d$).

В экспериментальной физике и химии часто работают с молекулярными пучками. Иногда употребляют термин “молекулярный поток”, но не принято говорить о молекулярной струе. В случае молекулярного потока соблюдается условие $\lambda \gg d$, молекулы в потоке не претерпевают столкновений друг с другом и находятся в свободном полете. Основными характеристиками газодинамической струи являются плотность, температура и скорость движения “частицы” струи. При рассмотрении процесса течения газа обычно выбирают одну частицу этого газа (то есть часть, содержащую определенное количество молекул и имеющую соответственно определенную массу m) и следят за ее движением. Эта частица должна содержать очень большое число молекул, но быть достаточно малой по сравнению с “размерами” всего газа. Скорость движения частицы по своей траектории (вдоль линии тока) для стационарного потока, в котором нет теплового взаимодействия между частицами (адиабатичность потока), подчиняется уравнению Бернулли, которое гласит, что величина $mv^2/2 + H$ постоянна вдоль линии тока, то есть $mv^2/2 + H = \text{const}$. В этом выражении m , v и H — масса, скорость и энтальпия частицы. Если на линии тока есть точка, в которой скорость частицы газа равна нулю (в нашем случае это место перед входом газа в сопло, где поддерживается постоянное давление), то уравнение Бернулли можно записать в виде $H + mv^2/2 = H_0$, где H_0 — значение энтальпии частицы в точке с $v = 0$. Из уравнения видно, что скорость v больше в тех местах, где энтальпия H меньше. Наименьшее возможное значение энтальпии имеет при $T = 0$. Это наименьшее значение энтальпии выбирается за начало отсчета энергии, то есть принимается, что $H = 0$. Тогда можно заключить, что $v_{\text{max}} = (2H_0/m)^{1/2}$. Эта скорость может достигаться при стационарном вытекании газа в вакуум. Для идеального одноатомного газа с постоянной теплоемкостью выражение для максимальной скорости имеет вид

$$v_{\text{max}} = c_0(2/(\gamma - 1))^{1/2}, \quad (1)$$

где c_0 — скорость звука в покоящемся газе, $\gamma = C_p/C_v$, C_p и C_v — теплоемкость при постоянном давлении (объеме). Для идеального одноатомного газа $C_p = 5/2R$; $C_v = 3/2R$ и $\gamma = 5/3$. Из уравнения (1)

следует, что v_{\max} превышает скорость звука, и такие струи получили название сверхзвуковых. Так как уменьшение энтальпии сопровождается уменьшением температуры, то можно получить связь локальной температуры газа (то есть температуры частицы газа) с его скоростью в данной точке (со скоростью этой частицы):

$$T_0/T = 1 + M^2(\gamma - 1)/2, \quad (2)$$

где M – локальное число Маха ($M = v/c$) и c – скорость звука внутри частицы. Плотность, температура и скорость частицы струи, так же как и число Маха M , зависят от расстояния до сопла. Само расстояние до сопла обычно измеряется величиной, кратной диаметру сопла, и тогда удобно сравнивать струи, истекающие из разных сопел. С увеличением расстояния от сопла частица приобретает все большую скорость поступательного движения, при этом ее энтальпия и температура, а также плотность уменьшаются. Обычно для характеристики сверхзвуковой струи применяют число Маха. Последнее есть отношение скорости поступательного движения частицы струи к скорости звука в самой частице. Не следует забывать, что, чем выше скорость частицы, тем большая часть ее энтальпии израсходована и тем ниже ее температура. Скорость распространения звука в объеме самой частицы падает с понижением ее температуры, и поэтому число Маха нарастает как за счет роста скорости частицы (числитель), так и за счет падения скорости звука (знаменатель), и в результате числа Маха порядка 10 оказываются достижимыми (см. примерное распределение чисел Маха вдоль линии тока на рис. 1). Для того чтобы образно себе представить, что такое температура частицы струи, можно мысленно поместить термометр в эту часть струи и принять, что он движется со скоростью этой частицы. Тогда его показания дадут температуру в данном месте струи, которая является характеристикой теплового движения молекул в данном выделенном объеме. Если это, например, 10 К, то, следовательно, удалось перекачать почти всю энтальпию теплового движения данной частицы газа, которая при нормальной температуре $T = 298$ К равна $5/2R \cdot 298$ для 1 моля, в кинетическую энергию поступательного движения частицы. При этом оставшаяся часть энтальпии, приходящаяся на 1 моль газа, находящегося в газодинамической струе, составляет $5/2R \cdot 10$ и величина энтальпии, преобразованная в кинетическую энергию поступательного движения частицы, равна $5/2R \cdot 298 - 5/2R \cdot 10$.

Описанные процессы, а именно: нарастание скорости поступательного движения и падение температуры частицы газа, прекращаются на некотором критическом $r_{\text{кр}}$ расстоянии от сопла, когда плотность становится меньше чем $10^{14} - 10^{12}$ частиц/см³ и происходит смена режима течения от газодинамического к молекулярному. В молекулярном потоке молекулы летят свободно, не подталкивая

друг друга, и нет условий для какого-либо перераспределения энергии. Далее молекулярный поток подвергается масс-спектральному анализу и устанавливаются массы частиц, присутствующих в потоке. Естественно, что полученные таким путем данные характеризуют то состояние, в котором находился газ в момент смены режима течения, то есть на границе между газодинамическим и молекулярным потоками или при плотности порядка $10^{14} - 10^{12}$ частиц/см³. Обычно это происходит на расстоянии в несколько диаметров сопла. В дальнейшем будем употреблять термин “на выходе” и посмотрим, каковы характеристики потока на выходе газодинамической струи. Плотность фактически зафиксирована, но температура и скорость зависят от давления в баллоне с напускаемым газом. Чем выше давление, тем больше $r_{\text{кр}}$, выше число Маха и ниже температура частицы на выходе. Реальным и относительно легко достижимым оказалось охлаждение газа, находящегося при комнатной температуре, до температур порядка 10 К. Меняя давление в баллоне с газом, можно регулировать температуру на выходе при заданной плотности и тем самым менять степень кластеризации или размеры кластеров. Сам процесс кластеризации останавливается за счет естественного расширения струи и соответствующего падения плотности. Смена режима течения от газодинамического к молекулярному ведет к прекращению столкновений между отдельными частицами. Кластеры теряют возможность для дальнейшего роста в связи с отсутствием столкновений с другими частицами и становятся объектом, доступным для исследования.

Имеются обширные исследования процессов кластеризации в обычных, хорошо известных газах, таких, как N_2 , O_2 , CO_2 , Ar, Ne, He. Подробно исследованы кластеры воды, водных и других растворов. Эти исследования позволили описать процессы образования гидратных и сольватных оболочек ионов в газовой фазе. При переходе к труднолетучим соединениям схема эксперимента претерпела некоторые изменения. Начнем с установок, на которых были обнаружены кластеры, получившие название “фуллерены”. Принципиальная схема дана на рис. 1 и включает резервуар с напускаемым газом He, Ar, N_2 при давлении 5–10 атм и пульсирующий вентиль, который позволяет открывать и закрывать баллон в импульсном режиме. Длительность импульса, то есть положение “открыто”, как правило, составляет около 500 мкс. Далее газ адиабатически расширяется, охлаждается, его плотность падает, и на расстоянии в несколько диаметров сопла от центра самого сопла (отверстие в вентиле) помещается скиммер (см. рис. 1). За скиммером формируется молекулярный пучок, который и поступает в масс-анализатор и далее на детектор. В случае термостойких соединений, таких, как металлы, окислы и углерод, используется лазерный нагрев мишени, находящейся на “берегу” газодинамического потока

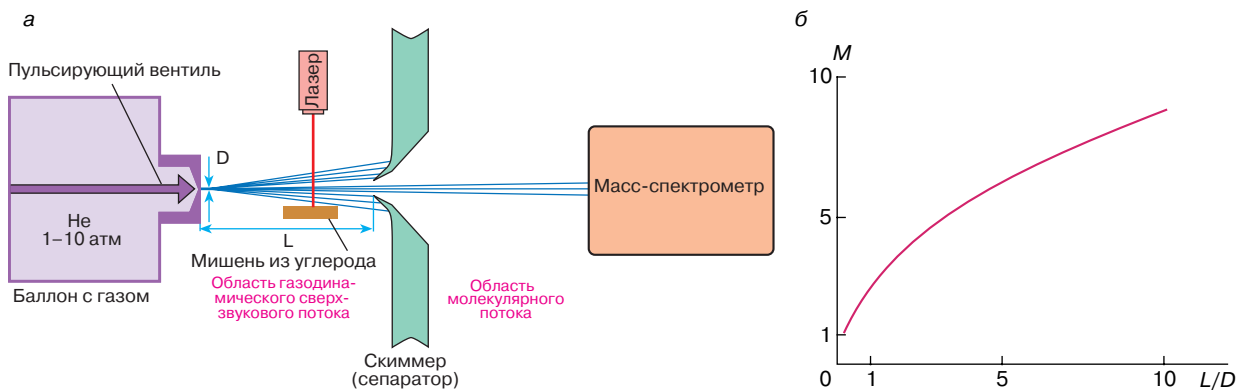


Рис. 1. Схема установки для получения и исследования кластеров труднолетучих соединений (а). Примерное распределение чисел Маха в области газодинамического сверхзвукового потока (б)

напускаемого газа. Нагрев также осуществляется в импульсном режиме. Длительность лазерного импульса нагрева составляет примерно 10 нс ($1 \text{ нс} = 10^{-9} \text{ с}$), и он может быть подан в любом месте (по времени) более длительного “напускного импульса” (500 мкс, $1 \text{ мкс} = 10^{-6} \text{ с}$). При импульсном нагреве с энергией импульса от 10 до 30 мДж в первый момент сгусток вещества, покидающий поверхность, представляет собой высокотемпературную плазму с высокой плотностью частиц порядка 10^{20} – 10^{21} в 1 см^3 .

При испарении в вакуум плазма адиабатически расширяется, плотность ее быстро падает. В молекулярном пучке, образовавшемся после лазерного нагрева углерода, присутствуют кластеры с числом атомов углерода от 1 до 24. При этом встречаются кластеры как с четным, так и нечетным числом атомов углерода, с некоторым преобладанием нечетных (левая часть масс-спектра на рис. 2). Такой спектр наблюдался и ранее. В работах [2, 3] углеродная плазма была направлена в газодинамический поток гелия. При этом процесс расширения плазмы замедлился. Для малых кластеров появилась возможность объединяться, в результате был получен удивительный масс-спектр, открывший эру фуллеренов [2]. В зафиксированном масс-спектре появились линии, указывающие на образование кластеров с числом атомов углерода от 40 до 100 (правая часть масс спектра на рис. 2). Удивительная особенность этой части спектра заключается в том, что в ней присутствуют только кластеры с четным числом атомов углерода. Понимание того, что представляют собой четные кластеры, пришло достаточно быстро и связано в первую очередь с работами, проводимыми в частном университете им. Райса (США). В спектре, полученном авторами [2], заметно выделялись некоторые пики, которым дали интригующее название “магические числа”. Среди них были кластеры с содержанием атомов углерода 60 и 70. Авторы работы [3], увеличив время пребывания кластеров в зоне соударений, добились того, что

спектр (рис. 2) преобразовался в единственный пик C_{60} с небольшим пиком C_{70} . Они назвали этот этап процесса кластеризации “отжигом”. Следовательно, в процессе отжига полный набор четных кластеров от C_{40} до C_{100} преобразовался в C_{60} с небольшим содержанием C_{70} . Авторы объяснили это уникальной стабильностью C_{60} и предложили структуру, которая хорошо известна каждому любителю футбола. Большинство футбольных мячей высокого качества скроены из 12 пентагонов и 20 гексагонов, что ясно видно на рис. 3. Правда, рис. 3 содержит более полную информацию, так как на нем указаны двойные связи. Теоретически возможны 12 500 вариантов расположения двойных и одинарных связей, но на рис. 3 приведена наиболее стабильная структура, в которой отсутствуют двойные связи в пентагонах. Этот изомер C_{60} (truncated icosahedron) – усеченный

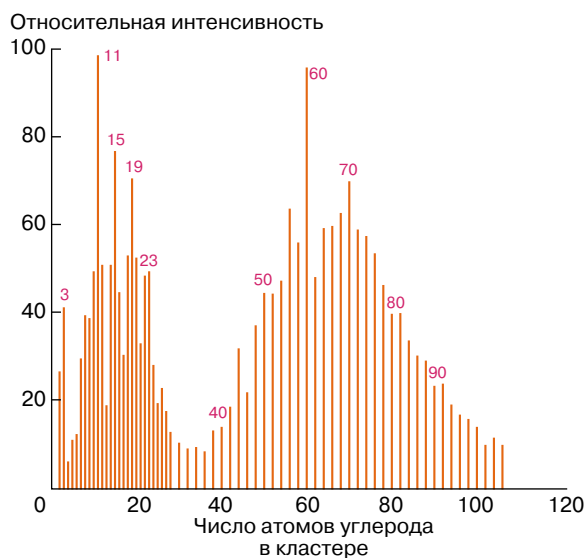


Рис. 2. Масс-спектр углеродных кластеров по данным работы [2]

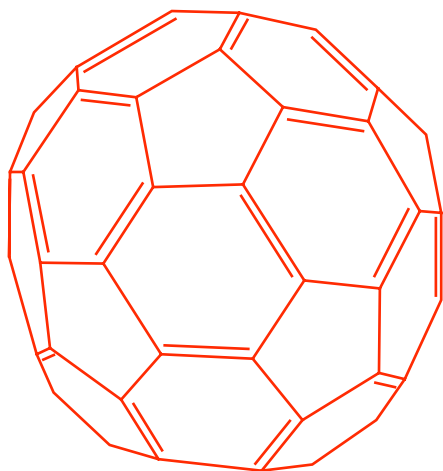


Рис. 3. Структура бакминстерфуллерепа

икосаэдр получил название “бакминстерфуллерен” в честь архитектора R. Buckminster Fuller, создавшего первые геодезические купола, сконструированные из пентагонов и гексагонов. Вскоре была предложена структура для C_{70} , напоминающая мяч для игры в регби или дыню. Стало ясно, что четные кластеры с $n \geq 30$ представляют собой сферически замкнутые структуры, и появилось обобщающее название “фуллерены”. Под фуллеренами понимают пространственную сферически замкнутую структуру с sp^2 -гибридизацией атомов углерода, где каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами. Валентность 4 реализуется за счет π -связей, между каждым атомом углерода и одним из его соседей. Естественно, предполагается, что π -связи могут быть делокализованы, как в ароматических соединениях. Такие структуры легко построить при $n > 22$ для любых четных кластеров. В них должно содержаться 12 пентагонов и $(n - 20)/2$ гексагонов. Ясна и структура других кластеров углерода. В ее определенное существенный вклад внесла ионная хроматография. Поскольку скорость дрейфа ионов в инертном газе-носителе под действием слабого электрического поля зависит от его структуры, оказалось возможным различать кластеры-изомеры, имеющие одну и ту же массу, но разные структуры: линейные, планарные циклические и бициклические, трехмерные и сферические. К настоящему времени установлено, что кластеры с количеством атомов углерода n менее 7 линейные, при n от 7 до 10 сосуществуют линейные и планарные моноциклические, при n от 11 до 20 – только моноциклы, при n от 21 до 28 – планарные моно- и бициклы. Первые фуллерены появляются при $n = 30$ и доминируют начиная с $n = 50$.

С точки зрения стабильности фуллерены могут быть разбиты на два типа. Грань между ними позволяет провести правило изолированных пентагонов (Isolated Pentagon Rule, IPR). Это правило гласит,

что наиболее стабильными являются те фуллерены, в которых пентагоны не касаются друг друга, то есть каждый пентагон окружен пятью гексагонами и имеет общие ребра только с гексагонами. Бакминстерфуллерен является первым представителем фуллеренов, удовлетворяющим правилу изолированных пентагонов, C_{70} – вторым представителем. В фуллеренах с $n > 70$ всегда есть изомер, подчиняющийся IPR-правилу, и число таких изомеров быстро возрастает. Найдено 5 для C_{78} , 24 для C_{84} и 40 для C_{90} . Все остальные фуллерены с n от 22 до 68 имеют в своей структуре прилегающие друг к другу пентагоны и менее стабильны.

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ

С 1984 по 1990 год исследование углеродных кластеров было привилегией небольшой группы ученых, в руках которых находились экспериментальные установки, позволяющие получать эти кластеры в сверхзвуковых потоках и проводить последующий масс-спектральный анализ. Появилось и большое число теоретических работ. Переворот произошел поздней осенью 1990 года, когда была опубликована знаменитая работа по синтезу макроличеств бакминстерфуллерепа [4]. Установка достаточно проста. Два графитовых электрода касались друг друга. При этом площадь их соприкосновения была мала относительно их собственного сечения и в месте касания возникало наибольшее сопротивление электрическому току силой около 40 А. Разогрев углерода в месте контакта был столь сильным, что происходило интенсивное испарение углерода. Электроды находились в вакуумированном стеклянном реакторе, куда после откачки нагущался гелий до давления в 150 торр. Испаряющийся графит охлаждался, диффундировал в гелий и оседал на холодных стенках реактора. Сейчас чаще используют электрическую дугу, то есть электроды разводят на небольшое расстояние и между ними возникает электрический разряд. При этом потребляемый ток примерно вдвое выше. Все остальное аналогично. Сажа, осевшая на стенках реактора, собирается и обрабатывается бензолом (толуолом) в аппарате Сокслета, при этом экстрагируются все вещества, растворимые в бензоле (известное правило – подобное растворяется в подобном). Предполагаемая ароматичность фуллерепа требовала ароматического растворителя. Бензольный экстракт фуллереносодержащей сажи имел темную бордовокрасную окраску. После удаления (отгонки) растворителя выделялся продукт, который обычно называют экстрактом. Состав экстракта, как правило, C_{60} – 85%, C_{70} – 14% и 1% тяжелых фуллеренов. К настоящему времени удалось выделить в чистом виде кроме C_{60} , C_{70} , C_{76} два изомера C_{84} , три изомера C_{78} , а также следы C_{82} , C_{94} , C_{74} . Разделение фуллеренов проводят на хроматографических колонках. В качестве сорбентов используют окись алюминия или графит. После экстракции бензолом (толуолом)

в саже остаются фуллерены с содержанием атомов углерода от 100 до 250, которые нерастворимы в бензоле. Эти фуллерены извлекаются с помощью 1,2,4-трихлорбензола, но их разделение и выделение в чистом виде остаются задачей будущего.

ЭНДОЭДРАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Диаметр бакминстерфуллерена около 7 Å. Диаметр внутренней свободной сферы около 5 Å. Его сродство к электрону 2,6 эВ, и если поместить внутрь атом металла, то электрон перейдет на углеродную сферу, внутри же будет находиться положительно заряженный ион. Атомные и ионные радиусы металлов лежат в интервале 1–3 Å. Следовательно, в углеродной сфере имеется достаточно места для размещения ионов металла. Это стало ясно практически одновременно с пониманием структуры бакминстерфуллерена. Перспектива получения эндоэдральных соединений, то есть соединений, содержащих что-то внутри сферы, оказалась исключительно заманчивой. Идея детской погремушки стала воплощаться на молекулярном уровне. Группа Смолли (университет им. Райса) обработала графит трихлоридом лантана, и вновь были проведены описанные выше опыты по кластеризации, но на этот раз с графитом, пропитанным трихлоридом лантана. В спектре был обнаружен ион $C_{60}La^+$. Возник спор между двумя научно-исследовательскими группами о месте расположения атома лантана внутри (эндоэдральное) или снаружи (экзоэдральное) углеродной сферы. К окончательному выводу пришли экспериментальным путем. Прежде всего было установлено, что металлосодержащие фуллерены MC_x образуются для металлов, где $M = La, Ni, K, Rb, Cs, Y, U$, при $x \geq 60$, в тех случаях, когда графит допирован этими металлами. Кроме того, было установлено, что кластеры MC_x^+ не реагируют с O_2 , NH_3 , N_2O и H_2O . В то же время путем ион-молекулярной реакции в газовой фазе был получен ион YC_{60}^+ с атомом иттрия на внешней сфере, то есть экзо- YC_{60} . Этот ион легко вступал в реакции с кислородом, характерные для металлов. Были изучены реакции N_2O с эндоэдральным $Y@C_{60}^+$ и экзоэдральными соединениями иттрия. Значок @ в настоящее время является общепринятым для обозначения эндоэдральных соединений. Полученные результаты показали, что реакция идет с экзо- YC_{60}^+ и не идет с $Y@C_{60}^+$.

Существование эндоэдральных соединений уже общепризнанный факт. Кроме того, появились первые сообщения о получении этих соединений в макроколичествах. Однако определение физических характеристик и химических свойств этих соединений остается задачей хотя и ближайшего, но будущего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

До последнего времени были известны две природные модификации углерода: алмаз и графит. Алмаз — это наиболее твердое соединение с атомной решеткой, в которой каждый атом углерода связан σ -связью с четырьмя соседними (sp^3 -гибридизация). Графит, напротив, исключительно мягкое соединение, которое даже употребляется в качестве смазочного материала. В плоских шестичленных циклах решетки графита (sp^2 -гибридизация) каждый атом углерода имеет трех соседей. Плоскости связаны между собой слабыми π -связями, что позволяет им сравнительно легко смещаться друг относительно друга. Кроме того, между плоскостями могут внедряться посторонние атомы и соединения, в результате чего образуются вещества, получившие название “интеркалированные соединения”. Как графит, так и алмаз принадлежат к классу наиболее термостойких соединений. Температура, при которой давление насыщенного пара достигает одной атмосферы, около 3000 К. В этих условиях углерод переходит в пар в виде молекул C_n , где n принимает значения от 1 до 10.

Кристаллическая фаза бакминстерфуллерена — это новая аллотропная форма углерода, имеющая гранцентрированную кубическую решетку, в узлах которой находятся молекулы C_{60} . Этот тип решетки можно классифицировать как молекулярную. Для нее характерны низкие температуры возгонки. Действительно, разница в температурах, отвечающих давлению 1 атм для графита и алмаза, с одной стороны, и бакминстерфуллерена — с другой, около 2000 К. Последний легко возгоняется уже при 800°C. При этом в пар переходят именно молекулы C_{60} , которые прекрасно “живут” в газовой фазе вплоть до температур 1500 К. Прямыми опытами установлено, что если разогнать ион бакминстерфуллерена до скорости 20 000 км/ч и ударить о поверхность кремния или графита, то он отражается от нее как резиновый мячик. Это сравнение хотя и образно, но по существу неверно, так как любой мяч при такой скорости столкновения превратится в лепешку. Однако этот ион настолько прочен, что выдерживает столь мощное воздействие. При этом не следует забывать, что термодинамически стабильной фазой углерода при комнатной температуре является графит. Кристаллическая фаза бакминстерфуллерена, хотя и устойчива кинетически, с точки зрения термодинамики является метастабильной, способной самопроизвольно переходить в графит, что иногда и происходит. Так, при нагревании грязного кристаллического бакминстерфуллерена, содержащего остатки растворителя, часть его сублимируется, а другая превращается в сажу.

Часто спрашивают о практическом применении фуллеренов. К настоящему времени нет какой-то определенной области их применения в промышленности или технике. В основном речь идет о воз-

можных областях их применения в будущем. Так, например, в работе [5] тема применения фуллеренов занимает 40 страниц. Проще оценить значимость данного открытия, если вспомнить об ароматических соединениях. Без них трудно представить современную химию. Фуллерены открыли эру сферической ароматической химии, где возможность создания новых органических соединений на базе сферических фрагментов типа C_{60} увеличилась многократно. На подходе и эндоэдральные соединения, где следует ожидать проявление новых необычных свойств. Совокупность всех этих факторов, достаточно очевидных для подавляющего большинства химиков, и привела к столь бурному, лавинообразному развитию данного направления в химии.

Физика фуллеренов развивается столь же стремительно. Здесь основные усилия направлены на развитие нанотехнологии. Под этим термином обычно понимают процесс создания новых материалов, в котором производится молекулярная сборка (“нано” – 10^{-9} м или 10^{-7} см, а размеры молекул принято выражать в ангстремах – 10^{-8} см). Следовательно, нанотехнология – это технология на молекулярном уровне. Различные углеродные волокна (нити) давно и успешно используются в промышленности. Однако совсем недавно был открыт совершенно новый тип микроскопических углеродных волокон, который в отличие от ранее известных полый внутри. В аппарате для синтеза фуллеренов на катоде выросли углеродные трубки (цилиндры) диаметром 30–100 Å, стенки которых состояли из нескольких слоев углерода от 2–5 до 50 и более. Оказалось также, что образующиеся цилиндры имеют на конце крышку (купол), построенную в соответствии с общими принципами построения фуллеренов. Все это оказалось исключительно перспективно в плане возможного практического применения. Подробнее ознакомиться с физикой и химией фуллеренов можно в обзорах [6–10]. Имеются библиография по фуллеренам, созданная Фондом интеллектуального сотрудничества в Санкт-Петербурге [11], и библиография, распространяемая бесплатно по электронной почте. Ее можно получить посылв запрос по адресу: Bucky@sol1.lsrn.upenn.edu В тексте запроса должно содержаться слово INTRO или BIBLIO. Соответственно вам будут высланы пояснения к системе информации или библиография. Кроме того, желающие могут ознакомиться с материалами по фуллеренам, опубликованными в “Соросовском Образовательном Журнале” [12–14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
2. Rohlffing E.A., Cox D.M., Kaldor A. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. P. 3322.
3. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162.
4. Kraitschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Ibid. 1990. Vol. 347. P. 354.
5. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Boston etc: Acad. Press San Diego, 1996.
6. Вольпин М.Е. // Вестн. РАН. 1992. № 10. С. 25.
7. Соколов В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 1. С. 10.
8. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62, № 5. С. 455.
9. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1993. Т. 165. С. 978.
10. Buckminsterfullerenes / Ed. W. Ed. Billups, A. Marco. N.Y.: Ciufolini Publ. VCH Publ. Inc., 1993.
11. Fullerenes and other Carbon Clusters: Bibliogr. Index. Second issue St. Petersburg, 1995. Russian Research Program “Fullerenes and Atomic Clusters” Foundation for Intellectual Collaboration Library of the Russian Academy of Science Ioffe Physico-Technical Institute.
12. Золотухин И.В. Фуллерит – новая форма углерода // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 2, С. 51–56.
13. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов // Там же. 1997. № 1. С. 92–99.
14. Сидоров Л.Н., Болтали О.В. От масс-анализа многоатомных кластеров углерода к синтезу фуллеренпроизводных // Там же. № 11. С. 35–39.

* * *

Лев Николаевич Сидоров, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, зав. лабораторией термохимии. Область научных интересов: фуллерены и их производные, масс-спектрометрия, ион-молекулярные равновесия и молекулы с большим сродством к электрону. Автор одной монографии и 270 статей.