

# ФУЛЛЕРЕНЫ – МОЛЕКУЛЫ ЧИСТОГО УГЛЕРОДА

Кандидат физико-математических наук  
Е. А. КАЦ

**В** течение долгого времени человечество было знакомо лишь с двумя кристаллическими модификациями углерода – графитом и алмазом. Молекулы фуллеренов – это еще одна модификация чистого углерода. Увлекательная история их открытия является прологом создания новых материалов и технологий, которые в третьем тысячелетии найдут применение в нанoeлектронике, солнечной энергетике и других отраслях техники. Это открытие являет собой яркий пример взаимопроникновения различных наук: химии, физики, астрономии, топологии.

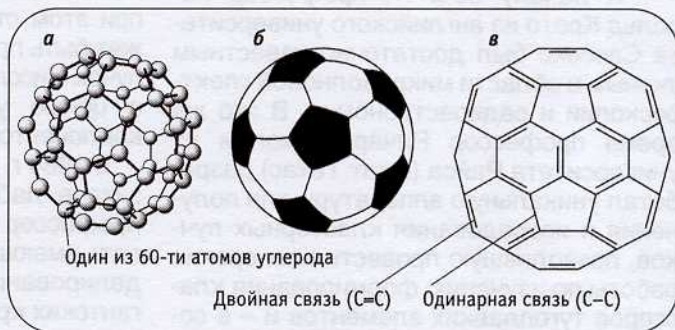
Задолго до экспериментального открытия фуллеренов несколько ученых из разных стран предвидели возможность существования молекул, состоящих только из атомов углерода, помещенных в вершины выпуклого многогранника, в частности, усеченного икосаэдра (рис. 1, а). Так, в 1966 г. американец Дэвид Джонс предположил, что внедрение в графитовый слой, состоящий из правильных шестиугольников, дефектов в виде пятиугольников может превратить этот плоский слой в полую замкнутую оболочку – гигантскую каркасную молекулу

углерода. В 1970 г. японский химик-органик Эйджи Осава опубликовал короткую статью (фактически, заметку) о возможности существования молекулы из 60 атомов углерода,  $C_{60}$ , в виде усеченного икосаэдра. Более того, он предположил, что углерод в такой структуре будет обладать свойством ароматичности, а следовательно молекула окажется стабильной. На следующий год в совместной монографии Э. Осава и З. Йошиды возможные ароматические свойства этой молекулы обсуждались уже более подробно. А еще через два года компьютерный расчет электронной структуры такой молекулы, выполненный в СССР Дмитрием Анатольевичем Бочваром, Еленой Григорьевной Галперн и Иваном Вячеславовичем Станкевичем, количественно обосновал стабильность молекулы  $C_{60}$ .

Как бы то ни было, к 1985 г. ни одно из вышеупомянутых теоретических предсказаний не было оценено по достоинству научным сообществом. Они попросту оставались незамеченными. Еще более удивительно, что уже в 1984 г. были опубликованы экспериментальные результаты группы Эндрю Колдора из компании Эк-

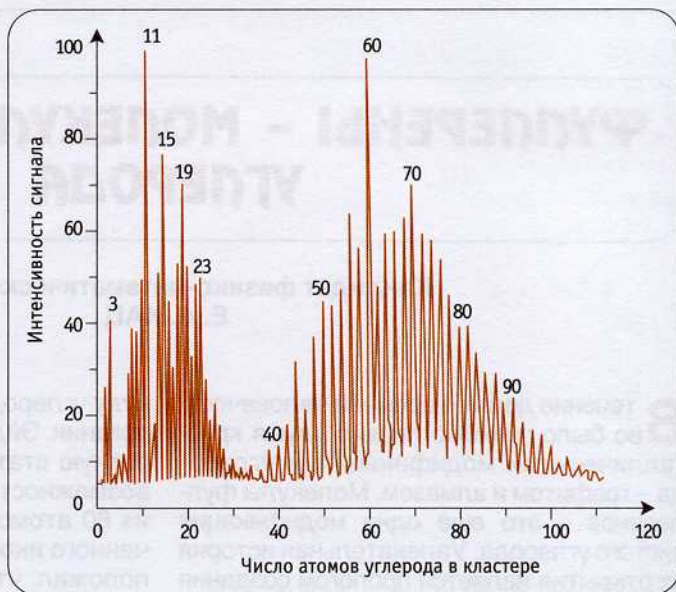
Рис. 1.

Усеченные икосаэдры;  
а) – молекула фуллерена;  
б) – футбольный мяч;  
в) – химические связи в молекуле фуллерена.





**Рис. 2.**  
**Масс-спектр кластеров**  
**углерода в сверхзвуковом**  
**пучке, образующемся при**  
**лазерном испарении**  
**углеродной мишени в**  
**атмосфере гелия (график**  
**заимствован из статьи**  
**E.A. Rohlfing, D.M. Cox,**  
**A. Kaldor, опубликованный**  
**в J. Chem. Phys., 81, 3322,**  
**1984).**



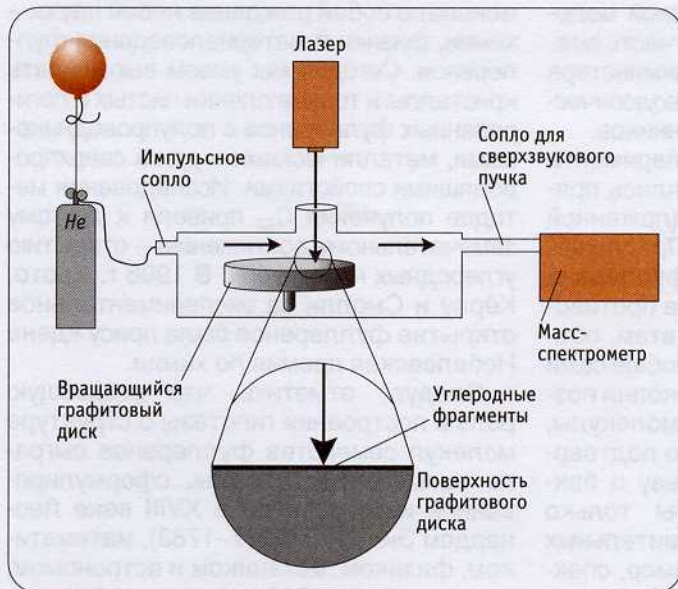
сон, свидетельствующие о преобладании молекулы  $C_{60}$  в спектре углеродных кластеров (рис. 2). Более того, распределение кластеров с четным числом атомов от без малого 40 до 150 было обусловлено фуллеренами. Но тогда этого просто никто не понял. А ведь эти результаты были известны практически каждому участнику будущих экспериментальных открытий фуллеренов. Такое не раз бывало в истории человеческой мысли вообще и науки в частности. Печальна участь идей, опережающих свое время. Общество, в данном случае научное сообщество, должно созреть для оценки таких идей. С другой стороны, надо, чтобы появилась и общественная потребность в той или иной идее, гипотезе, теории. Но “время – честный человек”, как говорят итальянцы. Здесь “зародышем”, который обусловил бурную, практически взрывную “кристаллизацию” общественного интереса к молекулам типа  $C_{60}$  стало экспериментальное открытие этой молекулы в горячей углеродной плазме.

...К началу 80-х гг. профессор Гарольд Крото из английского университета Сассекс был достаточно известным ученым в области микроволновой спектроскопии и радиоастрономии. В это же время профессор Ричард Смолли из университета Райса (штат Техас) разработал уникальную аппаратуру для получения и исследования кластерных пучков, позволившую провести пионерские работы по изучению формирования кластеров тугоплавких элементов и – в со-

трудничестве с группой профессора Роберта Кёрла из того же университета – кластеров полупроводников. Сердце этой экспериментальной аппаратуры – источник сверхзвукового кластерного пучка с лазерным испарением (рис. 3). Импульсный поток гелия подается в камеру. В некоторый момент времени включается импульс испаряющего лазера, луч которого фокусируется на поверхности мишени (в углеродных экспериментах в качестве мишени использовался медленно вращающийся графитовый диск). Лазерное облучение вызывает испарение материала мишени и образование атомов, которые увлекаются импульсным потоком гелия, приводя к образованию и последующему охлаждению кластеров. После кластеризации происходит сверхзвуковое расширение газа через сопло в большую вакуумную камеру масс-спектрометра и дальнейшего охлаждения газа. Образующаяся при этом струя холодных кластеров может быть преобразована в молекулярный пучок и исследована в масс-спектрометре с целью установления распределения компонентов пучка по массам.

В 1984 г. во время своего краткого визита в лабораторию Смолли в Техасе профессор Крото предложил использовать имеющуюся там аппаратуру для моделирования условий в атмосфере гигантских красных углеродных звезд. Це-





**Рис. 3.** Источник для получения кластерных пучков тугоплавких элементов методом лазерного испарения.

щены” (последнее требование вытекает из факта химической стабильности молекулы). Команда Крото-Кёрла-Смолли (напомним – не зная о теоретических работах предшественников) предложила структуру усеченного икосаэдра – многогранника, напоминающего по форме футбольный мяч (см. рис. 1, а, б). Такой многогранник имеет 32 грани (20 правильных

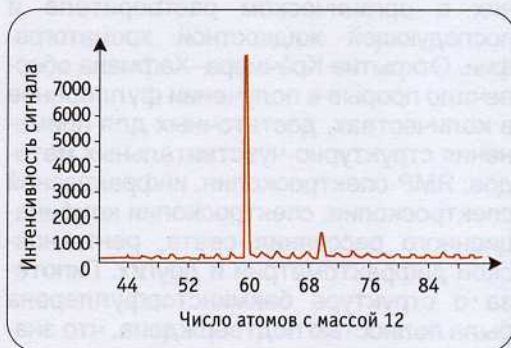
шестиугольников и 12 правильных пятиугольников), 60 вершин (атомов углерода) и 90 ребер. В этой структуре положение всех атомов углерода полностью эквивалентно, а вот химические связи между ними могут быть двух типов (рис. 1, в): одинарная связь (C–C) представлена ребром, разделяющим шестиугольник и прямоугольник, а двойная связь (C=C) – ребром между двумя шестиугольниками. Через 13 дней после начала экспериментов статья об открытии  $C_{60}$  уже поступила в журнал *Nature*. В статье

люю предложенного Крото эксперимента был анализ межзвездных источников излучения путем сравнения данных радиоастрономии с данными спектроскопии материалов, полученных в лаборатории. Именно эта мотивация обусловила в конечном итоге совместный эксперимент Крото, Кёрла и Смолли, который проводился в течение десяти дней в сентябре 1985 г., приведший к результату, абсолютно неожиданному – открытию молекулы  $C_{60}$ . Исследуя испарение графитового диска под действием импульсного лазерного облучения в атмосфере гелия и анализируя распределение образующихся углеродных кластеров по массам с помощью времяпролетного масс-спектрометра, они зафиксировали преобладание пика с массой в 720 атомных единиц. Это означало не что иное, как самопроизвольное образование в условиях данного эксперимента стабильной молекулы, состоящей из 60 атомов углерода (напомним, что масса одного атома углерода равняется 12 атомным единицам). С пиком  $C_{60}$  в этих экспериментах всегда соседствовал менее интенсивный пик  $C_{70}$  (рис. 4).

Исследователи рискнули и ответили на наиболее сложный вопрос – как сконструировать молекулу  $C_{60}$  таким образом, чтобы все 4 электрона на внешней оболочке каждого атома углерода образовывали химические связи, были “насы-

твенности” (последнее требование вытекает из факта химической стабильности молекулы). Команда Крото-Кёрла-Смолли (напомним – не зная о теоретических работах предшественников) предложила структуру усеченного икосаэдра – многогранника, напоминающего по форме футбольный мяч (см. рис. 1, а, б). Такой многогранник имеет 32 грани (20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников), 60 вершин (атомов углерода) и 90 ребер. В этой структуре положение всех атомов углерода полностью эквивалентно, а вот химические связи между ними могут быть двух типов (рис. 1, в): одинарная связь (C–C) представлена ребром, разделяющим шестиугольник и прямоугольник, а двойная связь (C=C) – ребром между двумя шестиугольниками. Через 13 дней после начала экспериментов статья об открытии  $C_{60}$  уже поступила в журнал *Nature*. В статье

**Рис. 4.** Масс-спектр кластеров углерода, полученный группой Крото-Кёрла-Смолли в условиях, оптимальных для наблюдения преобладающего сигнала от молекул  $C_{60}$ .





было предложено название новой молекулы – *бакминстерфуллерен*, в честь американского архитектора Р. Бакминстера Фуллера, автора концепции *геодезических куполов* – зданий-многогранников.

И все-таки, результаты эксперимента Крото–Кёрла–Смолли не являлись прямым подтверждением предложенной ими структуры молекулы  $C_{60}$ . Предложение о структуре бакминстерфуллера было всего лишь гипотезой. Но противоречащей полученным результатам, объясняющей их, но гипотезой. Вообще сами по себе данные масс-спектрологии позволяют судить лишь о массе молекулы, а не о ее структуре. Напрямую подтвердить или опровергнуть гипотезу о бакминстерфуллере могло бы только применение структурно-чувствительных методов исследования, например, спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). А для этого надо было иметь значительное количество (как минимум, в сотни миллиграмм) нового вещества. Это стало возможным пять лет спустя, в 1990 г., благодаря разработке объединенной группой Вольфганга Крёмера (Гейдельберг, ФРГ) и Дональда Хафмана (Таксон, США) простого и производительного способа получения макроскопических количеств  $C_{60}$  и его более крупных собратьев по семейству фуллеренов ( $C_{70}$ ,  $C_{80}$  и т.д.). В методе Крёмера–Хафмана используется разряд между двумя графитовыми электродами в атмосфере гелия. Излучение разряда приводит к испарению графита и образованию сажи, состоящей из различных фуллеренов и углеводородных соединений. Дальнейшее разделение сажи на составляющие и выделение чистых фуллеренов основано на растворении последних в органическом растворителе и последующей жидкостной хроматографии. Открытие Крёмера–Хафмана обеспечило прорыв в получении фуллеренов в количествах, достаточных для применения структурно-чувствительных методов: ЯМР-спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской дифрактометрии и других. Гипотеза о структуре бакминстерфуллера была полностью подтверждена, что зна-

меновало собой рождение новой науки – химии, физики и материаловедения фуллеренов. Сегодня мы умеем выращивать кристаллы и тонкие пленки чистых и легированных фуллеренов с полупроводниковыми, металлическими и даже сверхпроводящими свойствами. Исследования методов получения  $C_{60}$  привели к другому замечательному достижению – открытию углеродных нанотрубок. В 1996 г. Крото, Кёрлу и Смолли за экспериментальное открытие фуллеренов была присуждена Нобелевская премия по химии.

Следует отметить, что решающую роль в построении гипотезы о структуре молекул семейства фуллеренов сыграло применение теоремы, сформулированной и доказанной в XVIII веке Леонардом Эйлером (1707–1783), математиком, физиком, механиком и астрономом, автором более 800 научных работ, одним из самых выдающихся ученых за всю историю науки. В работе 1758 г. “Доказательство некоторых замечательных свойств, которым подчинены тела, ограниченные плоскими гранями” Эйлер сформулировал и доказал теорему о соотношении между числом вершин ( $V$ ), ребер ( $P$ ) и граней ( $\Gamma$ ) выпуклого многогранника:  $V - P + \Gamma = 2$ . Соотношение, подобное данному уравнению (известному сегодня как *формула Эйлера*), предлагал еще Декарт (1596–1650), но он не оставил его доказательства, которое с легкостью нашел Эйлер. Эта теорема стала одной из первых теорем топологии, наиболее “глубокой” части современной геометрии.

Из знаменитой теоремы вытекают некоторые важные для рассматриваемой проблемы следствия. Предположим, что существует целое семейство углеродных молекул – фуллеренов – в форме многогранников, состоящих *только* из  $h$  шестиугольных и  $p$  пятиугольных граней. Нетрудно показать, что в этом случае в соответствии с формулой Эйлера получится:  $p = 12$  и  $V = 20 + 2h = 2(10 + h)$ . Другими словами, мы пришли к удивительному, но полностью подтвержденному экспериментально результату – пятиугольных граней в любой из таких молекул будет непременно 12! А вот количество шестиугольных граней может варьировать, и при этом число вершин

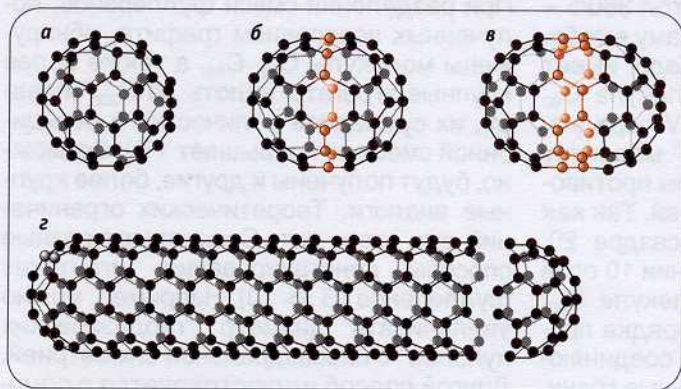


многогранника (атомов углерода) всегда остается четным. По такой логике наименьшая молекула фуллерена,  $C_{20}$ , состоит только из 12 пятиугольников. Следующий фуллерен –  $C_{24}$ , затем  $C_{26}$ ,  $C_{28}$ , ...,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{2(10+h)}$  и т.д.

В данном следствии из теоремы Эйлера утверждается, что не существует выпуклого многогранника, у которого все грани были бы шестиугольниками. Это в свою очередь означает, что нельзя сконструировать молекулу углерода (так же, как и любую другую молекулу) со структурой многогранника только посредством шестиугольников. Поэтому в молекуле  $C_{60}$  кроме шестиугольных имеются и пятиугольные грани. Последние *необходимы* для искривления плоской (шестиугольной) графитовой структуры и превращения ее в замкнутую оболочку. С другой стороны, истощающе объясняется преобладание кластеров углерода с четным числом атомов в масс-спектре (см. рис. 3), наблюдавшемся еще в 1984 г. Распределение *магических* четных чисел в этом масс-спектре было обусловлено фуллеренами, каждый из которых *обязан* обладать четным числом атомов!

И все же, почему именно число 60 является сверхмагическим, а молекула  $C_{60}$  – самой стабильной из фуллеренов? В серии статей 1986–1988 гг. группа исследователей из университета в Галвестоне и Гарольд Крото предложили гипотезу, отвечающую и на этот вопрос. Логика предположения была следующей. Для искривления плоского гексагонального слоя надо ввести в структуру пятиугольники, а для замыкания ее в сферу требуется 12 пятиугольников (не

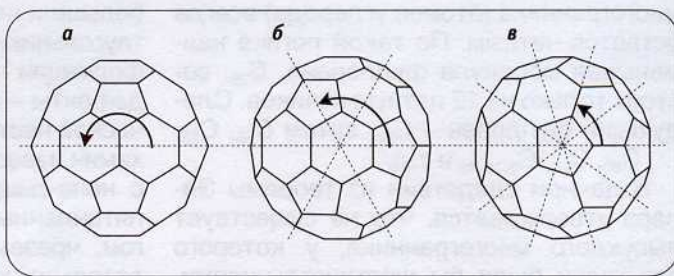
больше и не меньше!). Но именно эти пятиугольники – места искривления, деформации структуры, иными словами, дефекты – являются источниками химической нестабильности. Из органической химии известно, например, что молекулы с нена-сыщенными связями, в которых пятичленные кольца граничат друг с другом, чрезвычайно нестабильны. Следовательно, химическую стабильность молекулы  $C_{60}$  можно объяснить довольно просто: это наименьший фуллерен, в котором пятиугольные грани изолированы друг от друга и граничат только с шестиугольниками. Так было сформулировано *правило изолированных пятиугольников*: сверхмагической стабильностью обладают молекулы фуллеренов, в которых пятиугольные грани изолированы друг от друга. Следующей такой молекулой является  $C_{70}$ . Структура молекулы  $C_{70}$  была предложена Ричардом Смолли с соавторами еще в 1985 г. В соответствии с этой моделью две полусферы  $C_{30}$  разделяются кольцом из десяти дополнительных атомов (рис. 5, б). В данном случае рассмотренное выше следствие из теоремы Эйлера предписывает наличие 25 шестиугольных граней. Впоследствии было продемонстрировано, что такая структура удовлетворяет правилу изолированных пятиугольников, в то время как ни один из промежуточных кластеров ( $C_{62}$ ,  $C_{64}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{68}$ ) не может быть замкнут без сопряжения пятиугольников. На основе этих результатов стал понятен факт постоянного присутствия пика  $C_{70}$  (со следующей после  $C_{60}$  интенсивностью) в экспериментальных масс-спектрах (см. рис. 3 и 4).



**Рис. 5.** Превращение бакминстерфуллерена в углеродную нанотрубку путем последовательного добавления экваториальных колец из десяти атомов углерода: а) –  $C_{60}$ , б) –  $C_{70}$ , в) –  $C_{80}$ , г) – углеродная нанотрубка  $C_{1000000}$ .



**Рис. 6.**  
**Оси симметрии в усеченном**  
**икосаэдре: а) – ось**  
**вращения II порядка,**  
**б) – ось вращения**  
**III порядка, в) – ось**  
**вращения V порядка.**



Удовлетворяющая правилу изолированных пятиугольников молекула  $C_{70}$ , однако, менее стабильна химически, чем  $C_{60}$  (следовательно, ее самопроизвольное образование гораздо менее вероятно), так как она менее *симметрична*. Теория групп причисляет молекулу  $C_{60}$  в форме усеченного икосаэдра к точечной группе симметрии, содержащей наибольшее число элементов симметрии. Действительно, в усеченном икосаэдре есть все известные элементы симметрии – центр симметрии, плоскости зеркального отражения, оси вращения. Центр симметрии находится, естественно, в центре тяжести молекулы  $C_{60}$  (усеченного икосаэдра). Это означает, что если мы поместим в эту точку начало координат, то любая точка на поверхности усеченного икосаэдра с координатами  $(x, y, z)$  будет геометрически эквивалентна точке  $(-x, -y, -z)$ . В усеченном икосаэдре все плоскости и оси симметрии проходят через центр симметрии.

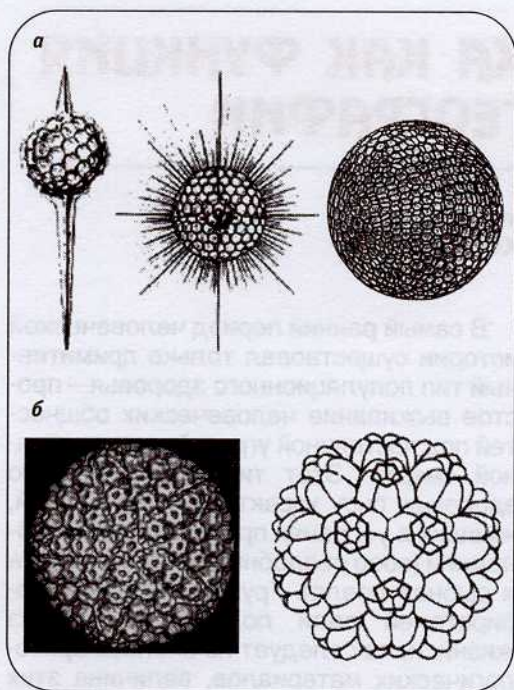
Существуют три типа осей симметрии II, III и V порядка, вращение вокруг которых преобразует усеченный икосаэдр сам в себя (рис. 6). Начнем анализ с осей V порядка, проходящих через центры противоположных пятиугольников. Вращение вокруг таких осей на угол  $360/5 = 72^\circ$  преобразует молекулу саму в себя. Поскольку усеченный икосаэдр имеет 12 пятиугольных граней, молекула  $C_{60}$  содержит 6 осей симметрии V порядка. Оси III порядка, “вращающие” молекулу на  $120^\circ$ , проходят через центры противоположных шестиугольных граней. Так как последних в усеченном икосаэдре 20, можно сделать вывод о наличии 10 осей симметрии III порядка в молекуле  $C_{60}$ . Наконец, оси симметрии II порядка проходят через центры ребер, соединяющих две соседние шестиугольные грани.

Поскольку в усеченном икосаэдре каждый из 20 шестиугольников граничит с тремя себе подобными (три остальных соседа у каждого шестиугольника – пятиугольные грани), то таких ребер  $(20 \times 6)/(2 \times 2) = 30$ . Следовательно, осей симметрии II порядка 15. Подобный расчет приводит и к выводу о наличии 15 плоскостей зеркального отражения, так как они также проходят через противоположные ребра между двумя соседними шестиугольными гранями.

Благодаря свойствам симметрии все атомы в молекуле  $C_{60}$  эквивалентны, поэтому в ней нет особых точек, уязвимых для химического воздействия. Напряжение, возникающее из-за введения пятиугольников, абсолютно симметрично и однородно распределено по молекуле, что и предотвращает возникновение химически уязвимых точек. В молекуле  $C_{70}$  это требование уже не выполняется. Таким образом, молекула  $C_{60}$  уникальна даже в семействе фуллеренов, и секрет этой уникальности заключается в выполнении правила изолированных пятиугольников и максимальной степени симметрии молекулы.

Следующим за  $C_{70}$  устойчивыми фуллеренами с топологической точки зрения могут быть  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$  и т.д. При разделении смеси фуллеренов, полученных испарением графита, обнаружены молекулы  $C_{78}$ ,  $C_{84}$ , а также более крупные агрегаты вплоть до  $C_{200}$  (правда, их суммарное количество в реакционной смеси не превышает 1%). Возможно, будут получены и другие, более крупные аналоги. Теоретических ограничений для этого нет. Существуют разные способы конструирования гигантских фуллеренов ( $V \gg 70$ ). Например, можно увеличивать диаметр “геодезических куполов” с икосаэдральной симметрией. Другой способ иллюстрируется с помо-





**Рис. 7.**  
**Электронномикроскопические изображения микроорганизмов и вирусов со структурой, подобной фуллеренам:**  
**а) – кремниевый скелет радиоларии – микроорганизма типа простейших,**  
**б) – некоторые вирусы.**

щью рис. 5. Повторим, что если “разрезать” бакминстерфуллерен  $C_{60}$  (рис. 5, а) по экватору и присоединить кольцо из десяти атомов углерода, то получится  $C_{70}$  (рис. 5, б). При добавлении еще десяти атомов образуется молекула  $C_{80}$  (рис. 5, в). Теперь мысленно проделаем процесс такого добавления бесконечное число раз – получим *углеродную нанотрубку* – молекулу фуллерена  $C_{1000000}$  (рис. 5, г). Точно такую же гигантскую молекулу можно сконструировать и по-другому: “возьмем” моноатомный графитовый слой, состоящий, как известно, только из шестиугольников, свернем его в цилиндр диаметра, равного диаметру бакминстерфуллерена, а на два открытых конца образовавшейся трубки наденем по половине молекулы  $C_{60}$ . Обе вышеописанные конструкции идентичны в том смысле, что они содержат 12 пятиугольников и практиче-

ски бесконечное количество шестиугольников, то есть удовлетворяют теореме Эйлера и полностью подходят под определение молекулы фуллерена. Сейчас уже можно сформулировать это определение достаточно точно: **фуллерен – это замкнутые многогранные молекулы чистого углерода, имеющие только пяти- и шестиугольные грани.** Структуры, подобные фуллеренам, использует и живая природа, например, при “конструировании” вирусов и некоторых простейших микроорганизмов (рис. 7).

Открытие  $C_{60}$  явилось своеобразным волшебным “золотым ключиком” в новый мир нанометровых структур из чистого углерода. К настоящему времени обнаружено большое количество различных углеродных кластеров с фантастическим (в прямом смысле этого слова!) разнообразием структуры и свойств. Это открытие лишний раз подтверждает, что любое фундаментальное исследование, выполненное на высоком уровне, может привести к серьезнейшим и весьма неожиданным практическим результатам. Об этом говорил в своей Нобелевской лекции Ричард Смолли: “Трудно вообразить какое-либо направление научных исследований, которое имело бы меньшую вероятность воздействия на практическое развитие земных технологий, чем химия межзвездного пространства. Поэтому если окажется, что фуллерены станут источником технологического чуда, что, как считают некоторые чудаки вроде меня, неизбежно произойдет в будущем, то, вероятно, можно будет обоснованно утверждать, что *любой* исследовательский проект может принести удачу, независимо от его изначальной связи с земными проблемами... На самом деле, открытие фуллеренов явилось результатом многолетних исследований и разработок методов, направленных на изучение вначале атомов, затем многоатомных молекул и, наконец, агрегатов нанометровых размеров. Это было глубоко обоснованное исследование, проведение которого почти на каждом этапе было оправдано связью с нашими реальными технологическими проблемами...”.