

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО СО РАН  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАН

УДК 542.91: 537.525.1: 546.261

**Чурилов Г.Н., Федоров А.С., Новиков П.В., Алиханян А.С.,  
Никитин М.И., Глуценко Г.А. Булина Н.В., Емелина А.Л.,  
Внукова Н.Г.**

Основные закономерности и механизмы процесса формирования молекул фуллерена и фуллереновых производных в ионизированном углеродном паре: Препринт № 816Ф. – Красноярск: Институт физики СО РАН, 2002. – 32 с.

Препринт № 816Ф

**ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ПРОЦЕССА  
ФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА И ФУЛЛЕРЕНОВЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ В ИОНИЗИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ ПАРЕ**

Г.Н. Чурилов, А.С. Федоров, П.В. Новиков, А.С. Алиханян, М.И.  
Никитин, Г.А. Глуценко, Н.В. Булина, А.Л. Емелина, Н.Г. Внукова

В работе теоретически исследовано влияние концентрации электронов на образование фуллерена  $C_{60}$  в ионизированном углеродном паре. Определены оптимальные параметры синтеза (температура и концентрация электронов), при рассмотрении образования молекулы  $C_{60}$  в одну или две промежуточные стадии столкновения углеродных кластеров. Показано, что волны концентрации электронов в плазме меняют скорость образования фуллерена  $C_{60}$ . Впервые показана не только управляющая роль электронной концентрации в образовании фуллеренов и фуллереновых производных, но и механизм этого управления. Развитые в работе концепции позволили определить условия эффективного получения гетерофуллерена с бором. Впервые был синтезирован борозамещенный фуллерен  $C_{59}B$  в макроскопических количествах. Его содержание в фуллереновой смеси составило более 11% по результатам масс-спектроскопических исследований.

The influence of electron concentration in ionized carbon vapor on  $C_{60}$  fullerene formation was theoretically investigated. By considering  $C_{60}$  molecule assembly at one or two intermediate stages of cluster collision we determined the plasma parameters (temperature and electron concentration) optimal for the fullerene synthesis. It was shown that waves of electron concentration in plasma changed the rate of  $C_{60}$  fullerene assembling. At the first time the important role of electron concentration for synthesis of fullerenes and their derivatives was shown. Also a mechanism of influence of electron concentration and temperature to the fullerene synthesis was proposed. Conceptions developed in the work allowed to define conditions of efficient synthesis of boron doped heterofullerene  $C_{59}B$ . This heterofullerene was synthesized in macroscopic quantities firstly. By results of mass-spectroscopic study it was determined that  $C_{59}B$  content in fullerene mixture was more than 11%.

Красноярск – 2002

Рецензент  
доктор физико-математических наук, профессор  
С.Г. Овчинников

© Институт физики  
им. Л. В. Киренского СО РАН

## ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что электронная концентрация, также как и ее колебания, наряду с температурой, являются основными параметрами, определяющими синтез фуллеренов в ионизованном углеродном паре [1, 2]. Для того, чтобы понять механизм этого влияния, необходимо рассмотреть процессы, происходящие в плазме более детально.

В остывающей углеродно-гелиевой плазме образуются углеродные кластеры. Как молекулы углерода, так и углеродные кластеры характеризуются сродством к электрону и потенциалом ионизации. Кластеры в плазме заряжаются и мы должны рассчитывать процесс образования молекулы фуллерена и вообще рост кластеров не только из нейтральных, но и из заряженных, как положительно, так и отрицательно, частиц углерода.

### 1. Влияние зарядов углеродных кластеров на процесс образования из них молекулы фуллерена

Мы провели расчеты энергии образования молекулы фуллерена из углеродных кластеров при различной величине их заряда с использованием программы NuserChem 5.2, позволяющей рассчитывать оптимальную геометрию молекул и их полную энергию образования. Расчеты проводились полуэмпирическим методом PM3. Были сделаны оценки энергии образования различных углеродных кластеров для температуры 2500 К. После расчета полной энергии для различных кластеров, энергия реакции их слияния может быть подсчитана следующим образом:



Здесь  $\Delta E$  – энергия химической реакции слияния,  $E_i(C_i)$  – рассчитанная полная энергия кластера  $C_i$ .

Рассматривалось влияние заряда кластеров на процесс их образования. Были рассмотрены реакции как с плоскими кластерами, состоящими только из шестиугольников, так и со сфероидальными, в которых присутствует хотя бы один пятиугольник.

Сделанные оценки показали, что образование сфероидальных кластеров при 2500К более выгодно, чем плоских с тем же количеством атомов. Энергии реакций растут с увеличением

размера образующегося кластера (табл. 1, 2, рис. 1). Для плоских кластеров понижение энергии с ростом числа атомов происходит

Табл. 1. Энергии реакций образования сфероидальных и плоских кластеров из более мелких.

Реакция	Сфероидальные кластеры, $\Delta E$ , эВ	Плоские кластеры, $\Delta E$ , эВ
$C_4 + C_{14} \rightarrow C_{18}$	-7.2	-6.1
$C_2 + C_{18} \rightarrow C_{20}$	-12.3	-11.1
$C_{20} + C_{20} \rightarrow C_{40}$	-14.2	-12.1
$C_{20} + C_{40} \rightarrow C_{60}$	-44.5	-17.9

Табл. 2. Энергии связи различных кластеров, рассчитанные методом PM3 для температуры 2500К.

$E_p$ , эВ	Плоские маленькие кластеры				Сфероидальные кластеры			
	заряд	$C_2$	$C_4$	$C_{10}$	$C_{14}$	$C_{18}$	$C_{20}$	$C_{40}$
+1	6.40	-8.23	-48.75	-70.05	-96.8	-108.4	-239.9	-395.43
0	-4.15	-17.74	-55.67	-78.85	-103.8	-115.3	-244.8	-404.57
-1	-8.11	-21.41	-60.08	-81.21	-108.8	-120.2	-251.6	-407.55
-2	0.66	-16.73	-57.78	-79.92	-103.5	-119.3	-251.8	-411.86
					Плоские кластеры			
+1					-93.82	-107.75	-239.47	-375.99
0					-102.65	-117.86	-247.84	-383.57
-1					-104.71	-120.73	-249.38	-385.61
-2					-105.32	-118.82	-250.27	-374.93

медленнее. Этот вывод объясняется ростом числа атомов углерода с ненасыщенными связями для плоских кластеров. С другой стороны этот вывод позволяет говорить о правомерности оценок, сделанных с помощью метода PM3.

Энергия реакции  $C_n + C_m \rightarrow C_{n+m}$  образования кластера  $C_{n+m}$  существенно зависит от зарядов реагирующих частиц (табл. 3). В таблице представлены энергии реакций образования: фуллерена  $C_{60}$ , плоского кластера  $C_{60}$ , плоских и сфероидальных кластеров  $C_{40}$  и  $C_{20}$ . Все эти реакции образования сфероидальных и плоских кластеров проиллюстрированы на рис.1, А и В, соответственно.

В целом наиболее выгодными являются реакции «нейтрал-ион» и «анион-катион». Реакции между нейтральными кластерами менее выгодны. Наименее выгодны реакции между одноименно заряженными ионами, хотя они вряд ли возможны, так как

практически всегда энергия кулоновского отталкивания превосходит тепловую энергию молекулы КТ.

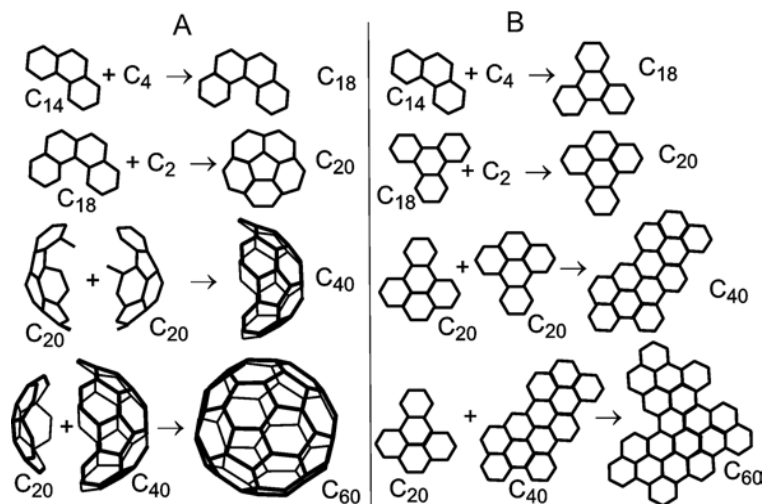


Рис. 1. Реакции образования сферидальных (А) и плоских (В) кластеров. Энергии реакций приведены в таблице 1.

Табл. 3. Зависимость энергии реакции  $\Delta E$  (эВ) от зарядов реагирующих кластеров, сферидальных (А) и плоских (В).

Тип реакции	Реакция	$C_{60}$		$C_{40}$		$C_{20}$	
		А	В	А	В	А	В
Нейтрал - Ион	$C_n^0 + C_m^- \rightarrow C_{n+m}^-$	-42.6	-18.4	-16.1	-10.8	-8.3	-11.9
	$C_n^0 + C_m^+ \rightarrow C_{n+m}^+$	-42.2	-28.1	-16.2	-13.9	-11.0	-11.5
Анион - Катион	$C_n^- + C_m^+ \rightarrow C_{n+m}^0$	-44.6	-23.4	-16.2	-19.4	-10.4	-15.9
Нейтрал - Нейтрал	$C_n^0 + C_m^0 \rightarrow C_{n+m}^0$	-44.5	-17.9	-14.2	-12.1	-7.4	-11.1

Для более мелких кластеров в целом картина аналогична случаю плоского кластера  $C_{60}$ : наиболее выгодными являются реакции «нейтрал-ион» и «анион-катион», наименее выгодными – «анион-анион» и «катион-катион». Необходимо отметить, что

приведенные энергии реакций рассчитаны без учета кулоновского взаимодействия и эффектов поляризации. Однако, даже по этим данным можно сказать, что с точки зрения термодинамики реакции с участием заряженных частиц возможны и даже, как правило, более выгодны.

Интересные результаты получены при анализе влияния заряда кластера на его геометрию и стабильность. Сферически замкнутая молекула фуллерена  $C_{60}$  сохраняет свою структуру вне зависимости от его заряда. Плоский же кластер  $C_{60}$  ведет себя по-разному.

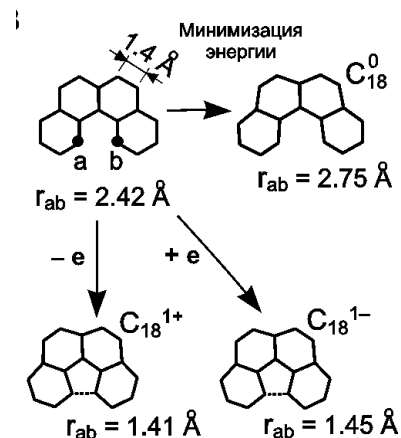


Рис.2. Поведение мелких кластеров с различным зарядом при минимизации энергии.

Нейтральный кластер  $C_{60}$  и однозарядный анион  $C_{60}^{1-}$  сворачиваются в фрагмент сферической поверхности и остаются стабильными при 2500 К. Сворачивание происходит в местах, где два шестиугольника разделены недостроенным шестиугольником, имеющим четыре связи. В этом месте образуется пятая связь и благодаря появлению пятиугольника кластер начинает сворачиваться. Наиболее важный вопрос в модели образования фуллеренов это образование пятиугольника. В отличие от шестиугольника, пятиугольник из атомов углерода – это фигура напряженная. Обычно он возникает, если его можно стабилизировать какими либо атомами, например водородом. При синтезе фуллеренов кроме атомов углерода и инертного газа в плазме ничего нет. На примере кластера  $C_{18}$ , в котором присутствует один незавершенный пятиугольник, можно проследить

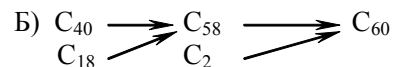
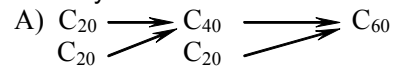
изменение его геометрии в зависимости от его заряда (рис. 2). При нахождении оптимальной геометрии однозарядных ионов  $C_{18}^{1-}$  и  $C_{18}^{1+}$  образуется пятиугольник, а при оптимизации геометрии нейтрального кластера расстояние между крайними шестиугольниками наоборот увеличивается. Оптимизация геометрии, проведенная для различных кластеров  $C_k$  ( $k = 22 - 26$ ), показала, что сфероидальные кластеры образуются и из нейтральных кластеров. При любой концентрации электронов в плазме идет образование сфероидальных кластеров, которые могут достраиваться до молекулы фуллерена.

Интересно было рассмотреть процесс эволюции кластеров в зависимости от величины электронной концентрации, в свете полученных результатов на основании проведенных нами расчетов. Оказалось, что при возрастании концентрации электронов крупные плоские кластеры приобретают отрицательный заряд и сворачиваются в элементы сфероидальной поверхности. Однажды образовавшись, эти кластеры остаются стабильными. Экспериментальные результаты подтверждают стабильность фуллеренов даже при заряде  $6e$ .

В рассмотренных нами реакциях образования молекул фуллеренов для заряженных коагулирующих кластеров не учитывалась энергия кулоновского взаимодействия и не учитывались статистические процессы, но и в этом подходе показано, что заряд существенно влияет на энергетику образования фуллеренов и очевидна управляющая роль электронной концентрации.

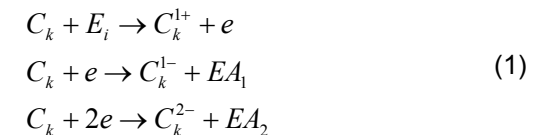
## 2. Оценки скорости образования фуллерена $C_{60}$ в зависимости от параметров углеродно-гелиевой плазмы

Мы рассмотрели зависимость формирования фуллерена  $C_{60}$  от таких параметров плазмы, как температура и концентрация электронов. Из возможных путей сборки фуллерена были выбраны 2 пути (А,Б) сборки из углеродных кластеров, состоящих из пятиугольников и шестиугольников.



Для каждого кластера  $C_k$  с зарядами  $q = -2, -1, 0, +1$  методом псевдопотенциала из первых принципов были вычислены энергии связи.

Из разностей энергий связи нейтральных и заряженных кластеров вычислялись потенциал ионизации  $E_i$ , сродство к электрону  $EA_1$  и второе сродство к электрону  $EA_2$ . Остальные потенциалы не рассматривались, т.к. они являются слишком большими, чтобы соответствующие ионы могли существовать в плазме при рассматриваемых температурах. Физический смысл этих трех величин есть энергия, затраченная на отрыв электрона от нейтрального кластера и энергия, выделяющаяся при присоединении к нейтральному кластеру одного или двух электронов:



В таблице 4 приведены значения энергии связи  $E_b^0$  нейтральных кластеров, потенциал ионизации  $E_i$ , сродство к электрону  $EA_1$  и к двум электронам  $EA_2$ , рассчитанные методом псевдопотенциала с помощью программы VASP 4.4.3.

Табл. 4. Значения энергии связи ( $E_b^0$ ), потенциала ионизации ( $E_i$ ), сродство к электрону ( $EA_1$ ) и к двум электронам ( $EA_2$ ) нейтральных кластеров.

Кластер	$E_b^0$ , eV	$E_i$ , eV	$EA_1$ , eV	$EA_2$ , eV
$C_2$	-8.9	11.67	4.75	6.31
$C_{20}$	-149.8	7.2	3.8	5.152
$C_{40}$	-314.4	5.6	4.0	7.66
$C_{60}$	-495.6	4.8	3.6	6.0

## 3. Средний заряд частиц в плазме в условиях термодинамического равновесия

Рассмотрим в качестве источника фуллерен-образующей плазмы дуговой разряд. Будем считать, что параметры плазмы в той области, где образуются фуллерены, не сильно отличаются от параметров дуговой плазмы. Поэтому можно считать, что углеродно-гелиевая плазма, в которой образуются фуллерены, находится в условиях локального термодинамического равновесия

[3]. Тогда для расчетов зарядов ее компонент применимы уравнения Саха.

Для заданной концентрации электронов  $n_e$  и температуры  $T$  вероятности для каждого кластера  $C_k$  иметь заряд 0, +1, -1 и -2 определяются из уравнений Саха для соответствующих компонент:

$$\begin{aligned} \frac{p_k(+1) \cdot n_e}{p_k(0)} &= \frac{Z_k^{+1}}{Z_k^0} a \exp(-E_i / k_B T) \\ \frac{p_k(0) \cdot n_e}{p_k(-1)} &= \frac{Z_k^0}{Z_k^{-1}} a \exp(-EA_1 / k_B T) \\ \frac{p_k(-1) \cdot n_e}{p_k(-2)} &= \frac{Z_k^{-1}}{Z_k^{-2}} a \exp(-(EA_2 - EA_1) / k_B T) \end{aligned} \quad (2)$$

где коэффициент  $a = 2 \left( m_e k_B T / 2 \pi \hbar^2 \right)^{3/2}$  и  $Z_k^q(T) = \sum_{n=1}^{n_{\max}} g_n \exp\{-(\varepsilon_n - \varepsilon_i) / k_B T\}$  – статистическая сумма для кластера  $C_k$  с зарядом  $q$  для данной температуры  $T$ .

Через вероятность  $p_k(0)$  того, что кластер  $C_k$  имеет нулевой заряд, вероятности обнаружить кластер с зарядами +1, -1, -2 выразятся как

$$\begin{aligned} p_k(+1) &= p_k(0) \cdot \frac{Z_k^{+1}}{Z_k^0} \cdot \frac{a}{n_e} \exp(-E_i / k_B T) \\ p_k(-1) &= p_k(0) \cdot \frac{Z_k^{-1}}{Z_k^0} \cdot \frac{n_e}{a} \exp(EA_1 / k_B T) \\ p_k(-2) &= p_k(0) \cdot \frac{Z_k^{-2}}{Z_k^0} \cdot \left( \frac{n_e}{a} \right)^2 \exp(EA_2 / k_B T) \end{aligned} \quad (3)$$

Введем условие нормировки вероятностей  $p_k(-2) + p_k(-1) + p_k(0) + p_k(+1) = 1$ . Если теперь мы зададим некоторую концентрацию кластера  $n_k$ , то равновесные концентрации этого кластера с различными зарядами  $q$  будут равны

$$n_k(q) = n_k \cdot p_k(q), \quad q = -2, -1, 0, +1 \quad (4)$$

Средний заряд кластера  $C_k$  при данной концентрации электронов  $n_e$  и температуре  $T$  будет равен

$$\langle q_k \rangle = \frac{\sum_{q=-2}^{+1} q n_k(q)}{\sum_{q=-2}^{+1} n_k(q)} = \frac{1}{n_k} \cdot \sum_{q=-2}^{+1} q n_k(q) \quad (5)$$

#### 4. Сечения столкновений кластеров и вероятность образования фуллеренов

Расстояние наибольшего сближения классических частиц  $r_0$  связано с прицельным параметром  $\rho$  соотношением

$$1 - \frac{\rho^2}{r_0^2} = \frac{q_1 q_2 e^2}{r_0 \varepsilon}, \quad (6)$$

где  $\varepsilon$  – энергия столкновения в системе центра инерции,  $q_1$  и  $q_2$  – заряды частиц.

Если проинтегрировать это выражение по всем  $r_0 \leq r_{12} = r_1 + r_2$ , где  $r_1$  и  $r_2$  – радиусы частиц, то получим сечение столкновения двух заряженных частиц с зарядами  $q_1$  и  $q_2$ :

$$\sigma_{12} = \sigma_0 \left( 1 - \frac{q_1 q_2 e^2}{r_{12} \varepsilon} \right), \quad (7)$$

где  $\sigma_0 = \pi r_{12}^2$  – сечение столкновения двух классических частиц с нулевым зарядом,  $q_1 q_2 e^2 / r_{12} \varepsilon = E_{12}$  – отношение кулоновской энергии и средней кинетической энергии взаимодействующих частиц.

Усредняя кинетическую энергию движения молекул, с учетом максвелловского распределения скоростей, получим, что

$$\varepsilon = 3/2 \cdot k_B T.$$

Если заряды разноименные, то  $q_1 q_2 < 0$  и выражение в скобках формулы (7) будет больше 1, т.е.  $\sigma_{12} > \sigma_0$ . Если же  $q_1 q_2 > 0$  в случае одноименных зарядов, то сечение  $\sigma_{12} < \sigma_0$ . Если энергия кулоновского отталкивания больше средней тепловой энергии кластеров ( $E_{12} / \varepsilon > 1$ ), то частицы будут отталкиваться, в этом случае  $\sigma_{12} = 0$ . При этом мы предполагаем, что любое столкновение двух кластеров  $C_k$  и  $C_m$  ведет к образованию кластера  $C_{km}$ .

Рассмотрим один тип столкновений, в котором кластер  $C_m$  обладает зарядом  $q_m$ , а кластер  $C_k$  обладает зарядом  $q_k$ . Скорость образования заряженного кластера  $C_{k+m}^{s+q}$  будет равна

$$R_{km}(q_k, q_m) = n_m(q_m) \cdot n_k(q_k) \cdot v_{km} \sigma_{km}(q_k, q_m), \quad (8)$$

где  $n_m(q_m), n_k(q_k)$  – концентрации  $q_m$ -ой и  $q_k$ -ой компонент кластеров  $C_m$  и  $C_k$ , соответственно,  $v_{km} = \sqrt{8k_B T / \pi m_{km}}$  – скорость относительного движения,  $m_{km} = m_k m_m / (m_k + m_m)$  – приведенная масса кластеров  $C_k$  и  $C_m$ .

Чтобы получить полную скорость образования кластера  $C_{k+m}$  из кластеров  $C_m$  и  $C_k$  при данной температуре и электронной концентрации необходимо просуммировать скорость образования по всем заряженным компонентам кластеров  $C_k$  и  $C_m$

$$R_{km} = \sum_{q_m=-2}^{+1} \sum_{q_k=-2}^{+1} n_m(q_m) \cdot n_k(q_k) \cdot v_{km} \sigma_{km}(q_m, q_k). \quad (9)$$

Поскольку концентрации заряженных компонент пропорциональны вероятности их образования при данной температуре и электронной концентрации (4) и не зависят от зарядов, то за знаки сумм можно вынести полные концентрации кластеров и скорость относительного движения:

$$\begin{aligned} R_{km} &= n_m n_k v_{km} \cdot \sum_{q_m=-2}^{+1} \sum_{q_k=-2}^{+1} p_m(q_m) \cdot p_k(q_k) \cdot \sigma_{km}(q_m, q_k) = \\ &= R_{km}^0 \cdot \sum_{q_m=-2}^{+1} \sum_{q_k=-2}^{+1} p_m(q_m) \cdot p_k(q_k) \cdot \left(1 - \frac{q_m q_k}{r_{km} \varepsilon}\right) \end{aligned} \quad (10)$$

где  $R_{km}^0 = n_k n_m v_{km} \sigma_{km}^0$  – скорость образования кластера  $C_{k+m}$ , в случае, когда кластеры  $C_k$  и  $C_m$  не заряжены.

В качестве примера в таблице 5 приведены значения величины  $\sigma_{12}/\sigma_0$  в зависимости от зарядов  $q_1$  и  $q_2$  для некоторых значений  $q_1$  и  $q_2$ .

Табл. 5. Значения величины  $\sigma_{12}/\sigma_0$  в зависимости от зарядов  $q_1$  и  $q_2$

$q_1$	$q_2$	$\sigma_{12}/\sigma_0$	$\sigma_{20,40}/\sigma_0$ при T=4000K
0	0	1	1
+1	0	1	1
+1	+1	$1 - 1/r\varepsilon$	0
+1	-2	$1 + 2/r\varepsilon$	16.17
-1	+1	$1 + 1/r\varepsilon$	8.59
-1	0	1	1
-1	-1	$1 - 1/r\varepsilon$	0
-1	-2	$1 - 2/r\varepsilon$	0

Сечение столкновения максимально, когда заряды разноименные, поэтому наибольшая скорость образования некоторого кластера  $C_{k+m}$  должна реализовываться в случае, когда в системе присутствует некоторая доля кластеров  $C_k$ , имеющих заряд, и некоторая доля кластеров  $C_m$ , имеющих заряд противоположного знака.

Процесс образования фуллерена  $C_{60}$  в соответствии со схемой А и Б идет путем двух реакций:



Скорости образования  $C_{40}$  и  $C_{58}$  равны, соответственно:

$$\text{А)} \quad R_{40} = \frac{1}{2} n_{20}^2 v_{20,20} \sigma_{20,20} \quad \text{Б)} \quad R_{58} = n_{18} n_{40} v_{18,40} \sigma_{18,40}$$

Коэффициент 1/2 стоит, поскольку без него каждый кластер  $C_{20}$  учитывался бы дважды. Скорость образования  $C_{60}$  зависит от скорости образования  $C_{40}$  или  $C_{58}$  соответственно:

$$\text{А)} \quad R_{60} = (n_{40} + R_{40} \Delta t) n_{20} v_{20,40} \sigma_{20,40}$$

$$\text{Б)} \quad R_{60} = (n_{58} + R_{58} \Delta t) n_2 v_{58,2} \sigma_{58,2}$$

Для данных схем А и Б образования фуллерена была рассчитана скорость образования фуллерена  $C_{60}$  тремя способами. Во всех трех способах кроме скорости образования  $R_{60}$  для сравнения рассчитывалась скорость образования  $R_{60}^0$ ,

соответствующая схемам А и Б, но в предположении нейтральности всех кластеров.

В первом случае (рис. 3, 4) расчет проводился для постоянной температуры при различных концентрациях электронов. На рис. 2.5 приведен расчет скорости образования фуллерена  $C_{60}$  в зависимости от концентрации электронов при температуре 2500K.

Пунктиром изображены значения скоростей  $R_{60}^0$  для схем А и Б. Из рисунка видно, что максимальной скорости образования  $C_{60}$  по схеме А соответствуют концентрации электронов порядка  $10^{17} \text{ м}^{-3}$ , а по схеме Б соответствует интервал концентраций электронов  $10^{15} - 10^{18} \text{ м}^{-3}$  при 2500K.

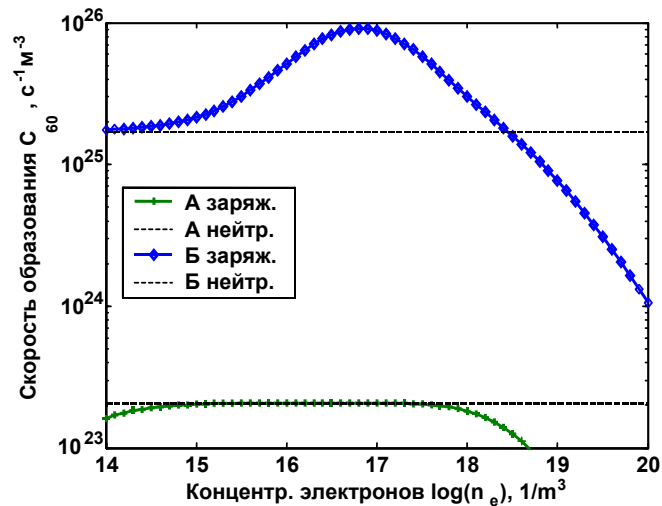


Рис. 3. Скорость образования фуллерена  $C_{60}$  по схемам А и Б в зависимости от концентрации электронов при температуре 2500 К.

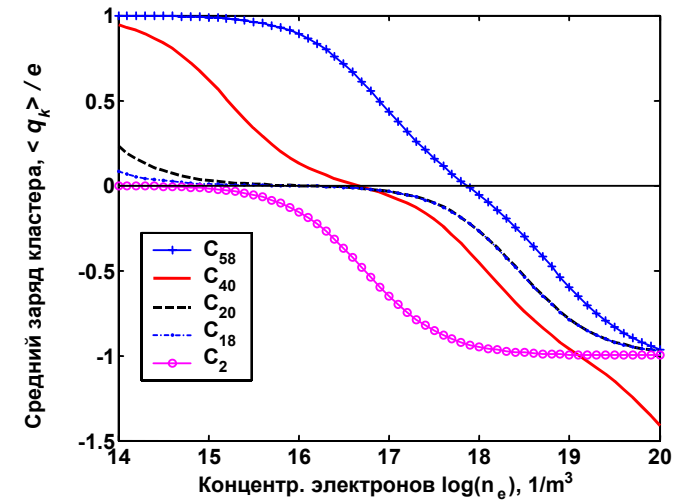


Рис. 4. Средний заряд кластеров  $C_2$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{40}$ ,  $C_{58}$  в зависимости от концентрации электронов при температуре 2500 К.

Это связано с зависимостью средних зарядов (рис. 4) кластеров от концентрации электронов и температуры. Схема А: в интервале значений концентрации электронов  $10^{15} - 10^{17} \text{ м}^{-3}$  средний заряд кластера  $C_{20}$  меняется слабо и имеет величину, близкую к нулю, поэтому сечение столкновения близко к сечению столкновения нейтральных частиц. Схема Б: При значениях концентрации электронов порядка  $10^{17} \text{ м}^{-3}$  средние заряды кластеров  $C_2$  и  $C_{58}$  достаточно велики и противоположны по знаку, т.е. электростатическое притяжение кластеров приводит к резкому увеличению сечения столкновений.

Во втором случае (рис. 5, 6) расчет проводился для постоянной концентрации электронов при различных температурах. На рис. 5 приведен расчет скорости образования фуллерена  $C_{60}$  в зависимости от температуры при концентрации электронов  $10^{18} \text{ м}^{-3}$ . В интервале температур 2500–3500K скорость образования фуллеренов по схемам А и Б имеет резкий максимум. Он также связан с зависимостью средних зарядов кластеров от температуры (рис. 6). В этом интервале средний заряд кластера  $C_{20}$  меняется слабо и имеет величину, близкую к нулю (схема А), а заряды кластеров  $C_2$  и  $C_{58}$  максимальны по модулю и противоположны по знаку (схема Б).

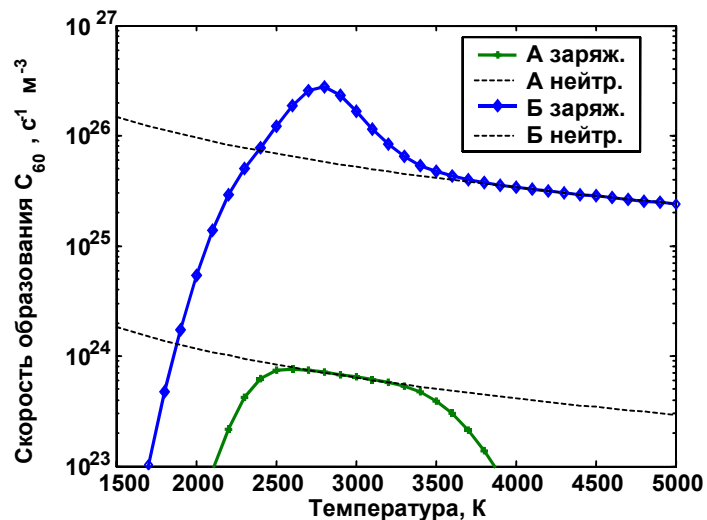


Рис. 5. Скорость образования фуллерена  $C_{60}$  по схемам А и Б в зависимости от температуры при концентрации электронов  $10^{18} \text{ м}^{-3}$ .

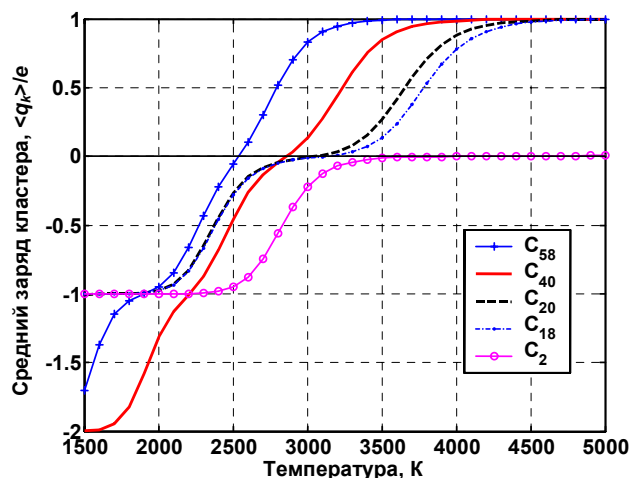


Рис. 6. Средний заряд кластера в зависимости от температуры при концентрации электронов  $10^{18} \text{ м}^{-3}$  (в зарядах электрона).

Из расчета можно сделать вывод, что при температурах образования фуллеренов, которые очевидно соответствуют переходу углеродного пара в конденсированное состояние углерода (2000 – 3000 К), отклонение концентрации электронов от оптимальной на два порядка должно приводить к резкому падению скорости образования фуллеренов, уменьшая тем самым их суммарный выход.

В третьем случае (рис. 7, 8) в зависимости от температуры концентрация электронов (рис. 9) рассчитывалась из условия квазинейтральности чистой углеродно-гелиевой плазмы без примесей. Т.е., для каждой температуры суммарный заряд электронов равнялся сумме зарядов всех углеродных кластеров и ионов гелия. При этом заряды углеродных кластеров играли основную роль в определении величины электронной концентрации, т.к. заряд гелия всегда близок к нулю из-за большого потенциала ионизации (24.58 эВ). Расход гелия в расчетах задавался 10 л/мин, скорость поступления углерода в плазму 0.17 г/мин.

В расчете мы ограничились условием, что углеродный пар состоит из кластеров размером не более 60 атомов углерода. Данные масс-спектрометрии показывают, что количество кластеров

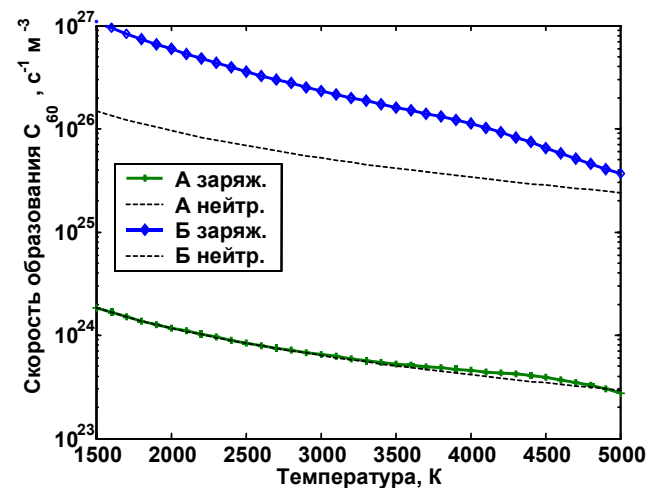


Рис. 7. Скорость образования фуллерена  $C_{60}$  в зависимости от температуры при самосогласованной электронной концентрации.



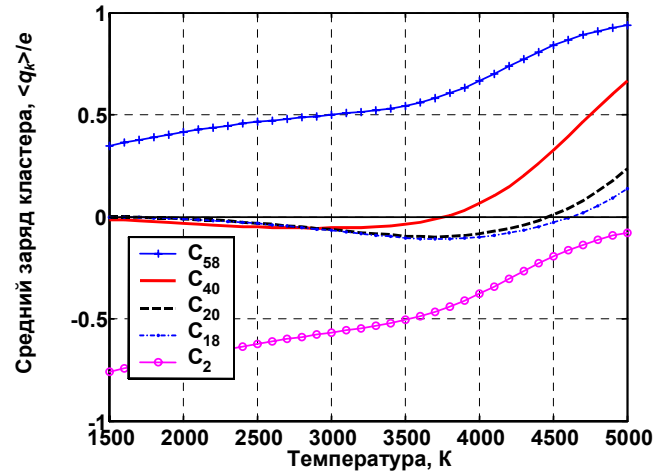


Рис. 8. Средний заряд всех кластеров, кластера  $C_2$ ,  $C_{20}$  и  $C_{40}$  в зависимости от температуры при самосогласованной электронной концентрации.

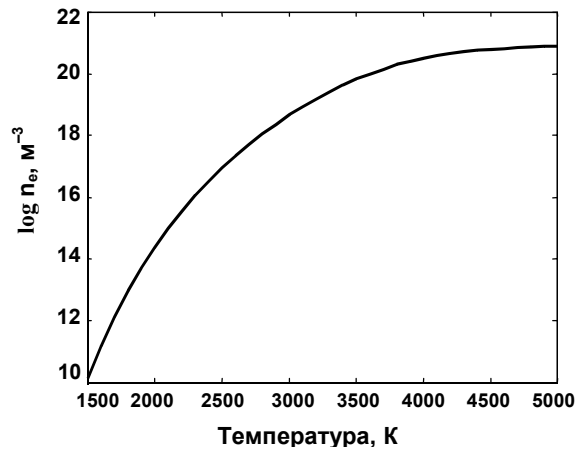


Рис. 9. Зависимость электронной концентрации от температуры при самосогласованном расчете с учетом квазинейтральности плазмы.

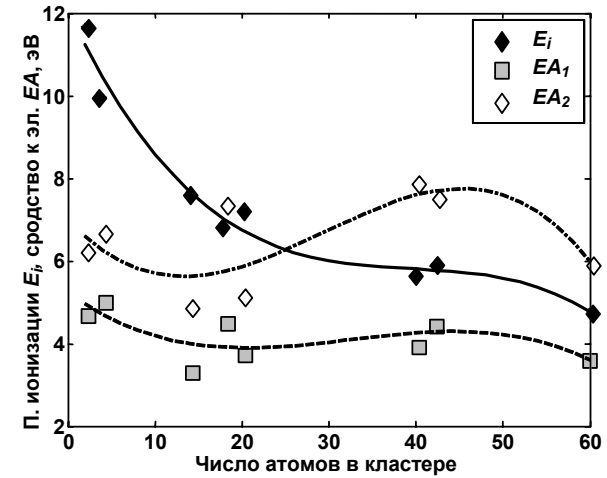


Рис. 10. Потенциал ионизации, сродство к электрону и к двум электронам, интерполированные на диапазон кластеров от  $C_2$  до  $C_{60}$ .

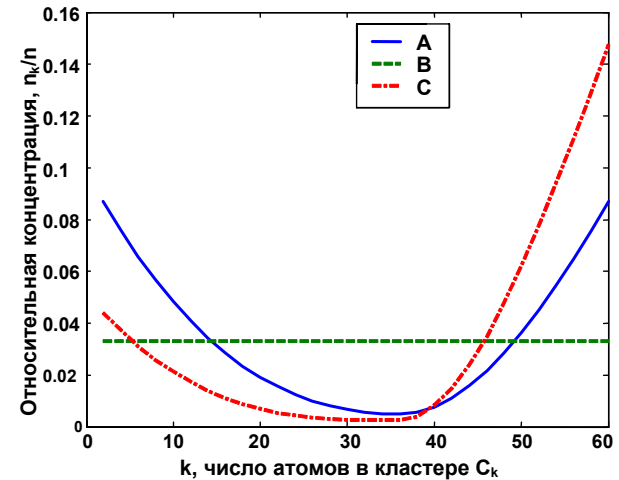


Рис. 11. Варианты распределения концентрации углеродных кластеров в плазме (в относительных единицах) по размерам, использованные в расчетах. Распределение A взято из работы [4]; B – распределение, соответствующее одинаковой концентрации всех кластеров; C – распределение, соответствующее большому накоплению фуллеренов.

с четным числом атомов в сотни раз превышает количество кластеров с нечетным числом атомов. Поэтому в расчете предполагалось, что углеродный пар состоит из кластеров с четным числом атомов от  $C_2$  до  $C_{60}$ . Значения потенциалов ионизации и сродства к электрону из таблицы 4 были интерполированы на весь ряд кластеров (рис. 10). Распределение по массам данных кластеров было взято из работы [4] (рис. 11, А).

Далее для каждой температуры на основе уравнений Саха вычислялась сумма зарядов всех углеродных кластеров и гелия и из нее определялась концентрация электронов.

На рис. 7 приведены скорость образования фуллерена  $C_{60}$  ( $R_{12}$ ) в зависимости от температуры при самосогласованной электронной концентрации. Пунктиром обозначена скорость образования фуллерена  $C_{60}$  ( $R_0$ ), рассчитанная из сечения столкновений  $\sigma_0$ , не учитывающего заряды кластеров. Скорость образования  $R_0$  растет с уменьшением температуры, поскольку давление считается постоянным. Поэтому при уменьшении температуры уменьшается занимаемый газом объем, т.е. увеличивается концентрация всех его компонент. На рис. 8 для данного расчета приведены зависимости средних зарядов кластеров от температуры (в величинах заряда электрона). На рис. 7 хорошо видно, что скорость образования фуллерена  $R_{12} > R_0$ , когда средние заряды реагирующих кластеров имеют разный знак.  $R_{12} < R_0$ , когда средние заряды совпадают по знаку, и  $R_{12} \approx R_0$ , когда средние заряды близки к нулю. Скорость  $R_{12}$  образования фуллерена по схеме Б с учетом зарядов кластеров значительно превышает скорость  $R_0$  для схемы Б без учета зарядов кластеров, т.к. на данном интервале температур средние заряды  $C_2$  и  $C_{58}$  всегда велики по модулю и противоположны по знаку (рис. 8). По схеме А величина  $R_{12}$  превышает менее, чем на 10% величину  $R_0$  только вблизи температуры 4500К (рис. 7).

Видно, что во всех трех расчетах наблюдается четко выраженный максимум скорости образования фуллерена  $C_{60}$ . Чтобы получить более полную картину зависимости скорости образования фуллерена  $C_{60}$  от температуры и концентрации электронов (рис. 12) была рассчитана суммарная скорость образования по всем одностадийным реакциям, приводящим к образованию  $C_{60}$  при коагуляции кластеров  $C_k$  и  $C_m$ , таких, что  $k+m=60$ :

$$R_{60} = \sum_{k+m=60} n_k n_m v_{km} \sigma_{km}.$$

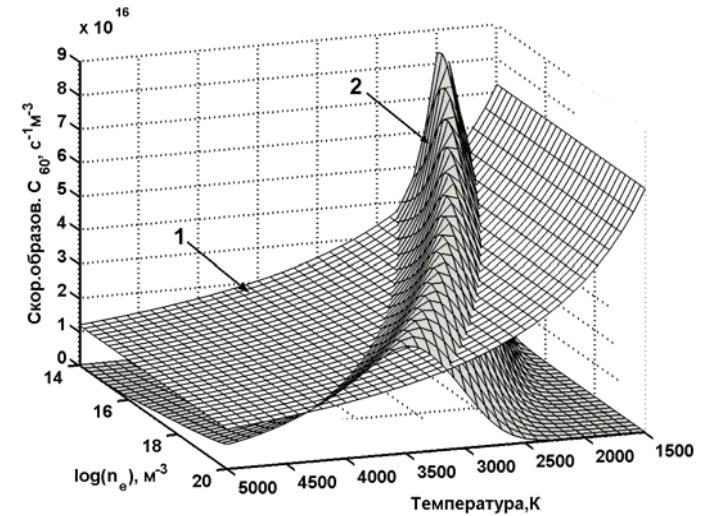


Рис. 12. Скорость образования фуллерена  $C_{60}$  в зависимости от температуры и концентрации электронов. 1 – без учета зарядов, 2 – с учетом зарядов реагирующих кластеров.

Из рис. 12 видно, что скорость образования фуллерена  $C_{60}$  имеет характерный максимум в области температур 2500–3000К и концентрации электронов  $\sim 10^{16} \text{ м}^{-3}$ .

Для коагуляции кластеров различных размеров необходимы различные оптимальные значения температуры и электронной концентрации, соответствующие максимальной скорости коагуляции этих кластеров. Спектральные исследования многих авторов, например, Д. Афанасьева, И. Блинова, А. Богданова и др. [5], показали, что при синтезе фуллеренов основную роль играют молекулы  $C_2$ . Примем предположение, что основные пути сборки кластеров и фуллеренов в том числе, проходят при участии  $C_2$ . Тогда из рис. 13 видим, что скорость образования кластеров с различным числом атомов, по-разному зависит от величины электронной концентрации. Скорость образования малых кластеров максимальна при электронных концентрациях порядка  $10^{16} \text{ м}^{-3}$ , а скорость образования больших кластеров максимальна при концентрациях порядка  $10^{17} \text{ м}^{-3}$ .

Учитывая то, что оптимальные скорости реакций слияния реализуются при различных концентрациях электронов и

температуре, синтез фуллеренов будет проходить наиболее эффективно при периодическом изменении электронной концентрации, т.е., при возникновении ионизационной волны. Приведенные выше рассуждения, как и обзор методов плазменного получения фуллеренов показывают, что синтез зависит, кроме температуры и величины электронной концентрации еще и от периодического их изменения.

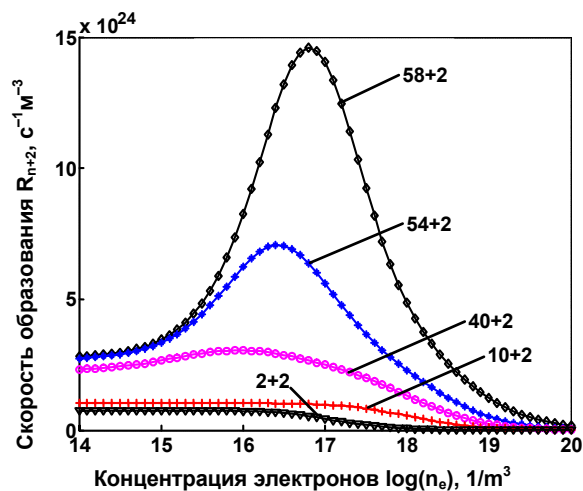


Рис. 13. Скорость реакции присоединения  $C_2$  к различным кластерам в зависимости от концентрации электронов при температуре 2500 К.

Вывод о том, что заряженные кластеры должны оказывать влияние на процесс образования фуллеренов находится в согласии с экспериментальным опытом [6, 7]. Углеродные кластеры могут иметь положительный, отрицательный или нулевой средний заряд, в зависимости от величины электронной концентрации (рис. 4). При нулевом среднем заряде отрицательный член в формуле сечения столкновения равен нулю и сечение много больше, чем в случае, когда заряды кластеров имеют одинаковый знак. Самый благоприятный случай реализуется, когда заряды кластеров имеют разные знаки (табл. 5). Как следует из рис. 4 это должны быть кластеры, существенно отличающиеся по размеру.

Для случая, когда в разных областях плазмы существует разная электронная концентрация, можно обеспечить заряд разной величины даже для кластеров одинакового размера. В этом случае

процессы коагуляции кластеров, т.е. образование фуллеренов, будут идти более эффективно. Получить различную электронную концентрацию в различных областях плазмы можно, обеспечив возбуждение ионизационных волн.

На рис. 14 приведен экспериментальный график для распределения электронной концентрации и температуры электронов в ионизационной волне [8]. Такая структура ионизационной волны характерна как для движущейся, так и для неподвижной волны большой амплитуды. Относительные изменения концентрации всегда в несколько раз больше относительных изменений температуры электронов. Это связано с сильной зависимостью коэффициента ионизации от  $T_e$  в слабо ионизованной плазме.

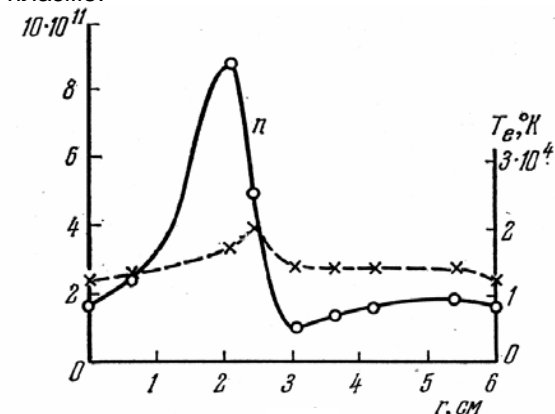


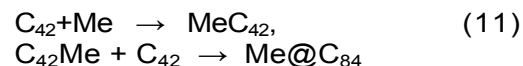
Рис. 14. Изменение концентрации и температуры электронов в пределах страты.

## 5. Теоретические оценки образования эндодральных фуллеренов и гетерофуллеренов с учетом заряда кластеров

Нами было проведено исследование влияния заряда углеродных кластеров и атомов металла на образование металлофуллеренов. В качестве примера был выбран эндодральный комплекс  $Me@C_{84}$  с благородными металлами Pt, Ir, Zr-металлами Fe, Ni и металлами подгруппы скандия: Sc, Y. Входными данными для расчетов являлись: расход гелия, углерода и внедряемого металла. Также задавалось начальное распределение потока углерода по кластерам различной величины. Расход веществ брался в соответствии с экспериментальными данными

для установки, описанной в работе [9], и составил: гелий - 10 л/мин, углерод - 0.17 г/мин, металл - 0.05 г/мин. Было использовано несколько распределений углеродных кластеров по концентрациям для сравнения. В качестве основного было использовано распределение кластеров, теоретически полученное в [4] на основе решения уравнений кинетики.

Мы использовали один из возможных путей встраивания атома металла в молекулу фуллерена; вначале атом металла образует химическую связь с кластером  $C_{42}$  при столкновении, далее полученный кластер  $MeC_{42}$ , сталкиваясь с другим кластером  $C_{42}$ , образует при благоприятных условиях молекулу металлофуллерена (рис. 15):



Аналогично, для чистого фуллерена  $C_{84}$  был принят следующий путь сборки из двух кластеров  $C_{42}$ :

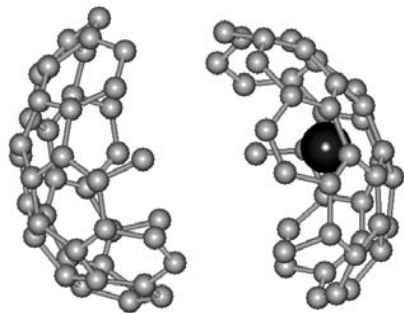


Рис. 15. Модель сборки эндоэдрального фуллерена из двух частей.

Для диапазона температур от 1500 К до 5000 К были рассчитаны скорости образования металлофуллерена  $Me@C_{84}$  и фуллерена  $C_{84}$ . На рис. 16 приведены вероятности образования металлофуллерена с металлами Sc, Y, Fe, Ni, Pt, Ir для различных температур. На этом же рисунке для сравнения приведены скорости образования металлофуллеренов, рассчитанные без учета заряда (линии без маркеров), т.е. для случая, когда сечение столкновения принималось равным  $\sigma_0$ .

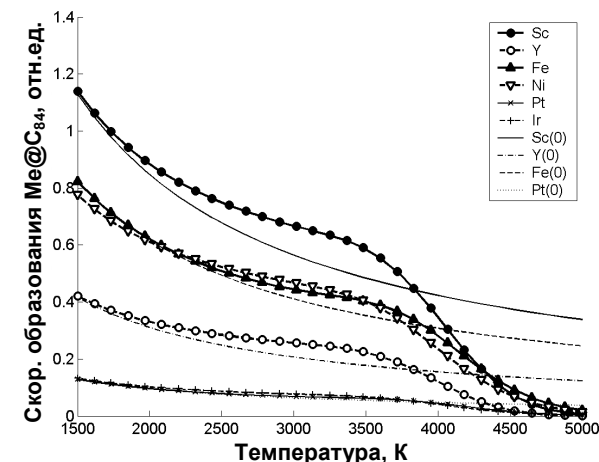


Рис. 16. Вероятность образования эндоэдрального фуллерена  $Me@C_{84}$  в зависимости от температуры для различных металлов. Линиями без маркеров изображены скорости образования металлофуллерена без учета зарядов.

Расчет сделан с учетом различной заряженности кластеров и металла. Проведенные расчеты показывают, что вероятность получения эндоэдральных фуллеренов со Sc намного выше чем, например, с Pt. Эти результаты совпадают с экспериментальными наблюдениями. Например, в книге И.В. Золотухина Ю.Е. Калинина и О.В. Стогней [10] уже высказывалась идея о том, что ионизационный потенциал металлического атома может влиять на образование металлофуллерена.

Существует большой класс фуллеренов, у которых один или несколько углеродов замещены атомами другого элемента. Эти вещества называются гетерофуллеренами. Много надежд исследователи связывают с азот- и борозамещенными фуллеренами. Однако эти вещества пока еще только обнаружены физическими методами, требующими ничтожное количество для их регистрации, например масс-спектральным методом. Это связано с тем, что не найдено способа эффективного их получения.

Проведенные нами расчеты методом псевдопотенциала и методом РМЗ подтвердили, что  $C_{59}B$  - это устойчивая молекула (рис. 17). Энергия связи фуллерена  $C_{60} = -495.6$  эВ, энергия связи  $C_{59}B = -492$  эВ., разница составляет 2.5 эВ при температуре 2100 К.

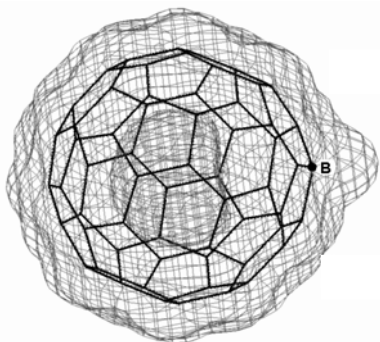


Рис. 17. Изопотенциальная поверхность борозамещенного фуллера  $C_{59}B$  для величины электростатического потенциала  $E = 1.36$  эВ ( $0.05 e/a_0$ ). Дипольный момент  $d = 2.5 \cdot 10^{-30}$  Кл·м ( $0.75 D$ ).

## 6. Синтез и исследование борозамещенного фуллера.

Для получения борозамещенных фуллеренов мы использовали метод синтеза и установку, описанные в работе [9]. В поток углеродно-гелиевой плазмы вводился порошок  $B_2O_3$ . Оксид бора был использован в качестве допанта в соответствии с приведенной выше моделью образования фуллеренов и фуллереновых производных с учетом заряда иона. Действительно, в плазме, при температуре 6000 – 7000 К должны образовываться анионы бора и появляется реальная возможность сфероидальному кластеру взаимодействовать с анионом бора и достроиться до гетерофуллереновой молекулы.

Полученная при таких условиях фуллеренсодержащая сажа исследовалась масс-спектральным методом (рис.18). Анализ молекулярного состава проводился на времяпролетном масс-спектрометре Bruker BIFLEX III с ионизацией методом лазерного пучка.

Далее было проведено экстрагирование фуллеренов из сажи бензолом. Анализ молекулярного состава образца проводился на масс-спектрометре МИ 1201, переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований.

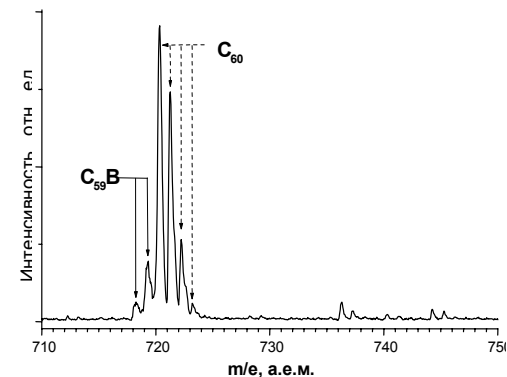


Рис. 18. Часть масс-спектра фуллереновой сажи, синтезированной при введении бора.

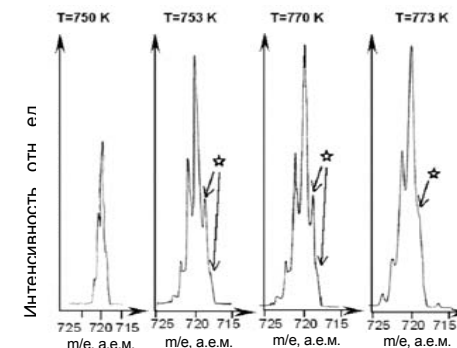


Рис. 19. Часть масс-спектра фуллеренового экстракта, синтезированного при введении бора. Приведено изменение спектра с ростом температуры. Звездой отмечены пики, соответствующие массе фуллера  $C_{59}B$ .

Вещество сублимировалось из эффузионной камеры при ионизации методом электронного удара (60-80 эВ). При температурах ниже 715 К в масс-спектре были обнаружены ионы с отношением  $m/e = 720, 721, 722, 723$ , отвечающие ионизационному составу молекулы  $C_{60}$ . Недостаточно высокое разрешение прибора не позволило зарегистрировать ионы с  $m/e$  менее 720, характерные для  $C_{59}B$ , поэтому дальнейшие измерения проводились при более высоких температурах. Это дало возможность поддерживать достаточно большие интенсивности ионных токов при уменьшении ширины входной щели электрометрического усилителя и тем самым добиться большего разрешения. Типичная картина в области масс с  $m/e$  717-725 показана на рис. 19.

Исследования показали, что при температурах 720-790 К ионный ток  $C_{59}V^+$  составляет величину, меньшую по сравнению с током  $C_{60}^+$ . При увеличении температуры наблюдалось еще большее относительное уменьшение соотношения этих токов. Первое объясняется более низкой летучестью  $C_{59}V$  по сравнению с  $C_{60}$ , второе – выгоранием  $C_{59}V$  из смеси (или из твердого раствора). Найденная температурная зависимость (15) отношения ионных токов  $C_{59}V^+/C_{60}^+$ , оказалась прямо пропорциональна отношению давления пара  $C_{59}V$  к давлению пара  $C_{60}$  (табл. 5). Это позволило оценить термодинамические параметры процесса сублимации  $C_{59}V$ .

$$\lg(P_{C_{59}V}/P_{C_{60}}) = -((1.68 \pm 0.70) \cdot 10^3)/T + (1.85 \pm 0.92) \quad (15)$$

$$P_{C_{60}}^0 = \left( \frac{-9154 \pm 150}{T} + (8.28 \pm 0.2) \right) Pa \quad (16)$$

Предполагая активности  $C_{59}V$  и  $C_{60}$  равными единице, используя зависимость (16), получим

$$\Delta_S H_T^0(C_{59}V) = (208 \pm 18) \frac{kJ}{\text{моль}} \quad \Delta_S S_T^0(C_{59}V) = (98 \pm 18) \frac{kJ}{\text{моль} \cdot K}$$

$$\lg P_{C_{59}V}^0 = \left( \frac{-10838 \pm 166}{T} + (5.12 \pm 0.73) \right) \cdot 9,81 \cdot 10^4 Pa$$

Большая энтальпия сублимации  $C_{59}V$  по сравнению с  $C_{60}$  вполне объяснима наличием у  $C_{59}V$  дипольного момента и, следовательно, более сильным межмолекулярным взаимодействием.

Табл. 5. Логарифм отношения давления  $C_{59}V$  к давлению  $C_{60}$  для некоторых m/e.

m/e	$\lg(P_{C_{59}V}/P_{C_{60}})$	$1/T \cdot 10^3$
719	-0,495	1,391
753	-0,377	1,328
769	-0,238	1,300
770	-0,279	1,299
790	-0,299	1,266
773	-0,418	1,294
757	-0,408	1,321

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные расчеты энергий образования молекул фуллеренов показали, что заряд кластеров существенно влияет на энергетику образования фуллеренов. С другой стороны, величина и знак заряда кластера зависит от температуры и электронной концентрации в плазме. То, что температура является определяющим параметром плазмы при фазовом переходе углеродного пара в конденсированное состояние - факт очевидный и разработчики установок по производству фуллеренов его учитывают. Впервые нами показана не только управляющая роль электронной концентрации в образовании фуллеренов, но и механизм этого управления.

Стало понятно, почему метод синтеза фуллеренов, разработанный немецкой группой ученых под руководством В. Кретчера остается до сих пор одним из наиболее эффективных. Углеродно-гелиевая плазма, покинув область дугового разряда, остывает при давлении 100-200 Тор. Эта область параметров плазмы отличается ионизационной неустойчивостью. Обычно при таких параметрах наблюдаются ионизационные волны. Как показывают расчеты, выполненные в рамках теории кластерной плазмы, изменения электронной плотности приводят к изменениям величины заряда углеродных кластеров. При небольшом заряде, графитовые плоскости преобразуются в сфероидальные кластеры, которые объединяются в замкнутые поверхности, в том числе и в фуллерены. При этом процесс слияния термодинамически более выгоден, если кластеры, из которых формируются фуллерены, заряжены. Квантовомеханические расчеты показали, что кластер из атомов углерода расположенных в узлах шестиугольников, может преобразовываться в кластер с пятиугольником, т.е. в сфероидальный кластер, который уже может достраиваться до молекулы фуллерена.

Колебания электронной плотности имеют еще и другой механизм влияния на синтез фуллеренов, который можно считать основным. Действительно, следовые количества фуллеренов наблюдаются при конденсации углеродного пара даже с очень низкой степенью ионизации. Наибольшее процентное содержание фуллеренов в угольном конденсате, полученном плазменным методом, наблюдается при синтезе по методу В. Кретчера, который отличается от других методов параметрами плазмы, при которых обычно возникает ионизационная неустойчивость, т.е.

ионизационные волны. На примере расчета двух путей возможной сборки фуллеренов методами квантовой механики, с учетом классической статистики, было показано, что наиболее эффективно синтез фуллеренов должен идти при возникновении ионизационных волн. В этом случае параметры плазмы с колебаниями электронной плотности будут соответствовать максимальной вероятности образования фуллеренов.

Приведенные выше рассуждения показывают, что имеется реальная возможность синтезировать фуллерены при любых давлениях. Для этого необходимо в остывающей углеродно-гелиевой плазме осуществлять колебания электронной плотности, например, возбуждением вынужденных ионизационных волн. Это уже реализовано в установке, работающей на частоте тока питающего дугу  $10^3$ - $10^5$  кГц. При питании разряда током этой частоты отпадает необходимость внешнего воздействия на плазму с целью получения колебаний электронной плотности, так как сам ток разряда осуществляет это воздействие.

Хорошим доказательством правомочности модели формирования фуллеренов и фуллереновых производных можно считать успешный синтез борозамещенного фуллерена, содержание которого в фуллереновой смеси составило величину превосходящую 11%.

В получении результатов, представленных в пунктах 1–5, принимали участие Г.Н.Чурилов, А.С.Федоров, П.В.Новиков; в пункте 6 – Г.Н.Чурилов, А.С. Алиханян, М.И. Никитин, Н.В. Булина, А.Л. Емелина, Г.А. Глущенко, Н.Г.Внукова

Работа выполнена при поддержке фонда INTAS (грант 2399), федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники», при поддержке Российской академии наук (поддержка фундаментальных и прикладных исследований молодых ученых РАН) и Министерства образования (грант 05.01.001).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чурилов Г.Н. К вопросу о переходе углеродной плазмы в фуллереновое состояние углерода: Препринт № 810Ф. – Красноярск: Институт физики СО РАН, 2000. – 18 с.
2. G.N. Churilov, P.V. Novikov, V.E., V.A. Lopatin, N.G. Vnukova, N.V. Bulina, S.M. Bachilo, D.Tsyboulski, R.B.Weisman. Electron density as the main parameter influencing the formation of fullerenes in a carbon plasma. // ФТТ. – 2002. – Т.44. – Вып.4. – С.406-409.
3. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – М.:Наука. – 1987. – 590с.
4. Нерушев О.А., Сухинин Г.И. Кинетика образования фуллеренов при электродуговом испарении графита. // ЖТФ. – 1997. – Т.67. – Вып.2. – С.41-49.
5. Афанасьев Д.А., Блинов И., Богданов А. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде. // ЖТФ. –1994. –Т.64. Вып.10. – С. 76-90.
6. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. The success in synthesis of macroscopic quantities of  $C_{60}$  // Chem.Phys. Let. – 1990. –V.170. –P.167.
7. Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Каратаев В.И. Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов. // ПЖТФ. – 1999. – Т.25. – Вып.5. – С.35-40.
8. Недоспасов А.В. Страты. // УФН. – 1968. – Т.94. Вып.3. – С. 439–462.
9. Чурилов Г. Н. Плазменный синтез фуллеренов // Приборы и техника эксперимента. –2000. –№1. –С.5–15.
10. И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней Новые направления физического материаловедения. – Воронеж: Издательство Воронежского государственного университета, 2000. – 360 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. Влияние зарядов углеродных кластеров на процесс образования из них молекулы фуллерена .....	3
2. Оценки скорости образования фуллерена C <sub>60</sub> в зависимости от параметров углеродно-гелиевой плазмы .....	7
3. Средний заряд частиц в плазме в условиях термодинамического равновесия .....	8
4. Сечения столкновений кластеров и вероятность образования фуллеренов .....	10
5. Образование эндодральных фуллеренов и гетерофуллеренов с учетом заряда кластеров .....	25
6. Синтез и исследование борозамещенного фуллерена.....	28
.....	30
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	
СПИСОК	
ЛИТЕРАТУРЫ.....	

Научное издание

Г.Н. Чурилов, А.С. Федоров, П.В. Новиков,  
А.С. Алиханян, М.И. Никитин, Г.А. Глущенко,  
Н.В. Булина, А.Л. Емелина, Н.Г. Внукова

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И  
МЕХАНИЗМЫ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ  
МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА И ФУЛЛЕРЕНОВЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ В ИОНИЗИРОВАННОМ  
УГЛЕРОДНОМ ПАРЕ