

**ПОЛИМЕРЫ ИЗ C<sub>60</sub> БАРЕЛЕНОВ****Л.А.Чернозатонский<sup>1)</sup>, Е.Г.Гальперн\*, И.В.Станкевич\*****Институт биохимической физики РАН, 117334 Москва, Россия****\*Институт элементо-органических соединений РАН****117813 Москва, Россия**

Поступила в редакцию 2 апреля 1998 г.

Проведено моделирование структуры димеров, тримеров и цепочек из ковалентно связанных мономеров C<sub>60</sub> бочкообразного типа (барреленов) с различными типами связей. Рассчитанные расстояния между центрами молекул внутри барреленой цепи (0.70–0.74 нм) и между осями симметрии цепочек (0.63–0.77 нм) сопоставимы с подобными расстояниями на поверхности подвергнутых высоким давлениям (~ 10 ГПа) и нагреву (~ 700 К) фуллеритов, полученных группой Давыдова [3]. В рамках модели объяснено образование особых двумерных структур (треугольники, квадраты, цепи с изломом, звезды), наблюдаемых экспериментально, и построены 3D полимерные структуры из барреленов C<sub>60</sub> с плотностью, близкой к плотности полученных ранее образцов.

PACS: 64.48.+с, 81.05.Тр

Воздействие на фуллерит C<sub>60</sub> высоких давлений  $P \sim 10$  ГПа и температур  $T \sim 1000$  К приводит к появлению высокотвердых многофазных структур – молекулярный поликристалл превращается в различные фазы ковалентно связанных молекул C<sub>60</sub> [1–3].

Недавно методами атомной силовой микроскопии (АСМ) на поверхности образца C<sub>60</sub>, синтезированного при 9.5 ГПа и 673 К, были обнаружены цепи и ассоциаты молекул с необычными расстояниями между центрами молекул внутри цепи –  $0.65 \pm 0.04$  нм и между осями симметрии цепей –  $0.77 \pm 0.06$  нм [3]. Поскольку в полимерных цепях из икосаэдрических фуллеренов (I<sub>h</sub>)–C<sub>60</sub>, связанных между собой четырехчленными "2+2" циклами, центры мономеров расположены на расстоянии 0.91–0.92 нм [4,5], то для объяснения результатов работы [3] ее авторы предложили следующую модель поликонденсации: при взаимодействии двух фуллеренов C<sub>60</sub> в одном из них происходит потеря 5 (или 6) атомов цикла, а образовавшийся фрагмент C<sub>55(54)</sub> присоединяется к атомам пятичленного (или шестичленного) цикла другого C<sub>60</sub>, так что эти атомы становятся насыщенными – sp<sup>3</sup>-гибридизованными. В [3] предполагалось, что в такой линейной цепи межзвенные расстояния будут равны 0.67 или 0.65 нм. Однако оценки этих размеров производились по известной геометрии фуллерена C<sub>60</sub> [4] без учета искажений углов и длин углеродных связей в фуллереновом звене C<sub>55(54)</sub>. Мы рассчитали псевдотримеры C<sub>168</sub> и C<sub>170</sub> методом ММ2 (рис.1) и обнаружили, что внутренний фрагмент C<sub>55(54)</sub> вытягивается вдоль оси цепи  $x$  и имеет размер  $D_x = 0.76$  (и 0.74) нм, соответственно. Так как поперечный диаметр этого фрагмента равен  $D_y = 0.66$  (и 0.67) нм, то при взаимодействии Ван-дер-Ваальса (ВдВ) центры мономеров, стоящих друг против друга в соседних поликонденсированных цепях, должны располагаться на расстоянии не меньше, чем 1 нм (мы считаем расстояние между ближайшими атомами в соседних молекулах равным 0.3 нм при ВдВ взаимодействии, то есть таким же, как в обычном C<sub>60</sub> фуллерите

<sup>1)</sup> e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

[4]), а при "2+2" циклоприсоединении – на  $\approx 0.9$  нм, что также не соответствует эксперименту [3]. Кроме того, вращением двух цепей ( $C_{55(54)}n$ ) с параллельными осями симметрии невозможно подобрать такое положение, при котором пентагональные (или гексагональные) грани в звеньях соседних цепей оказались бы параллельны. Поэтому невозможно получить двумерную (2D) структуру при "поликонденсации" этих цепей с уходом уже из звена  $C_{55(54)}$  еще 5 или 6 атомов. По этой же причине трудно смоделировать трехмерную (3D) "поликонденсированную" структуру при уходе уже из звена  $C_{50(48)}$  еще 5 или 6 атомов. Отметим также, что данные масс-спектрометрического анализа образцов [3] свидетельствуют о сохранении углеродного остова  $C_{60}$  в качестве их структурной единицы. Перечисленные выше аргументы показывают неадекватность интерпретации наблюдений [3] в рамках модели поликонденсации.

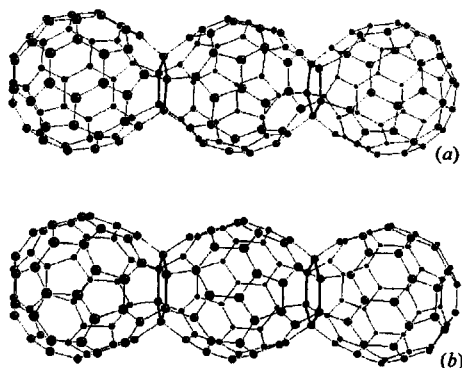


Рис.1. Структура "поликонденсированных" псевдотримеров  $C_{170}$  (а) и  $C_{168}$  (б). Жирными линиями выделены пятичленные и шестичленные циклы из  $sp^3$ -атомов

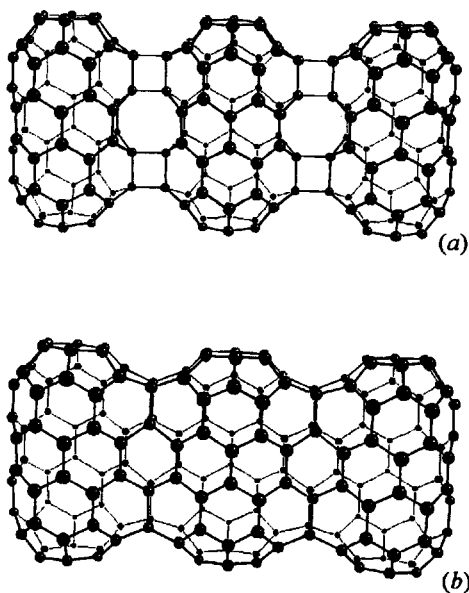


Рис.2. Структуры линейных тримеров из барреленов  $C_{60}$  со связыванием типа А (а) и типа О (б)

В данной работе предлагается иное описание строения необычных  $C_{60}$  структур [3], основанное на трансформации шарообразных молекул  $C_{60}$  в "бочонки" и полимеризации последних. Расчет структур из фуллеренов (рис.1) и барреленов (рис.2–4) проводился методом молекулярной механики (ММ2) по программе ALCHEMY.

Заметим, что при комнатной температуре и  $P \cong 10$  ГПа молекулы  $C_{60}$  упруго деформируются. Их полимеризация осуществляется только при нагреве ( $T > 400$  К) и выдержке образца в таких критических условиях [1–3]. Из-за поликристалличности образца на каждый микрокристаллик фуллерита скорее всего действует негидростатическое давление. При дальнейшем нагреве и быстром охлаждении происходит переориентация самих молекул  $C_{60}$  и их изомеризация с образованием новых метастабильных структур.

**Цепи из барреленов.** Мы полагаем, что в процессе преимущественно "кольцевого" сжатия цилиндрического образца [3] и последующего отжига происходит трансформация икосаэдрического фуллерена в баррелен [6, 7]: перегруппировка в каркасе  $C_{60}$  только 6 атомов, при которой 6 пентагонов располагаются вокруг одного вершинного гексагона, другие 6 – вокруг противоположного гексагона, образуя в промежутке цилиндрический графеновый фрагмент с диаметром 0.47 нм. Из-за большой кривизны, приводящей к валентным углам, близким к случаю  $sp^3$ -атомов, баррелены при тех же условиях [3] полимеризуются. Ниже мы проведем расчеты нескольких характерных типов швов барреленов, которые дают геометрические параметры структур, приемлемые для объяснения результатов [3]. Будем в основном моделировать полимеризацию  $C_{60}$  в слое, где баррелены расположены на одном уровне рядом друг с другом с одинаковой ориентацией их осей по нормали  $z$ , на что указывает эксперимент [3].

Самый простой способ швов барреленов в цепь – тип связи  $A$  – можно осуществить с помощью двух "2+2" циклоприсоединений с участием двух C – C связей на образующих графенового фрагмента каждого баррелена (рис.2a). Таким образом можно построить линейные тримеры, тетрамеры и полимеры. Так, типу связи  $A$  соответствуют следующие параметры средней части тримера (в нм):  $D_y = 0.421$  – поперечный диаметр,  $D_x = 0.593$  – продольный диаметр,  $h = 0.906$  – высота каркаса (в направлении оси  $z$ ),  $p = 0.745$  – продольный размер звена, который можно использовать для оценки периода полимерной цепи; длины связей в четырехчленных циклах –  $d_x = 0.158$ ,  $d_{x1(x2)} = 0.152$  (0.155) близки к аналогичным значениям в димере из "2+2" связанных фуллеренов [4, 5]. Здесь в условиях полимеризации баррелен сплющивается. При учете ВдВ взаимодействия оси симметрии одинаково ориентированных соседних  $A$  цепочек отстоят друг от друга на расстоянии 0.72 нм.

При дополнительном сжатии возможна изомеризация в олигомерных структурах типа  $A$ , в результате которой четырехчленные циклы, лежащие в плоскости  $xz$ , переходят в перпендикулярную плоскость – рис.2b. Такая изомеризация сопровождается локальной перестройкой структуры кластера, в результате которой сближаются центры соседних мономеров. Подобный тип связи (тип "O"), рассмотренный Осавой с коллегами [8] для димера из  $C_{60}$  фуллеренов, оказался более энергетически выгодным по сравнению с типом связи  $A$ . Расчет дает следующие параметры средней части  $O$  тримера из барреленов (в нм):  $D_y = 0.474$ ,  $h = 0.894$ ,  $p = 0.702$ , длины сторон в прямоугольнике –  $d_x = 0.159$ ,  $d_y = 0.161$  – близки к размерам  $sp^3$  прямоугольника в  $O$  димере из фуллеренных "шаров" [8]. При учете ВдВ взаимодействия расстояние между осями симметрии соседних цепочек типа  $O$  будет равно 0.77 нм.

Как было указано ранее [7], баррелены могут ковалентно соединяться и по атомам на образующей цилиндрического фрагмента, включающей вершину, инцидентную гексагону и двум пентагонам (связь барреленов 2 и 3 на рис.3). Моделирование и оптимизация геометрии тримера из барреленов, полимеризованных при таком типе связи  $B$ , дает следующие параметры средней его части (в нм):  $D_y = 0.442$ ,  $D_x = 0.560$ ,  $h = 0.912$ ,  $p = 0.717$ . Оси симметрии  $B$  цепочек из стоящих друг против друга барреленов при учете ВдВ взаимодействия будут находиться на расстоянии 0.74 нм.

Таким образом, модели полимерных линейных цепочек барреленов типа  $A$ ,  $O$  и  $B$  дают геометрические параметры, весьма близкие к наблюдаемым расстояниям 0.7–0.8 нм между центрами молекул в полимерных  $C_{60}$  образцах [3].

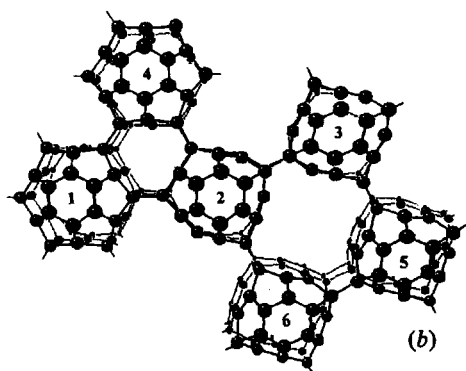
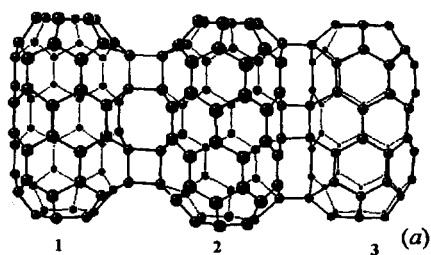


Рис.3. Структуры из барреленов с двумя типами связывания между мономерами: (а) вид спереди на тример 1-2-3 с "изломом"; (б) вид сверху на кластер из барреленов: тример 1-2-3 с "изломом" под углом  $\sim 30^\circ$ , треугольник из 1-2-4 молекул представляет часть треугольной 2D решетки, четырехугольник 2-3-5-6 барреленов – элементарная ячейка прямоугольной структуры, кластер из 1-2-3-6 барреленов – трехлучевая "звезда"

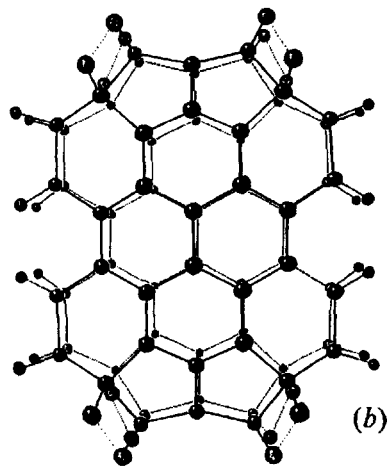
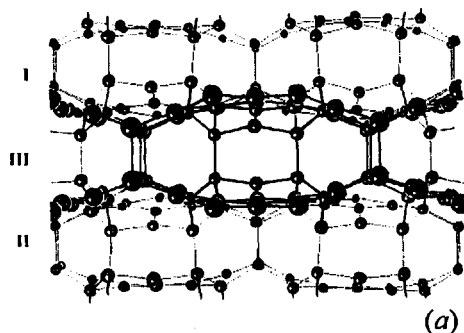


Рис.4. Структура 3D полимеризованных  $C_{60}$  барреленов со связью *O* типа внутри цепочек и "2+2" связью между крышками барреленов соседних слоев: (а) вид сверху – цепочки I и II расположены в одном и том же слое, а цепочка III – в соседнем, для наглядности баррелены представлены в усеченном виде; (б) вид спереди на центральный баррелен в цепочке III

Перейдем теперь к рассмотрению моделей необычных образований из двух, трех и более молекул, которые представлены на рис.3, 4 работы [3], но, к сожалению, не обсуждаются ее авторами.

**Димеры барреленов.** Расчет димеров из барреленов со связями типа *A*, *B* и *O* показывает, что в последнем расстояние между центрами, равное 0.63 нм, оказывается меньшим, чем в димерах *A* и *B* (0.69 и 0.67 нм). Мы рассчитали также геометрию димера *O'*, в котором один из мономеров сдвинут по направлению *z* на 0.5 h. В таком димере реализуется связывание по типу *O* с образованием одного насыщенного четырехчленного цикла, соединяющего нижнюю половину одного баррелена с верхней половиной другого. Здесь расстояние 0.57 нм между центрами проекций барреленов на *xy* плоскость оказалось еще меньше. Наличием димеров *O* и

$O'$  мы объясняем присутствие на рис. 3 (в центре) и 4 (в угловых районах) работы [3] сдвоенных молекул с расстоянием  $\leq 0.6$  нм между их центрами.

**Двумерные образования.** На тех же рисунках [3] видно, что цепи из молекул в некоторых местах меняют направление на угол  $17 - 35^\circ$ , а в других местах разветвляются или разрываются, причем на концах некоторых цепочек наблюдаются образования звездчатого или треугольного типов из молекул с расстоянием между центрами  $\leq 0.8$  нм. Излом линейной цепочки с углом  $\sim 30^\circ$  может являться следствием различного типа связывания ( $A$  и  $B$ ) между тремя последовательными мономерами (звеньями) цепочки – см. кластер из 1-2-3 молекул на рис.3. Аналогичным образом можно объяснить и возникновение излома цепи с углом  $\sim 90^\circ$  – кластер из 2-3-5 барреленов на рис.3а, где расстояние между центрами молекул 3 и 5 равно 0.69 нм. Поворот цепи на угол  $\sim 60^\circ$  может осуществиться при связи молекул по тому же типу, что и в основной линейной цепи – см., например, соединение  $A$  типа барреленов 1-2-6 на рис.3а. Из всего этого следует, что баррелен может группироваться с ковалентно связанными соседями в кластер молекул, образуя, например, "звезду" с тремя лучами. Отметим, что трехлучевая "звезда", весьма близкая по геометрии к кластеру из 1-2-3-6 молекул на рис.3б, видна вверху слева на АСМ изображении  $C_{60}$  образца рис.3 [3].

Три баррелена могут соединиться в правильный треугольник при одинаковом типе связи, например, 1-2-4 молекулы с  $A$  типом связи на рис.3б, когда расстояние  $a$  между центрами этих барреленов равно 0.69 нм (0.63 нм при  $O$  типе связи, 0.67 нм при  $B$  типе связи). На рис.4 работы [3] справа внизу видны подобные треугольные соединения молекул с  $a \approx 0.7$  нм – на этом факте авторы не акцентировали внимание, по-видимому, потому, что в рамках их модели связей фуллеренов "по общему гексагону или пентагону" сконструировать такой треугольник невозможно. В рамках нашей модели можно образовать 2D слой с треугольной (или ромбической) элементарной ячейкой, аналогичной ромбической 2D полимерной структуре из  $C_{60}$  фуллеренов [5], но с более высокой плотностью: 1 молекула на площади  $\approx 0.42$  нм<sup>2</sup>.

Ковалентное связывание четырех барреленов под углом  $90^\circ$  (кластер из 2-3-5-6 молекул на рис.3а) приводит к образованию прямоугольника из молекул с расстояниями между их центрами  $a, b = 0.69, 0.73$  (нм), и таким образом, можно образовать 2D прямоугольную решетку с плотностью 1 молекула на площади 0.50 нм<sup>2</sup>.

**3D структуры из барреленов.** Под действием давления и температуры молекулы  $C_{60}$  в условиях [3] могут образовывать следующие структуры из 1D, 2D и 3D полимеров.

а) При ВдВ сцеплении слоев ромбической 2D полимерной решетки (из треугольно связанных барреленов с параметром  $\approx 0.7$  нм) образуется кристалл, объемно-центрированная (ОЦ) ромбоэдрическая ячейка которого имеет параметр  $c \equiv 2h' = 2.22$  нм. Плотность  $\rho$  такого материала 2.6 г/см<sup>3</sup> близка к значению  $\rho$  образцов работы [3]. При сцеплении этих же слоев  $sp^3$ -связями (по три "2+2" связи на каждую крышку баррелена, см. более подробно [9]) и соответствующем изменении параметра  $c \equiv 2h'' = 2.06$  нм объем, приходящийся на 1 молекулу, будет равен 0.386 нм<sup>3</sup>. Плотность такого материала 3.1 г/см<sup>3</sup> приближается к плотности высокотвердых фуллеритов [1, 2].

б) Молекулярное взаимодействие между слоями полимерных барреленов с 2D прямоугольной решеткой приводит к образованию структуры с ОЦ орторомбической ячейкой (параметры:  $a, b, c = 0.69, 0.73, 2.06$  (нм)),  $\rho = 2.3$  г/см<sup>3</sup>.

в) При полимеризации барреленов в линейные цепочки типа *A* (или *B*) и сохранении ВдВ взаимодействия между ними как в слое, так и между самими слоями, образуется структура с ОЦ орторомбической ячейкой (параметры  $a, b, c = 0.74(0.72), 0.72(0.74), 2.2$  нм). Такая структура, образованная из ГЦК ячейки фуллерита, будет иметь плотность  $2.3 \text{ г/см}^3$ .

г) Мы полагаем, что, если градиенты давления и температуры невелики в выделенном объеме микрокристаллита, то слои из барреленовых цепочек могут в условиях [3] ковалентно сцепляться между собой и образовывать структуру из 3D полимеров  $C_{60}$ . На рис.4 показана одна из возможных схем такого сцепления – модель трех цепочек *O* типа, рассчитанная методом ММ2 (ср. рис.2b). Здесь каждый баррелен одного слоя связан "2+2" связями с "крышками" четырех молекул из соседнего слоя с такого же *O* типа цепочками, так что из 60 атомов 24 атома в нем оказываются с алмазоподобными  $sp^3$ -связями – рис.4b. Появление таких связей по вершинам барреленов соседних слоев приводит к сокращению расстояния между цепями внутри слоя и более сильному сплющиванию баррелена ( $D_y = 0.33$  нм), чем в отдельной цепи *O* типа структуры (в). Структура из повторяющихся слоев имеет ОЦ орторомбическую ячейку ( $a, b, c = 0.72, 0.63, 1.98$ ) с плотностью  $2.6 \text{ г/см}^3$ , близкой к значению  $2.6 \pm 0.2 \text{ г/см}^3$  для образцов в [3]. В ней присутствуют чисто графитовые фрагменты, периодически расположенные и соединенные между собой  $sp^3$ -связями. Поэтому такую структуру можно трактовать как псевдографитовую с периодом  $b = 0.63$  нм, проявляющимся в рентгеноструктурном анализе образцов [3].

В работе проведено моделирование структур полимеризованных  $C_{60}$  барреленов с целью объяснения необычных образцов  $C_{60}$  [3], подвергнутых высоким давлениям и температурам. Представлено широкое разнообразие  $sp^3$ -соединений барреленов, включая 2D и 3D полимерные структуры высокой плотности (таблицы позиций атомов рассмотренных структур можно получить у авторов). В рамках модели объяснены не только образование характерных линейных цепочек из  $C_{60}$ , но и кластеры из 2, 3 и 4-х молекул с размерами, несопоставимыми с геометрическими параметрами известных моделей фуллеренных полимеров [1–5].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-18445), Японским Обществом по Содействию Науке и Государственной российской программой "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 98-061).

- 
1. V.D.Blank, S.G.Buga, N.R.Serebryanaya et al., *Phys. Lett.* **A205**, 208 (1995).
  2. В.В.Бражкин, А.Г.Лямин, Ю.В.Антонов и др., *Письма в ЖЭТФ* **62**, 324 (1995).
  3. В.А.Давыдов, Л.С.Кошеварова, А.В.Рахманина и др., *Письма в ЖЭТФ* **38**, 467 (1996).
  4. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, and P.C.Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Acad. Press, San Diego, 1996.
  5. A.M.Rao, P.S.Eklund, U.D.Venkateswaran et al., *Appl. Phys.* **A64**, 231 (1997).
  6. L.A.Chernozatonskii, *Phys. Lett.* **A160**, 392 (1991).
  7. L.A.Chernozatonskii, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 229 (1993).
  8. Sh.Osawa, E.Osawa, and Yu.Hirose, *Fullerene Science & Technology* **3**, 565 (1995).
  9. L.A.Chernozatonskii, E.G.Galpern, and I.V.Stankevich, *Chem. Phys. Lett.* (1998) in press.