

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРИЗОВАННОЙ ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

В.А.Давыдов¹⁾, Л.С.Кашеварова, А.В.Рахманина, А.В.Дзябченко⁺,
В.Н.Агафонов^{*2)}, П.Дюбуа^{*2)}, Р.Сеоля^{*2)}, А.Шварк^{∇2)}

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Верещагина РАН
142092 Троицк, Московская обл., Россия

⁺ Физико-химический институт им.Карпова
103064 Москва, Россия

^{*} Laboratoire de Chimie Physique. JE 408, Faculte de Pharmacie
37200 Tours, France

[∇] Laboratoire de Chimie Physique des Materiaux Amorphes, Universite Paris Sud
91405 Orsay, France

Поступила в редакцию 19 июня 1997 г.

Методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света установлено, что полимеризация фуллерена C₆₀ при 1.5 ГПа и 723 К приводит к образованию орторомбической фазы, отличной от идентифицированной ранее орторомбической фазы высокого давления. С помощью расчета оптимальной упаковки линейных полимеров C₆₀ методом атом-атомных потенциалов определено, что энергетически выгодной структурой орторомбической фазы является структура с пространственной группой R₃mm, а не с предлагавшейся ранее Immm. Расчетное значение угла поворота полимерных цепей, отвечающее минимальной энергии упаковки, составило 61°. На основании полученных результатов проведено обсуждение механизмов образования полимеризованных фаз.

PACS: 62.50.+p, 74.70.Wz

Изучение превращений фуллерена C₆₀ при высоких давлениях и температурах показало, что идентификация различных углеродных состояний, образующихся в системе, представляет определенную сложность [1–8]. В работе [4] нами предложена схема классификации углеродных состояний, образующихся в условиях негидростатического сжатия фуллерита C₆₀ при давлениях до 10 ГПа и температурах до 1900 К. Используя в качестве критерия характер структурообразующего элемента (атом, молекула, полимолекулярный кластер), в системе выделялись различные типы углеродных состояний: молекулярные, полимолекулярные (полимеризованные и поликонденсированные) и атомные. При этом рентгенофазовый анализ полимеризованных состояний (ПС) был выполнен нами на основе фазовой идентификации, сделанной в работе [1]. В настоящей работе представляются экспериментальные результаты и результаты модельных расчетов, позволяющие уточнить ранее полученные данные по идентификации ПС.

Экспериментальная часть заключалась в синтезе ПС C₆₀ при различных *p*, *T*-параметрах, их выделении при нормальных условиях с помощью закалки под давлением и последующем анализе методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света (КРС). В качестве исходного использовался порошок фуллерита производства фирмы "Term USA" с содержанием

¹⁾ e-mail: vdavydov@ns.hppi.troitsk.ru

²⁾ V.Agafonov, P.Dubois, R.Ceolin, H.Szwarc.

C_{60} 99,9% мол. Обработка фуллерита проводилась в камерах высокого давления типа "Поршень – цилиндр" и "Тороид". Детали синтеза ПС описаны в [4]. Дифрактограммы порошкообразных образцов снимались на дифрактометре Simens D500 с CoK_{α} -излучением. Для изучения спектров КРС использовался спектрометр Bruker FT Raman RFS100 с длиной волны возбуждающего излучения 1064 нм.

Как уже отмечалось, ранее [4], на основании идентичности рентгеновских дифрактограмм, полученных нами и авторами [1], ряд ПС, образующихся при давлениях 2–10 ГПа и температурах ниже 673 К был отождествлен нами с орторомбической (О) фазой, идентифицированной первоначально при 8 ГПа и температуре 573 К [1], а затем и во всем диапазоне давлений 4 – 8 ГПа при температурах $\sim 473 - 573$ К [7]. В дальнейшем [8] было установлено, что в образцах, синтезированных при 1.5 ГПа и 723 К существует О фаза с параметрами решетки, отличными от предложенных в [1]. Обнаружение в системе двух О фаз, условно – орторомбической фазы высокого (ОФВД) и низкого (ОФНД) давлений, и потребовало более детального изучения этих двух состояний системы.

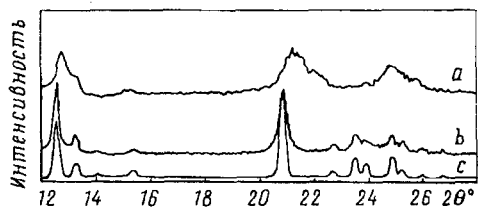


Рис.1. Экспериментальная дифрактограмма ОФВД (а) и экспериментальная (б) и расчетная (с) дифрактограммы ОФНД

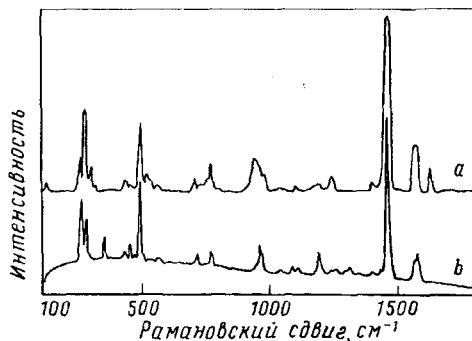


Рис.2. Спектры комбинационного рассеяния света ОФВД (а) и ОФНД (б)

На рис.1, 2 представлены рентгеновские дифрактограммы и спектры КРС образцов, полученных при 8 ГПа и температуре 573 К (ОФВД) и 1.5 ГПа и температуре 723 К (ОФНД). Как видно из рис.1, дифрактограмма ОФНД содержит большее число пиков, причем сами пики значительно уже. Индиферирование дифрактограммы ОФНД по одиннадцати хорошо разрешенным пикам с помощью программы DICVOL-91 [9] дало орторомбическую объемноцентрированную (Immm) ячейку с параметрами: $a = 0.9098(6)$, $b = 0.983(1)$, $c = 1.472(2)$ нм, содержащую две молекулы C_{60} . Расчетная дифрактограмма (рис.1с), построенная с помощью программы LAZY ROUTINE на основе геометрии полимерной цепи, предложенной в работе [10], обнаружила вполне удовлетворительное согласие с экспериментальной кривой, подтверждающее правильность определения метрики решетки. Однако попытка определения по экспериментальным данным ориентаций полимерных цепей, обусловленных поворотом цепи вокруг своей оси и приводящих в случае отличия угла поворота от 0 или 90° к изменению пространственной группы Immm на Pnmm, не дала определенного результата. Последнее связано с малой чувствительностью

дифракционной картины к повороту цепей и качеством образца, не позволившим получить дифрактограмму с большим числом хорошо разрешенных дифракционных пиков.

Поэтому с целью уточнения пространственной группы ОФНД был предпринят расчет оптимальной упаковки полимерных цепей по методу атом-атомных потенциалов с помощью программы РСМ [11]. В расчете энергия кристаллической структуры, вычисляемая с помощью эмпирического межмолекулярного потенциала, минимизировалась в отношении структурных параметров ОФНД, при этом геометрия полимерной цепи полагалась заданной, расстояние между центрами соседних молекул в цепи определялось величиной короткого периода решетки ОФНД, взятой из рентгеновского эксперимента. Межмолекулярный потенциал вычислялся как сумма атом-атомных потенциалов типа Леннард – Джонса, ответственных за ван-дер-ваальсово взаимодействие углеродных атомов, и кулоновских взаимодействий эффективных зарядов положительного и отрицательного знака, расположенных на серединах одинарных и двойных углерод-углеродных связей, соответственно. Задачей расчета было определение угла поворота, отвечающего оптимальной упаковке цепей. В результате было получено, что энергетически наиболее выгодной является упаковка с углом поворота 61° , то есть с симметрией $R\bar{1}nm$ (рис.3). В этом случае ячейка содержит две ориентации цепей, связанные операцией зеркального отражения, в отличие от $Immm$ группы, в рамках которой все цепи имеют одну и ту же ориентацию. При близких параметрах решеток, получаемых при расчете двух типов одноориентационных ($Immm$ – углы поворота 0 и 90°) и двухориентационной ($R\bar{1}nm$ – угол поворота 61°) моделей структуры, выигрыш по энергии в последнем случае составляет соответственно около 18 и 10.5 кДж/моль. Таким образом, хотя качество экспериментальных дифрактограмм ОФНД, снятых на порошке, не позволяет сделать однозначного выбора ориентационной модели структуры, модельный расчет говорит о предпочтительности $R\bar{1}nm$ упаковки.

Данные, представленные на рис.1, показывают, что дифрактограмма ОФНД заметно отличается от дифрактограммы ОФВД, которая, согласно [1], также индицируется в орторомбической ($Immm$, $Z = 2$) ячейке с параметрами: $a = 0.926$, $b = 0.988$, $c = 1.422$ нм. Хотя идентификация ПС системы, полученных при 8 ГПа и 573 К [1] и 4.8 ГПа и 523 К [7], в качестве индивидуальной О фазы вызывает некоторые сомнения.

Прежде всего, как отмечено в работе [8], вследствие большой ширины и малого числа четко выделяющихся дифракционных пиков дифрактограмма ОФВД может быть проиндицирована с одинаковыми качественными показателями как в орторомбической, так и ромбоэдрической ячейках. Трудность идентификации ПС, подобных ОФВД, в качестве О фазы фактически отмечена и в работе [2], в которой их пытались описать как ромбоэдрическую (R) фазу, хотя в окончательном варианте представили как $fcc(pC_{60})$ -фазу – гранецентрированную кубическую высокого давления, несмотря на проблемы и такого варианта индицирования, отмеченные самими авторами.

Обращает на себя внимание и то, что величина короткого периода решетки, совпадающего в структурных моделях О фазы с расстоянием между центрами соседних молекул в полимерной цепи, в случае ОФВД значительно выше теоретически рассчитанных 0.9127 [12], 9.11 [13], 0.906 нм [14] величин расстояния между молекулами C_{60} в линейном полимере.

Характер расщепления $Hg(1)$ моды, наличие в спектре КРС ОФВД (рис.2) линий при 523, 535, 1402, 1449, 1620 cm^{-1} и ряд других особенностей спек-

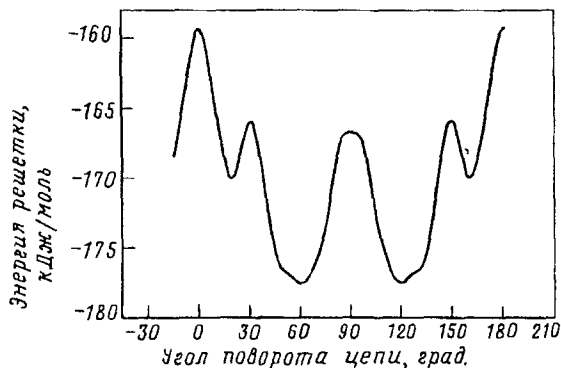


Рис.3. Энергия кристаллической решетки полимеризованной ОФНД в зависимости от угла поворота полимерной цепи вокруг своей оси

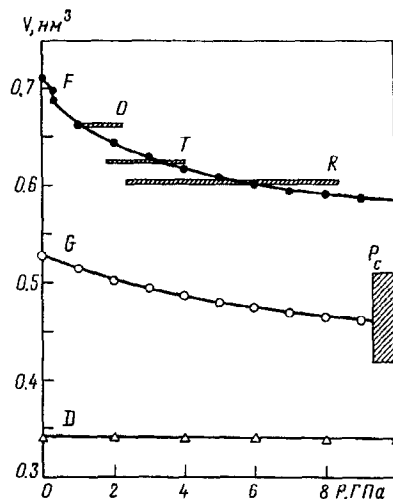


Рис.4. Изогермы сжатия фуллерита C_{60} (F) [15], графита (G) [16] и алмаза (D) [17] при 298 К и объемы в расчете на молекулу C_{60} , взятых при нормальных условиях полимолекулярных кристаллических ОФНД (O), T, R фаз и аморфных (P_c) состояний системы, образующихся при различных давлениях в интервале температур 573 – 1073 К

тра, присущих двумернополимеризованным состояниям, также свидетельствуют о том, что линейные полимеры C_{60} не являются единственными структурообразующими элементами ОФВД.

Неоднозначность интерпретации дифрактограмм ПС, получаемых под давлением при относительно низких температурах $\sim 323 - 573$ К, можно объяснить, если предположить, что эти ПС еще не являются сформировавшимися полимеризованными фазами (ПФ) с определенным типом кристаллической решетки, которые четко проявляются при температурах синтеза выше 573 К, а представляют собой некоторые промежуточные состояния с малой степенью трехмерного упорядочения.

Представление ПС, образующихся при давлениях до 8 ГПа и температурах 373–573 К, в качестве О фазы послужило основанием для предложения механизма образования слоистых тетрагональной (T) и R фаз за счет реакций $2 + 2$ циклоприсоединения между линейными полимерами C_{60} [7]. Однако, если для T фазы такой механизм образования нельзя исключить в принципе, хотя он и требует для О фазы энергетически не выгодной Immm упаковки, поскольку в противном случае (Pnmm упаковка с углом поворота отличным от 0 до 90°) двойные связи, вступающие в реакцию $2 + 2$ циклоприсоединения, удалены друг от друга либо не параллельны, то для R фазы он представляется практически не возможным, так как при этом даже Immm упаковка О фазы не отвечает условиям, необходимым для возникновения межцепных связей. Это позволяет предположить наличие механизма образования T и

R фаз, связанного с непосредственной двумерной полимеризацией молекул C_{60} и основанного на предположении о существовании при высоких давлениях ряда молекулярных упаковок C_{60} , выступающих в качестве молекулярных предшественников наблюдаемых ПФ и характеризующихся благоприятным, с точки зрения образования двумерных структурообразующих элементов этих фаз, взаиморасположением двойных связей соседних молекул. Пока нам не удалось обнаружить таких гипотетических молекулярных предшественников ПФ в эксперименте, но первые опыты моделирования их численным расчетом показывают возможность их существования. Сравнительный анализ объемов ПФ и находящихся в условиях сжатия молекулярных состояний позволяет полагать, что предлагаемый механизм образования ПФ возможен (рис.4). Размеры прямоугольников на рис.4 характеризуют область давлений синтеза и диапазон значений объемов соответствующих состояний системы, полученных нами при различных температурах синтеза. Из рис.4 видна корреляция между величинами объемов молекулярных состояний системы, сжатых при 298 К, и ПФ, образующихся при нагревании сжатых состояний выше 573 – 673 К при фиксированном давлении. Поскольку схема эксперимента по синтезу фаз высокого давления обычно заключается в нагружении образца до заданных значений давления при комнатной температуре и последующем нагреве его при фиксированной нагрузке, то можно полагать, что в этом случае нагрев системы "лишь" активизирует процессы образования ПФ, тогда как фактором, определяющим тип образующейся фазы, является величина давления, при котором находилась система в момент, предшествующий нагреванию. В частности, если при 1.5 ГПа величина объема сжатого при 298 К молекулярного кристалла C_{60} практически совпадает с величиной объема ОФНД, то представляется естественным, что основной ПФ, образующейся при 1.5 ГПа и 723 К является ОФНД. Следуя данной схеме, молекулярное состояние при 8 ГПа и 298 К представляется молекулярным предшественником ромбоэдрической, а не орторомбической фазы.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 97-03-33584а и 95-03-09418) и INTAS (грант 93-2133).

-
1. M.Nunez-Regueiro, L.Marques, J.-L.Hodeau et al., Phys. Rev. Lett. **74**(2), 278 (1995).
 2. Y.Iwasa, T.Arima, R.M.Fleming et al., Science **264**, 1570 (1994).
 3. I.O.Bashkin, V.I.Rashchupkin, A.F.Gurov et al., J. Phys. Condens. Matter. **6**, 7491 (1994).
 4. В.А.Давыдов, Л.С.Кашеярова, А.В.Рахманина и др., Письма в ЖЭТФ **63**, 778 (1996).
 5. C.S.Sundar, P.C.Sahu, V.S.Sactry et al., Phys. Rev. B **53**, 8180 (1996).
 6. V.D.Blank, S.G.Buga, N.R.Serebryanaya et al., Phys. Lett. A **200**, 149 (1996).
 7. L.Marques, J.-L.Hodeau, M.Nunez-Regueiro et al., Phys. Rev. B **54**, R12633 (1996).
 8. V.Agafonov, V.A.Davydov, L.S.Kashevarova et al., Chem. Phys. Lett. **267**, 193 (1997).
 9. A.Boultif and D.Louer, J.Appl. Crystallogr. **24**, 987 (1991).
 10. P.W.Stephens, G.Bortel, G.Faigel et al., Nature **370**, 636 (1994).
 11. А.В.Дзябченко, В.К.Бельский, П.М.Зоркий, Кристаллография **24**, 221 (1979).
 12. G.B.Adams, J.B.Page, O.F.Sankey et al., Phys. Rev. B **50**, 17471 (1994).
 13. D.Porezag, M.R.Pederson, T.Franenheime et al., Phys. Rev. B **52**, 14963 (1995).
 14. O.Chanvet, O.Oszlanyi, L.Forro et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 2721 (1994).
 15. H.A.Ludwig, W.H.Fietz, F.W.Hornung et al., Z. Phys. B **96**, 179 (1994).
 16. M.Hanfland, H.Beister, and K.Syassen, Phys. Rev. B **39**, 12598 (1989).
 17. И.В.Александров, А.Ф.Гончаров, А.Н.Зисман и др., ЖЭТФ **93**, 680 (1987).