

ИНДУЦИРОВАННАЯ ДАВЛЕНИЕМ ДИМЕРИЗАЦИЯ ФУЛЛУРЕНА C₆₀

В.А.Давыдов¹⁾, Л.С.Кашеварова, А.В.Рахманина, В.М.Сенявин⁺,
В.Агафонов^{*2)}, Р.Сеоля^{*2)}, А.Шварк^{□2)}

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

⁺ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
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 27 октября 1998 г.

После переработки 17 ноября 1998 г.

Димеризация фуллерена C₆₀ в условиях квазигидростатического сжатия при температурах выше 293 К исследовалась методами ИК спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и рентгеновской дифракции. Полученные зависимости содержания димера (C₆₀)₂ в продуктах полимеризации фуллерита от давления, температуры и времени обработки свидетельствуют о том, что димеризация имеет место уже при комнатной температуре по всей области давлений выше ~ 1.0 ГПа. Однако, по крайней мере при температурах выше 400 К, димеризация не приводит к формированию димерной фазы в качестве стабильной модификации системы, поскольку димер оказывается промежуточным продуктом превращения. Показано, что при 423 К увеличение времени выдержки приводит к уменьшению содержания димерной фракции в образцах и образованию линейных (при 1.5 ГПа) и двумерных (при 6.0 ГПа) полимеров, являющихся структурообразующими элементами орторомбической и ромбоэдрической полимеризованных фаз.

PACS: 62.50.+p, 74.70.Wz

Димер (C₆₀)₂, образующийся в результате реакции 2+2 циклоприсоединения [1], будучи наиболее распространенным объектом теоретических исследований среди полимеризованных состояний (ПС) фуллерена, вплоть до недавнего времени оставался настолько слабо изученным экспериментально, что даже сама идентификация димерных молекул среди других продуктов полимеризации представляла существенную проблему.

Дело в том, что обычно основные задачи, связанные с идентификацией ПС, удается решать методами колебательной спектроскопии в сочетании с рентгеновской, электронной или нейтронной дифракциями в случаях, когда ПС являются кристаллическими. Дополняя друг друга, указанные методы анализа позволяют определить как строение молекул полифуллеренов, так и основные параметры структуры твердого тела, образуемого этими молекулами. Примерами успешной идентификации ПС, позволившей определить молекулярную структуру, характеристические

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

²⁾ V.Agafonov, R.Ceolin, H.Szwarc

спектры полимерных молекул и предложить модели кристаллических решеток, могут быть исследования орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) фаз высокого давления фуллерена C_{60} [2–8], а также исследования полимеров, наблюдаемых в соединениях фуллерена, интеркалированных щелочными металлами [9–11].

Но поскольку получить кристаллическую фазу на основе нейтрального димера длительное время не удавалось, заключения о возможности существования молекул $(C_{60})_2$ в качестве продукта полимеризации, делавшиеся на основании сравнения расчетных [12–15] и экспериментальных ИК и КР спектров [16–18], строго говоря, оставались предположительными. Так, полагая, что признаками образования димера в спектрах КР являются появление линии при 96 см^{-1} , приписываемой межшаровому колебанию димерной молекулы, и смягчение $A_g(2)$ моды, локализованной в исходном фуллерите при 1469 см^{-1} , до $1462\text{--}1463\text{ см}^{-1}$, было предположено, что димеризация молекул C_{60} имеет место как при фотополимеризации фуллерена при температурах $\sim 380\text{ К}$ [16], так и при полимеризации под давлением в области $1.0\text{--}1.5\text{ ГПа}$ и температурах $500\text{--}700\text{ К}$ [17, 18].

Однако недавно на основе механохимических реакций фуллерена с цианидом калия [19, 20], а затем и литием [21] удалось синтезировать образцы чистого димера $(C_{60})_2$, его кристаллосольвата с орто-дихлорбензолом и уточнить структуру и спектральные ИК [20] и КР [21] характеристики димерной молекулы. Появление четких критериев идентификации молекулы $(C_{60})_2$, потребовавшее по сути пересмотра интерпретации значительной части ранее полученных результатов по полимеризации фуллерена, одновременно сделало возможным исследование роли димеризации в этих процессах. Настоящая работа посвящена изучению роли димеризации в процессах индуцируемой давлением полимеризации фуллерена C_{60} .

Экспериментальная часть работы заключалась в синтезе различных состояний высокого давления, образующихся при обработке фуллерита C_{60} в области давлений до 10 ГПа , температурах $293\text{--}623\text{ К}$ и временах выдержки от 1 до 100000 с , выделения этих состояний при нормальных условиях методом закалки под давлением и их последующем анализе методами рентгеновской дифракции, ИК и КР спектроскопии. В качестве исходного материала был взят порошок фуллерита с содержанием C_{60} 99.9% мол. Детали синтеза, проводившегося с использованием аппаратов высокого давления "Максим" (типа "поршень–цилиндр") и "Тороид", описаны в [22]. Дифрактограммы снимались на порошках с помощью дифрактометра INEL CPS120 с $\text{Cu K}\alpha_1$ -излучением. Спектры КР исследовались на спектрометре Bruker FT Raman RFS100 с длиной волны лазерного возбуждающего излучения 1064 нм . ИК спектры образцов, в виде таблеток с бромидом калия толщиной 0.1 мм и содержанием продукта обработки фуллерита 3% вес., регистрировались на спектрофотометре Specord M 80 (Карл Цейсс).

На рис.1 представлены ИК спектры фуллерита C_{60} и образцов, полученных в результате его обработки при $1.5, 4.0, 6.0\text{ ГПа}$ и комнатной температуре, в области $400\text{--}900\text{ см}^{-1}$, наиболее чувствительной к наличию межшаровых ковалентных связей. Как следует из рисунка, наблюдаемая в спектре исходного фуллерита (рис.1а) слабая широкая полоса при 796 см^{-1} запрещенного по симметрии в молекуле C_{60} колебания уже при давлении обработки 1.5 ГПа (рис.1б) оформляется в линию, достигающую $1/3$ интенсивностей соседних запрещенных мод. В спектре также появляется

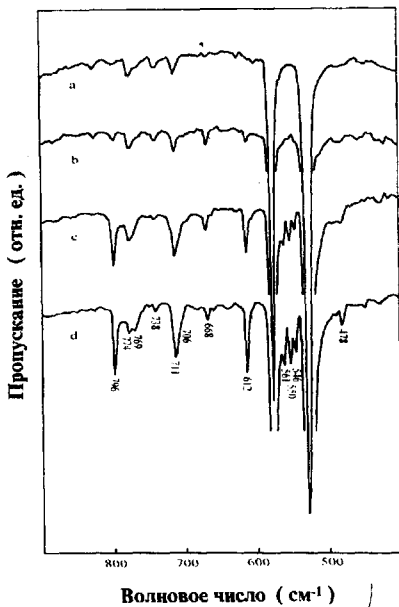


Рис.1. ИК спектры исходного фуллерита (а) и образцов, полученных в результате его обработки в течение 1000 с при температуре 293 К и давлениях 1.5 (b), 4.0 (c), 6.0 (d) ГПа

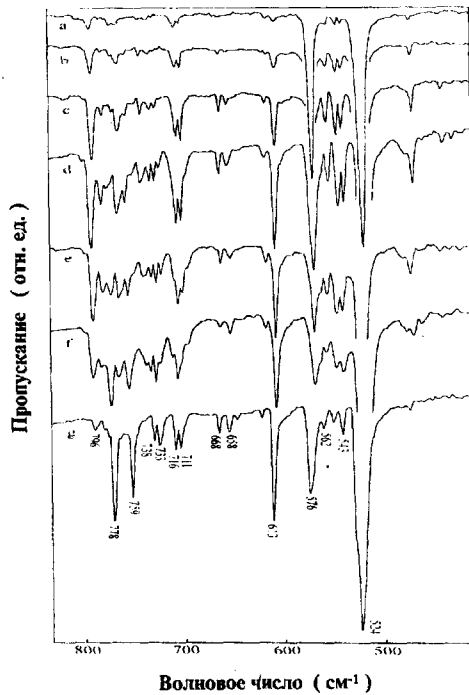


Рис.2. ИК спектры образцов, полученных в результате обработки фуллерита при 1.5 ГПа, температуре 423 К, в течение 1 (а), 10 (b), 100 (c), 1000 (d), 10000 (e), 50000 (f) с, и образца (g) с содержанием О-фазы свыше 90% мол

линия при 612 см^{-1} . С повышением давления обработки в ИК спектрах наблюдаются более заметные изменения, состоящие в появлении других полос в областях, запрещенных в икосаэдрической симметрии колебаний, их расщеплении (полосы $774, 711, 561, 550, 546, 478\text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о понижении молекулярной симметрии. Проявление колебания при 612 см^{-1} , не имеющего аналога в молекуле C_{60} , говорит об образовании новых ковалентных связей. Сравнение этих результатов с данными работы [20] показывает, что основные особенности полученных спектров можно объяснить образованием димера, яркими характеристическими линиями которого являются линии при 796 и 478 см^{-1} . Таким образом, индуцируемая давлением димеризация C_{60} имеет место даже при комнатной температуре. Из рис.1 следует также, что содержание димера в рассматриваемых образцах определяется давлением обработки.

Спектры КР не столь чувствительны к происходящим в системе изменениям, поскольку линия 96 см^{-1} , использование которой, в виду отсутствия наложений, в качестве аналитической линии димера наиболее удобно, имеет сравнительно малую интенсивность. Поэтому несмотря на то, что общие признаки полимеризации при 293 К начинают проявляться в КР спектрах образцов, полученных уже при давлениях выше 2.5 ГПа , в смещении, расщеплении мод молекулы C_{60} и появлении новых колебаний (линии при $259, 296, 515, 945, 971, 1467\text{ см}^{-1}$ и др.), однозначное заключение о наличии димера на основании КР спектров трудно сделать даже для образца,

обработанного при 6.0 ГПа и содержащего по данным ИК поглощения $\sim 20\%$ мол. $(C_{60})_2$.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при 293 К, свидетельствуют о том, что димеризация C_{60} не приводит к резким изменениям структуры дифракционной картины по сравнению с исходным фуллеритом. Изменения проявляются в уширении дифракционных пиков исходного фуллерита и некотором смещении положений их максимумов в сторону больших углов. Причем величины этих изменений определяются давлением и временем изотермической выдержки. Очевидно, что такая эволюция дифрактограмм, отражающая тенденцию к уменьшению среднего по системе межмолекулярного расстояния, свидетельствует также о том, что в твердых растворах димера в мономере, образующихся на первых стадиях реакции, ориентация димерных молекул носит случайный характер.

С целью изучения возможности получения чистой димерной фазы на основе индуцируемой давлением димеризации было проведено изучение кинетики димеризации для ряда сечений p, T -диаграммы.

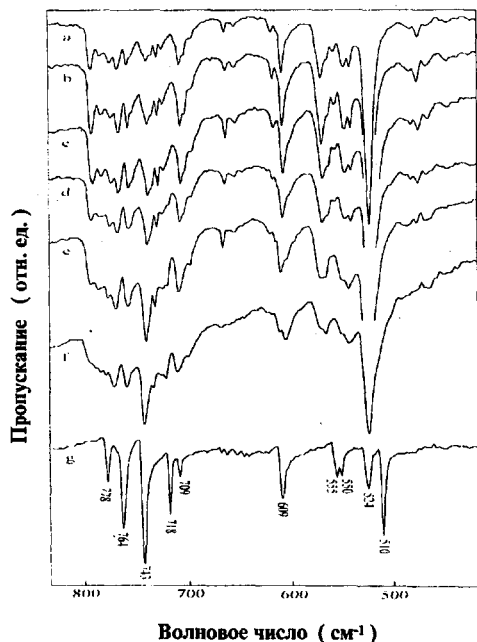


Рис.3. ИК спектры образцов, полученных в результате обработки фуллерита при 6.0 ГПа, температуре 423 К, в течение 1 (а), 10 (b), 100 (с), 1000 (d), 10000 (e), 50000 (f) с, и образца R-фазы (g)

На рис.2, 3 показана эволюция ИК спектров образцов, полученных при давлениях 1.5 и 6.0 ГПа, в зависимости от времени изотермической выдержки при температуре 423 К. На рис.2g, 3g также приведены ИК спектры образцов O- и R-фаз, полученных нами соответственно при 1.3 ГПа – 560 К и 6.0 ГПа – 900 К. Следует заметить, что если ИК спектр образца R-фазы идентичен спектрам этой фазы, опубликованным ранее [2,5], то приведенный спектр O-фазы представляется наиболее качественным из известных [5] вследствие высокого содержания O-фазы в полученных образцах.

Как следует из рис.2, увеличение времени обработки вначале ведет к возрастанию относительных интенсивностей полос димера, что говорит о росте концентрации $(C_{60})_2$ в образцах, которая достигает максимальных значений ($\sim 80\%$ мол.) при вре-

менах выдержки ~ 1000 с. Однако при дальнейшем увеличении времени обработки относительные интенсивности пиков димера уменьшаются на фоне одновременного повышения интенсивности группы полос, например при $759, 778 \text{ см}^{-1}$, характерных для линейных $(\text{C}_{60})_n$ полимеров – структурообразующих элементов О-фазы (рис.2г). Аналогичная картина проходящего через максимум изменения содержания димера прослеживается в КР спектрах, поскольку вследствие высокой концентрации димера в образцах, полученных при 423 К , регистрация молекул $(\text{C}_{60})_2$ уже не представляет особого труда.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при 1.5 ГПа и 423 К димерное состояние является не конечным, а промежуточным продуктом превращения системы. И, следовательно, можно предположить, что стабильной при данных p, T -параметрах является не димерная, а О-фаза фуллерена (отмеченная в работах [6–8] как О' или "орторомбическая низкого давления"). Заметим, что получение последней в чистом виде в этих условиях требует времен обработки, превышающих 100000 с.

Анализ ИК спектров, представленных на рис.3, показывает, что при 6.0 ГПа и 423 К образования чистой димерной фазы также не происходит. Но в отличие от ситуации, имеющей место при 1.5 ГПа , уменьшение относительных интенсивностей полос димера с ростом времени обработки сопровождается возрастанием интенсивностей полос, в частности при $743, 764, 718 \text{ см}^{-1}$, характерных для структурообразующих элементов не О-, а R-фазы (рис.3г) [5]. Таким образом, и при 6.0 ГПа димерная фракция, максимальная концентрация которой ($\sim 50\%$ мол.) достигается при временах обработки в несколько десятков секунд, является промежуточным продуктом превращения, тогда как конечным продуктом представляется R-фаза. Хотя завершение формирования R-фазы, как и в случае О-фазы при 1.5 ГПа , требует значительного увеличения времени обработки.

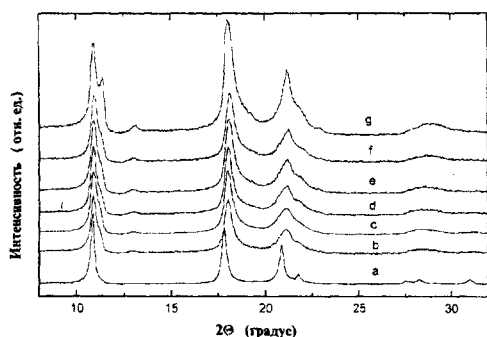


Рис.4. Рентгеновские дифрактограммы исходного фуллерита (а) и образцов, полученных в результате его обработки при 6.0 ГПа , температуре 423 К , в течение 1 (b), 10 (c), 100 (d), 1000 (e), 10000 (f), 50000 (g) с

Иллюстрацией последнего вывода может служить представленная на рис.4 эволюция рентгеновских дифрактограмм образцов, ИК спектры которых приведены на рис.3. Дифрактограммы образцов с временами обработки $1-10000$ с свидетельствуют о значительном разупорядочении в системе вследствие гомогенной димеризации мономера, приводящей к возникновению твердых растворов со случайной ориентацией димерных молекул. Кристаллическое упорядочение системы, связанное с формированием R-фазы, начинает проявляться в расщеплении некоторых пиков лишь при временах обработки ~ 50000 с. Хотя даже в этом случае однозначное индентифицирование дифрактограммы в ромбоэдрической ячейке представляется затруднительным, и только данные ИК и КР спектров, свидетельствующие о присутствии в образцах

структурообразующих элементов R-фазы, позволяют сделать заключение о том, что в системе идет процесс формирования R-фазы.

Таким образом, хотя формат письма не позволяет привести экспериментальных данных, относящихся к другим температурам изобарических сечений p, T - диаграммы при 1.5 и 6.0 ГПа, все они показывают, что димеризация фуллерена C_{60} является важным этапом эволюции системы при высоких давлениях и температурах и, следовательно, должна учитываться как при обсуждении механизмов полимеризации, так и при интерпретации ранее полученных результатов по идентификации и свойствам состояний высокого давления фуллерита, особенно образующихся при температурах ниже 623 К и малых временах обработки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 97-03-33584) и фонда INTAS (грант # 93-2133).

-
1. A.M.Rao, P.Zhou, K.-A.Wang et al., *Science* **259**, 955 (1993).
 2. Y.Iwasa, N.Arima, R.M.Fleming et al., *Science* **264**, 1570 (1994).
 3. M.Nunez-Regueiro, L.Marques, J.-L.Hodeau et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
 4. C.H.Xu and G.E.Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 274 (1995).
 5. A.M.Rao, P.C.Eklund, J.-L.Hodeau et al., *Phys. Rev.* **B55**, 4766 (1997).
 6. R.Moret, P.Launois, P.-A.Persson et al., *Europhys. Lett.* **40**, 55 (1997).
 7. V.Agafonov, V.A.Davydov, L.S.Kashevarova et al., *Chem. Phys. Lett.* **267**, 193 (1997).
 8. В.А.Давыдов, Л.С.Кашеварова, А.В.Рахманина и др., *Письма в ЖЭТФ* **66**, 110 (1997).
 9. P.W.Stephens, G.Bertel, G.Faigel et al., *Nature* **370**, 636 (1994).
 10. Q.Zhu, D.E.Cox, and J.E.Fischer, *Phys. Rev.* **B54**, 11849 (1996).
 11. G.Olzlanyi, G.Bortel, G.Faigel et al., *Phys. Rev.* **B54**, 11849 (1996).
 12. M.Menon, K.R.Subbaswamy, and M.Sawtarie, *Phys. Rev.* **B49**, 13966 (1994).
 13. G.B.Adams, J.B.Page, O.F.Sankey et al., *Phys. Rev.* **B50**, 17471 (1994).
 14. D.Porezag, M.R.Pederson, Th.Frauenheim et al., *Phys. Rev.* **B52**, 14963 (1995).
 15. D.Porezag, G.Jungnickel, Th.Frauenheim et al., *Appl. Phys.* **A64**, 321 (1997).
 16. B.Burger, J.Winter, and H.Kuzmany, *Z. Phys.* **B101**, 227 (1996).
 17. P.A.Persson, U.Edlund, P.Jacobsson et al., *Chem. Phys. Lett.* **258**, 540 (1996).
 18. V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina et al., *Carbon* **35**, 735 (1997).
 19. G.-W.Wang, K.Komatsu, Y.Murata et al., *Nature* **387**, 583 (1997).
 20. K.Komatsu, G.-W.Wang, Y.Murata et al., *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, vol. 4, Eds. K.M.Kadish and R.S.Ruoff, Pennington: Electrochemical Society, 1997, p.291.
 21. S.Lebedkin, A.Gromov, S.Giesa et al., *Chem. Phys. Lett.* **285**, 210 (1998).
 22. В.А.Давыдов, Л.С.Кашеварова, А.В.Рахманина и др., *Письма в ЖЭТФ* **63**, 778 (1996).