

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина  
Российской Академии Наук

*На правах рукописи*

**Давыдов Валерий Александрович**

**Полимеризованные состояния высокого давления фуллерена C<sub>60</sub>:  
синтез, идентификация и исследование свойств**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва – 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. Полифуллерены, как новые формы углерода.....</b>	<b>17</b>
1.1. Углеродные материалы. Общий обзор.....	17
1.2. Фуллерен $C_{60}$ .....	30
1.2.1. Структура молекулы $C_{60}$ .....	31
1.2.2. Колебательные спектры $C_{60}$ .....	35
1.2.3. Кристаллические фазы фуллерена $C_{60}$ .....	39
1.2.4. Термодинамические свойства конденсированных состояний $C_{60}$ .....	48
1.2.5. Фуллерен $C_{60}$ при высоких давлениях и температурах.....	49
<i>Заключение</i> .....	65
<b>ГЛАВА 2. Экспериментальная часть.....</b>	<b>67</b>
2.1. Материалы.....	67
2.2. Методика исследований и аппаратура высокого давления.....	67
2.2.1. Аппаратура высокого давления для <i>ex situ</i> исследований.....	68
2.2.1.1. Аппарат высокого давления «Максим» – малоградиентная камера для синтеза искусственных материалов.....	69
2.2.1.2. Камера высокого давления «Чечевица».....	71
2.2.1.3. Камера высокого давления «Тороид».....	72
2.2.1.3. Камера высокого давления «Двойной тороид».....	73
2.2.1.4. Многопуансонный аппарат высокого давления «USSA-2000».....	74
2.2.2. Аппаратура высокого давления для <i>in situ</i> исследований.....	75
2.3. Методы исследований состояний высокого давления при нормальных условиях.....	80
<i>Заключение</i> .....	82
<b>ГЛАВА 3. Превращения фуллерита <math>C_{60}</math> при высоких давлениях.....</b>	<b>83</b>
3.1. Превращения фуллерита $C_{60}$ при высоких давлениях и сдвиговых деформациях.....	83
3.2. Превращения фуллерита $C_{60}$ при высоких давлениях и температурах.....	91
<i>Заключение</i> .....	117
<b>ГЛАВА 4. Индуцируемая давлением димеризация <math>C_{60}</math> .....</b>	<b>120</b>
4.1. Кинетика индуцируемой давлением твердофазной димеризация $C_{60}$ .....	121
4.2. Структура димеризованных состояний $C_{60}$ .....	140
4.2.1. Структурные модели кристаллических упаковок димерных молекул $(C_{60})_2$ .....	140
4.2.2. Структурные модели разупорядоченных упаковок димерных молекул $(C_{60})_2$ .....	145
<i>Заключение</i> .....	150
<b>ГЛАВА 5. Кристаллические полимерные фазы <math>C_{60}</math>: получение, идентификация, определение структуры.....</b>	<b>152</b>
5.1. Орторомбическая полимерная фаза $C_{60}$ .....	152
5.1.1. Получение однофазных поликристаллических образцов орторомбической полимерной фазы $C_{60}$ . Структурные модели орторомбической фазы.....	152
5.1.2. Получение монокристаллических образцов и уточнение структуры орторомбической полимерной фазы $C_{60}$ .....	161
5.2. Тетрагональная полимерная фаза $C_{60}$ .....	165
5.2.1. Получение однофазных поликристаллических образцов тетрагональной полимерной фазы $C_{60}$ . Структурные модели тетрагональной фазы.....	165
5.2.2. Получение монокристаллических образцов и уточнение структуры тетрагональной полимерной фазы $C_{60}$ .....	175

5.3.	Ромбоэдрическая полимерная фаза $C_{60}$ .....	183
5.3.1.	Получение однофазных поликристаллических образцов ромбоэдрической полимерной фазы $C_{60}$ . Структурные модели ромбоэдрической фазы.....	183
5.3.2.	Уточнение структуры ромбоэдрической полимерной фазы $C_{60}$ .....	190
	<i>Заключение</i> .....	191
<b>ГЛАВА 6. Колебательные спектры полимеризованных состояний <math>C_{60}</math>.....</b>		<b>194</b>
	<i>Заключение</i> .....	215
<b>ГЛАВА 7. Термодинамические свойства полимерных фаз <math>C_{60}</math>.....</b>		<b>217</b>
7.1.	Определение температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций димерной фазы $C_{60}$ при нормальном давлении.....	217
7.2.	Определение термодинамических характеристик процессов термической деполимеризации полимерных фаз $C_{60}$ при нормальном давлении.....	224
7.3.	Определение температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций полимерных фаз $C_{60}$ при нормальном давлении.....	231
7.4.	Относительная стабильность мономерных и полимерных фаз $C_{60}$ при различных давлениях и температурах.....	245
7.4.1.	Определение термодинамических функций мономерных и полимерных фаз $C_{60}$ при нормальном давлении в интервале температур 0–1000 К.....	245
7.4.1.1.	Расчет термодинамических функций мономерных фаз $C_{60}$ .....	245
7.4.1.2.	Расчет термодинамических функций полимерных фаз $C_{60}$ .....	248
7.4.2.	Определение термодинамических функций мономерных и полимерных фаз $C_{60}$ при высоких давлениях в интервале температур 0–1000 К.....	258
7.4.3.	Равновесная p–T фазовая диаграмма фуллерена $C_{60}$ .....	264
	<i>Заключение</i> .....	268
<b>ГЛАВА 8. Химические свойства полимерных фаз <math>C_{60}</math>.....</b>		<b>270</b>
	<i>Заключение</i> .....	286
<b>ГЛАВА 9. Превращения полимерных фаз <math>C_{60}</math> при высоких давлениях.....</b>		<b>288</b>
9.1.	Фазовое превращение димеризованного состояния $C_{60}$ при высоких давлениях.....	288
9.2.	Превращения орторомбической полимерной фазы $C_{60}$ при высоких давлениях.....	293
9.2.1.	Фотоиндуцируемая полимеризация орторомбической фазы $C_{60}$ под давлением.....	294
9.2.2.	Индукцируемая давлением полимеризация орторомбической фазы $C_{60}$ .....	304
9.2.3.	Изучение превращений орторомбической полимерной фазы $C_{60}$ под давлением с использованием рентгеновского синхротронного излучения.....	310
9.3.	Превращения тетрагональной полимерной фазы $C_{60}$ при высоких давлениях.....	312
	<i>Заключение</i> .....	317
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>		<b>320</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>		<b>326</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>		<b>345</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Открытие фуллеренов и других новых аллотропных форм углерода стало одним из наиболее ярких событий в химии последних десятилетий. Фундаментальное значение работы Крото с соавторами, с лаконичным названием « $C_{60}$ : букминстерфуллерен» [1], заключалось, прежде всего, в том, что она показала, что довольно многочисленные известные ранее модификации углерода, такие как графит, алмаз и разного рода аморфные состояния (стеклоуглерод, сажа и др.) отнюдь не исчерпывают всего возможного многообразия форм существования этого уникального химического элемента, возникающего благодаря удивительной пластичности  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованных состояний атомов углерода. Продемонстрировав принципиальную возможность получения новых форм углерода в процессе охлаждения углеродной плазмы, авторы [1] по существу предложили и инструмент создания новых типов модификаций углерода, что привлекло внимание многих исследователей к проблемам синтеза и изучения свойств этих материалов.

Развитие исследований в этом направлении вскоре привело к разработке эффективных технологий получения фуллеренов [2-4] и обнаружению целого ряда других наноразмерных аллотропных модификаций углерода: одностенных и многостенных нанотрубок [5], сферических луковиче-(онионо-)подобных частиц [6], полиэдральных частиц [7], углеродных частиц конической формы [8].

Благодаря этим работам фуллерены и другие наноразмерные образования углерода из объектов камерных теоретических исследований, проводившихся и до момента их получения, стали объектами всестороннего экспериментального изучения. В частности, говоря о фуллерене  $C_{60}$ , можно отметить, что впервые вопросы о возможности существования, природе устойчивости и свойствах углеродного кластера  $C_{60}$  со структурой усеченного икосаэдра были рассмотрены теоретически Осавой [9], Бочваром и Гальперн [10] задолго до открытия этого фуллерена. Однако отсутствие реальных образцов  $C_{60}$  не позво-



ляло оценить по достоинству значение этих первых и, как казалось, довольно абстрактных работ по теоретическому моделированию углеродных кластеров с различной структурой. Их подлинная значимость стала очевидной лишь с выходом работы [1], авторы которой, как нередко бывает в таких случаях, и не подозревали о существовании выполненных ранее работ по теоретическому изучению структуры и свойств обнаруженной ими молекулы  $C_{60}$ . Вместе с тем Крото с соавторами отметили, что в случае обнаружения эффективных методов синтеза макроколичеств фуллеренов практическая значимость их может оказаться довольно высокой. В этой связи примечательно их замечание о том, что с химической точки зрения получение фуллеренов  $C_{60}$ , молекулярных углеродных образований с необычной трехмерной геометрией, будет знаменовать собой появление новых областей органической и неорганической химии, связанных с синтезом и исследованием свойств различных экзо- и эндопроизводных фуллеренов. В числе возможных производных такого рода отмечались галогенированные соединения  $C_{60}$ , комплексные соединения  $C_{60}$  с переходными металлами, фуллерены, содержащие внутри своих углеродных сеток атомы различных химических элементов, таких как лантан, кислород и других.

В данный момент уже со всей определенностью можно сказать, что все прогнозы, сделанные авторами [1] в области химии фуллеренов, сбылись, и сегодня химия фуллеренов действительно представляет стремительно развивающуюся область знаний. Благодаря особенностям своего молекулярного строения фуллерены способны участвовать в различных типах химических, фотохимических и электрохимических реакций. Молекулы  $C_{60}$  легко вступают в реакции нуклеофильного (гидрирование, аккумулярование, аминирование) и электрофильного (галогенирование) присоединения, реакции (2 + 2) и (4 + 2) циклоприсоединения с другими органическими соединениями, реакции полимеризации и сополимеризации, процессы комплексообразования и другие типы химических взаимодействий [11, 12]. Получение на этой основе различных производных фуллеренов и нанотру-

бок в последние годы привело к формированию обширных классов новых химических соединений.

Наряду с изучением химических свойств углеродных наноструктур в последнее время все большее внимание исследователей начинают привлекать их электрофизические свойства. По мнению ряда авторов [13], углеродные структуры могут явиться элементной базой для развития молекулярной электроники. Благодаря им задача создания электронного прибора на основе одной или нескольких молекул из разряда фантастических становится задачей реальных научных исследований. Возможности применения различных углеродных наноструктур в электронике (ансамбли квантовых точек, одноэлектронные транзисторы, ячейки памяти на один электрон, минимальные проводники тока, квантовые нити и др.) и в создании квантовых компьютеров широко обсуждаются в литературе [11, 13-15]. В частности, принципы создания одноэлектронного транзистора на основе молекулы  $C_{60}$  рассмотрены в работе [16]. Возможности получения диодов, фотодиодов и солнечных батарей на базе полупроводниковых пленок  $C_{60}$  показаны в работе [17]. Большой интерес вызывают также исследования по получению совершенных кристаллов ориентированных нанотрубок, которые привели к созданию нового материала для низко энергетичных электронных эмиттеров [18-20]. Последние годы отмечены также активными исследованиями графена [21], графеновых и графитоподобных нанолент [22], необычные физические свойства которых, связанные с электронным транспортом, уже в ближайшее время обещают стать базой для создания новых типов электронных устройств, работающих в терагерцовом частотном диапазоне. Характеризуя в целом технологический потенциал новых углеродных материалов и намечающиеся перспективы их практического использования, Н. Калдер в своем издании оксфордского путеводителя по современной науке [13] образно заметил, что в настоящее время мир переходит из веков железа и кремния в век углерода.

Однако обеспечение этого перехода ставит перед материаловедением ряд сложных задач по развитию методов получения углеродных материалов, обладающих новыми неожиданными комбинациями физико-химических свойств, использование которых и способно привести к технологическим прорывам, порождающим радикальную перестройку какой-то части или всей материальной сферы жизни человечества. Учитывая тот факт, что решение многих технологических проблем лежит сегодня на наноструктурном уровне, это, по сути, ставит задачу атомно-молекулярного конструирования углеродных материалов.

Изучению возможностей такого рода конструирования новых материалов на основе индуцируемых давлением и температурой превращений различных молекулярных форм углерода и посвящено настоящее исследование.

С термодинамической точки зрения открытие фуллеренов означало обнаружение новых метастабильных состояний в углеродной системе, представляющих собой некие «вершины» метастабильности, существенно расширяющих энергетический диапазон области существования твердых форм углерода, известный ранее. Сравнение плотности фуллерита  $C_{60}$  ( $d=1.68 \text{ г/см}^3$ ) с плотностями графита ( $2.26 \text{ г/см}^3$ ) и алмаза ( $3.52 \text{ г/см}^3$ ) свидетельствует о существовании принципиальной возможности формирования некоторых промежуточных модификаций углерода (со значениями плотностей в интервале от  $1.68$  до  $3.52 \text{ г/см}^3$ ) в процессах, индуцируемых давлением переходов углеродной системы от состояния исходного фуллерита к графиту или алмазу – состояниям, отвечающим абсолютным минимумам энергии системы в соответствующих диапазонах давлений и температур. Уже в первых работах, посвященных изучению превращений фуллерена  $C_{60}$  при высоких статических и динамических давлениях [23-34], было показано, что индуцируемые давлением твердофазные превращения  $C_{60}$  действительно сопровождаются образованием целого ряда новых углеродных состояний, среди которых могут быть выделены молекулярные фазы на основе мономерных молекул  $C_{60}$ , различные полимолекулярные кристаллические

и аморфные фазы на основе линейных (1D) и двумерных (2D) полимеров  $C_{60}$ , образующихся в результате реакций (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$ , полимолекулярные состояния на основе трехмерных (3D) полимеров  $C_{60}$ , а также многочисленные атомные углеродные состояния, формирующиеся при высоких давлениях в области температур выше предела термической стабильности молекулярного кластера  $C_{60}$  и восходящие по мере увеличения температуры обработки к графиту и алмазу. Таким образом, стало очевидно, что индуцируемые давлением и температурой превращения фуллеренов открывают большие возможности для создания новых углеродных материалов с широчайшим диапазоном вариаций физико-химических и механических свойств.

Вместе с тем проведенные исследования выявили серьезные проблемы, связанные с определением механизмов индуцируемых давлением твердофазных реакций  $C_{60}$ , идентификацией различных состояний высокого давления, определением р–Т областей их существования и кинетики образования. Существенной нерешенной проблемой являлось получение однофазных образцов различных полимерных фаз  $C_{60}$  и определение подлинно индивидуальных свойств этих материалов, поскольку образцы полимерных фаз  $C_{60}$ , синтезированные различными авторами, представляли собой, как правило, не однофазные образцы этих фаз, а механические смеси разных фаз или твердые растворы полимеров  $C_{60}$  неизвестного молекулярного фракционного состава. Результаты многих работ показывали, что дальнейшее серьезное продвижение в изучении твердофазных превращений  $C_{60}$  невозможно без развития эффективного метода молекулярного фракционного анализа продуктов полимеризации  $C_{60}$ . Все это и определило основные направления данного исследования, которое выполнялось в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской Академии наук и являлось частью программы научно-исследовательской деятельности Института в период 1994–2013 гг. В диссертации представлены результаты исследований поддержанных грантами РФФИ (97-03-33584, 00-03-32600, 03-03-32640, 06-03-32050, 09-03-00752, 12-03-00787), ИНТАС (93-2133, 93-2133-

Ext), ИНТАС-РФФИ (IR-97-1015), АФГИР (RUE2-2659-МО-05, RUE2-2894-ТИ-07) и Президиума РАН.

Целью настоящей работы являлось:

- систематическое изучение индуцируемых давлением превращений систем на основе фуллерена  $C_{60}$  в широком диапазоне давлений и температур в условиях гидростатического, квазигидростатического сжатия, сжатия в условиях приложения высоких сдвиговых напряжений и определение характера эволюции исходной молекулярной системы для различных изобарических и изотермических сечений  $p$ - $T$  диаграммы;
- получение и идентификация новых углеродных состояний, образующихся в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  при различных давлениях, температурах и временах изотермической выдержки;
- определение неравновесной  $p$ - $T$  диаграммы существования молекулярных, полимолекулярных и атомных углеродных состояний, образующихся в результате термобарической обработки фуллерита  $C_{60}$ ;
- изучение кинетики твердофазных превращений фуллерена  $C_{60}$ , определение кинетических характеристик индуцируемой давлением реакции димеризации фуллерена  $C_{60}$ , представляющей собой элементарный акт твердофазной полимеризации, протекающей за счет реакции (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$ ;
- построение моделей индуцируемой давлением твердофазной одномерной, двумерной и трехмерной полимеризации  $C_{60}$ ;
- развитие методов молекулярного фракционного анализа продуктов полимеризации фуллерена  $C_{60}$ ;
- отработка методов синтеза различных кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , обеспечивающих получение однофазных поли- и монокристаллических образцов этих фаз, необходимых для определения подлинно индивидуальных свойств этих материалов;

- уточнение структурных моделей кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$  на основе теоретического анализа и экспериментального изучения качественных образцов этих фаз;
- определение термодинамических характеристик, колебательных спектров, механических свойств кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$  и других углеродных состояний, образующихся в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях;
- построение равновесной  $p$ - $T$  фазовой диаграммы  $C_{60}$ ;
- изучение реакционной способности различных полимерных фаз  $C_{60}$ ;
- получение и исследование свойств новых углеродных материалов, получаемых на основе химической модификации продуктов индуцируемой давлением полимеризации фуллерена  $C_{60}$ .

Методически экспериментальные исследования превращений систем на основе  $C_{60}$  при высоких давлениях осуществлялись методами *ex situ* и *in situ* исследований, позволяющими изучать как необратимые, так и обратимые индуцируемые давлением физико-химические превращения, рассматриваемых систем.

Научная новизна результатов работы заключается в:

- получении и идентификации различных упорядоченных и слабоупорядоченных углеродных состояний, образующихся в результате твердофазных превращений фуллерита  $C_{60}$  в области давлений до 15 ГПа и температур до 2200 К;
- построении неравновесной («кинетической»)  $p$ - $T$  диаграммы углеродных состояний, образующихся в результате термобарической обработки фуллерита  $C_{60}$  в условиях квазигидростатического сжатия;
- обнаружении явления индуцируемой давлением твердофазной димеризации  $C_{60}$ ;
- систематических кинетических исследованиях процессов индуцируемой давлением полимеризации  $C_{60}$ , в результате которых, в частности, было впервые выполнено прямое экспериментальное определение значений константы скорости и энергии активации реак-

ции (2+2) циклоприсоединения  $C_{60}$ , являющейся элементарным актом твердофазной полимеризации  $C_{60}$  при высоких давлениях;

- развитии методов синтеза однофазных поли- и монокристаллических образцов орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз  $C_{60}$ , позволивших впервые получить практически чистые образцы этих фаз и провести комплексное определение подлинно индивидуальных свойств этих веществ;

- экспериментальном и теоретическом изучении структур различных полимерных фаз  $C_{60}$ , позволившем существенно уточнить все предлагавшиеся ранее структурные модели этих фаз;

- предсказании и экспериментальном доказательстве существования явления «ориентационной» политипии для кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ ;

- определении колебательных спектров различных типов полифуллеренов  $C_{60}$  и создания на этой основе ИК-спектральной методики количественного молекулярного фракционного анализа продуктов полимеризации  $C_{60}$ ;

- определении термодинамических характеристик различных полимерных фаз  $C_{60}$  и построении на этой основе первых вариантов равновесной p-T фазовой диаграммы  $C_{60}$ ;

- обнаружении явлений фото- и индуцируемой давлением полимеризации линейных полимеров  $C_{60}$ , приводящих к образованию нового типа кристаллической полимерной фазы  $C_{60}$ ;

- определении зависимости реакционной способности полимерных фаз  $C_{60}$  от структуры полимеризованного состояния:

В ходе проведения данных исследований впервые получен ряд новых углеродных материалов, среди которых можно выделить: i) кристаллическую фазу на базе димеров из линейных 1D полимеров  $C_{60}$ , ii) сверхтвердые углеродные состояния на основе 3D полимеров  $C_{60}$ , обладающие твердостью сравнимой с твердостью алмаза, iii) различные фтор-полимеры  $C_{60}$ .

Научная и практическая значимость работы.

Экспериментальные исследования и теоретический анализ индуцируемых давлением и температурой превращений фуллерена  $C_{60}$  убедительно показали, что использование фуллерита  $C_{60}$  в качестве исходного состояния углеродной системы в различных вариантах ее обработки при высоких давлениях открывает широкие возможности для создания принципиально новых модификаций углеродных материалов. С материаловедческой точки зрения работа является вкладом в совершенствование методов получения новых наноструктурных материалов с заданными свойствами. При этом особенно важно то, что в результате работы развита методика молекулярного фракционного анализа продуктов полимеризации  $C_{60}$ , позволяющая эффективно контролировать процессы твердофазной полимеризации, характеризовать степени превращения системы и идентифицировать полимолекулярные компоненты продуктов превращения.

Проведенное в работе определение  $p$ - $T$  областей существования различных состояний высокого давления в сочетании с определением оптимальных методов их синтеза позволяют в настоящее время стабильно получать однофазные поли- и монокристаллические образцы различных полимерных фаз  $C_{60}$  и другие углеродные модификации представляющие интерес.

В работе определены структуры, колебательные свойства, термодинамические характеристики, пределы термической стабильности и исследованы физико-химические и механические свойства новых углеродных материалов, ряд из которых уже сейчас может быть использован в качестве специальных конструкционных материалов. Открытие явления «ориентационной» политипии в полимерных фазах  $C_{60}$  и фотоиндуцируемой полимеризации полифуллеренов  $C_{60}$  позволяет глубже понять природу твердофазных превращений в системах на основе фуллеренов и открывает дополнительные возможности для создания новых типов углеродных материалов. Развита в работе методика получения фторированных полимеров  $C_{60}$ , защищенная патентом [35], позволяющая получать раство-



римые формы полифуллеренов, в свою очередь может стать отправной точкой развития методов синтеза новых классов углеродных соединений на основе химических производных различных типов полифуллеренов  $C_{60}$ .

Основные положения, выносимые на защиту.

1) Установлено, что первичным актом индуцируемой давлением твердофазной полимеризации фуллерита  $C_{60}$  является димеризация молекул  $C_{60}$ . В результате изучения кинетики индуцируемой давлением димеризации  $C_{60}$  впервые получены кинетические кривые образования димера  $(C_{60})_2$  и проведено прямое экспериментальное определение значений константы скорости и энергии активации твердофазной реакции (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$  в условиях простой кубической (ПК) и гранцентрированной кубической (ГЦК) фаз фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях. Выявлено качественное различие кинетических кривых реакций димеризации в ПК и ГЦК фазах фуллерита, свидетельствующее о том, что характер ориентационного упорядочения и подвижность молекул в решетке фуллерита существенным образом влияют на процессы димеризации  $C_{60}$ . По данным сравнительного анализа картин рентгеновской дифракции и диффузного рентгеновского рассеяния полученных образцов димеризованного состояния и различных моделей разупорядоченных димеризованных состояний  $C_{60}$  предложены структурные модели реально наблюдаемых состояний высокого давления на основе димерных молекул  $(C_{60})_2$ , которые представляют собой координационно и ориентационно разупорядоченные упаковки димеров  $(C_{60})_2$  с примесью различных количеств мономерных и тримерных молекул  $C_{60}$ .

2) Определена неравновесная р–Т диаграмма состояний высокого давления, образующихся в результате термобарической обработки фуллерита  $C_{60}$  в условиях квазигидростатического сжатия. Используя в качестве критерия тип основного структурообразующего элемента: атом, молекула, полимолекулярный кластер, осуществлена классификация углеродных состояний высокого давления, образующихся в результате термобарической обработки фуллерита  $C_{60}$ , среди которых выделяются чисто молекулярные, полимолекуляр-

ные и атомные состояния. Показано, что индуцируемая высокими давлениями и температурами твердофазная полимеризация  $C_{60}$  может сопровождаться образованием как кристаллических упорядоченных (O, T, R), так и разупорядоченных (ГЦК высокого давления) полимерных фаз  $C_{60}$ . При этом установлено, что причиной качественных различий продуктов полимеризации  $C_{60}$  в диапазоне температур 550–1000 К при давлениях ниже и выше 9 ГПа, является переход системы при давлениях выше 9 ГПа из состояний слабых гелей, в которых все мономерные молекулы связаны в макромолекулы (кластеры химической связи) конечного размера, в состояния гель-фракции, бесконечной сетки химических связей на основе трехмернополимеризованных молекул  $C_{60}$ , порождающих отдельный класс сверхтвердых углеродных материалов.

3) Методы синтеза однофазных поли- и монокристаллических образцов орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$ , позволившие впервые получить практически чистые образцы этих фаз, ставшие основой для определения подлинно индивидуальных свойств данных полимерных фаз  $C_{60}$ .

4) Структуры кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ . Выявление особой роли явления ориентационной политипии в процессах формирования кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , приведшее к пересмотру всех предложенных ранее структурных моделей этих фаз.

5) Колебательные спектры димерной, орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$ . Интерпретация спектров комбинационного рассеяния света (КР) и инфракрасных (ИК) спектров, выделение характеристических (аналитических) линий димерных молекул и O, T, R полимеров  $C_{60}$  в КР и ИК спектрах. Спектроскопические методики качественного и количественного молекулярного фракционного анализа продуктов одномерной и двумерной полимеризации фуллерена  $C_{60}$ .

6) Определение термодинамических функций димерной, орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$ , построение равновесной p–T диаграммы состояния  $C_{60}$  в области давлений до 2.0 ГПа и температур до 1000 К.

- 7) Определение зависимости реакционной способности различных кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$  от структуры полимеризованного состояния. Получение фторполимеров  $C_{60}$  – нового класса наноразмерных фторуглеродных материалов.
- 8) Обнаружение явлений фотоиндуцируемой и индуцируемой давлением полимеризации линейных полимеров  $C_{60}$  под давлением.

Достоверность результатов работы определяется корректной постановкой задач, комплексным характером выполненных исследований, сочетающих экспериментальное изучение индуцируемых давлением превращений систем на основе  $C_{60}$  с теоретическим анализом энергетической предпочтительности конденсированных фаз на основе различных типов молекулярных и полимолекулярных состояний  $C_{60}$ , и подбором адекватных методов изучения состояний высокого давления  $C_{60}$ . В результате развитых в работе методов синтеза были получены наиболее качественные образцы различных кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , позволившие определить подлинно индивидуальные свойства этих фаз и устранить неточности в определении их структуры, колебательных свойств и термодинамических характеристик, существовавшие в литературе. Подтверждением достоверности результатов являются их публикации в высокорейтинговых российских и международных журналах и обращения различных международных исследовательских групп с просьбами о предоставлении им для исследований, в качестве эталонов различных полимерных фаз  $C_{60}$ , образцов материалов, полученных в настоящей работе.

Апробация работы осуществлялась в ходе представлений результатов настоящих исследований на 30 международных и российских научных конференциях, в число которых входят 187, 189, 191, 193, 195, 197, 199, 201 съезды Электрохимического общества, симпозиумы “Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes”, “Fullerenes for the New Millennium”, “The Exciting World of Nanocages and Nanotubes” (Рино, США, 1995; Лос Анжелес, США, 1996; Монреаль, Канада, 1997; Париж, Франция, 1997; Сан Диего, США, 1998; Сиэтл, США, 1999; Торонто, Канада, 2000; Вашингтон, США, 2001; Филадельфия,

США, 2002), 31 Международная конференция по высоким давлениям (Белфаст, Великобритания, 1993), 2 Международный коллоквиум «Наука и технология фуллеренов» (Оксфорд, Великобритания, 1996), V Международная конференция «Высокие технологии» (Ярославль, Россия, 1998), I Национальная кристаллохимическая конференция (Черноголовка, Россия, 1998), Международная конференция «Наука и техника синтетических металлов» (Монтпелье, Франция, 1998; Гастейн, Австрия, 2000), Международная конференция по углероду (Берлин, Германия, 2000; Овьедо, Испания, 2003), 18 Международная конференция «Наука и техника высоких давлений» (Пекин, Китай, 2001), VIII Международная конференция «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (Судак, Крым, 2003), Всероссийский симпозиум по термохимии и калориметрии (Нижний Новгород, Россия 2004), 18 Международная конференция по химической термодинамике (Пекин, Китай, 2004), Международная конференция «Фуллерены и атомные кластеры» (Санкт Петербург, Россия, 1993, 1995, 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009), Международная конференция «Перспективные углеродные наноструктуры» (Санкт Петербург, Россия, 2011).

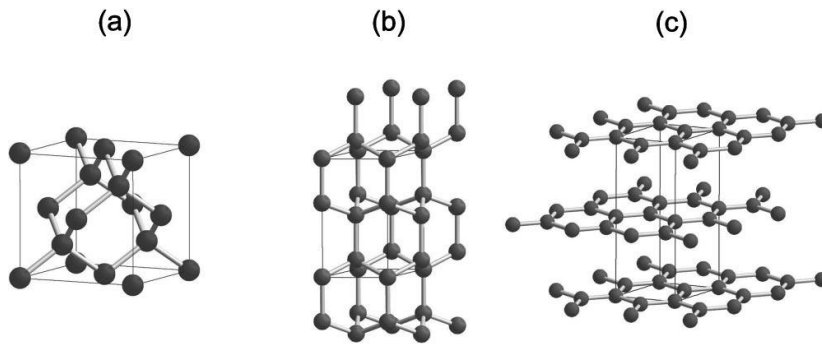
## ГЛАВА 1. Полифуллерены, как новые формы углерода

### 1.1. Углеродные материалы. Общий обзор.

Благодаря особенностям своего атомного строения и способности находиться в трех различных ( $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$ ) состояниях гибридизации орбиталей валентных электронов (гибридизованных состояниях) углерод является уникальным химическим элементом, который демонстрирует поразительное многообразие форм своего существования. Это многообразие форм существования порождает специфическую проблему классификации аллотропных форм углерода, присущую только этому химическому элементу [22, 36-38].

С термодинамической точки зрения основанием для выделения различных аллотропов среди возможных твердых форм существования данного элемента должно быть различие уравнений состояния этих аллотропных модификаций. Однако в своем классическом определении понятие «аллотропия», как способность химического элемента к образованию нескольких различных типов простых веществ, характеризующихся различием состава молекул или способом пространственного упорядочения молекул или атомов в твердом теле, перекрывается с понятиями «полиморфизма» и «политипизма», базирующимися, прежде всего, на структурных и морфологических различиях возможных твердых состояний данного элемента. По этой причине первые варианты классификации углеродных материалов были связаны со структурными исследованиями методом рентгеновской дифракции, позволившими провести однозначное определение структур графита и алмаза (Рис. 1.1), длительное время рассматривавшихся в качестве двух основных аллотропных форм кристаллического углерода.

Дальнейший прогресс в части классификации многочисленных дефектных кристаллических и неупорядоченных образований на основе  $sp^2$  гибридных состояний углерода был связан с развитой Уорреном количественной теорией дифракции слоистых атомных решеток со случайной ориентацией слоев [39] и предложенной Франклин [40] методикой определения доли неорганизованного углерода на основе анализа картин



**Рис. 1.1. Модели структур кубической (а) и гексагональной (b) модификаций алмаза и гексагонального графита (с).**

рентгеновского диффузного рассеяния, форм и интенсивностей двумерных (hk) рефлексов дифрактограмм, которые позволили перейти от качественных к количественным методам описания материалов на основе  $sp^2$  гибридованных состояний атомов углерода (ГСАУ). В результате было показано, что эти материалы представляют собой смеси организованного и неорганизованного углерода. При этом доля организованного углерода определяется количеством атомов входящих в плоские графеновые слои, доля неорганизованного углерода – количеством атомов неассоциированных в такие слои. Процентное содержание неорганизованного углерода оценивается на базе сравнительного анализа наблюдаемых и расчетных интенсивностей (10) и (11) полос и уровня фона (минимума) между ними. Формы существования организованного углерода, в свою очередь, зависят как от размеров и степени дефектности отдельных графеновых слоев, так и от размеров упаковок (кристаллитов) графеновых слоев и характера их взаимной ориентации в этих упаковках. При этом значение среднего размера (диаметра) графенового слоя ( $L_a$ ) определяется формулой Уоррена [39]:

$$L_a = 1.84 \lambda / B \cos \Theta_a, \quad (1.1)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $B$  – угловая ширина дифракционных пиков (10) или (11) на полувысоте от максимальной интенсивности, выраженная в радианах и скорректированная на величину инструментального уширения дифракционного пика,  $\Theta_a$  – значение Брэгговского угла дифракционного пика, взятого для расчета  $L_a$ . Среднее зна-

чение высоты кристаллита, образованного графеновыми слоями упакованными параллельно друг другу,  $L_c$  определяется формулой Шерера [41]:

$$L_c = 0.89 \lambda / B \cos \Theta_c , \quad (1.2)$$

$\Theta_c$  – значение Брэгговского дифракционного пика (002), обычно используемого для расчета  $L_c$ .

Из общих соображений очевидно, что углеродные материалы на основе  $sp^2$  ГСАУ могут весьма различаться по своим свойствам в зависимости от конкретных значений долей организованного и неорганизованного углерода, размеров, степени внутренней упорядоченности кристаллитов и их взаимной ориентации в пространстве.

О возможном многообразии свойств графитирующихся и неграфитирующихся состояний углерода позволяют судить структурные модели этих материалов, предложенные Франклин [42]. Характерной особенностью графитирующихся, но еще не графитовых, материалов является наличие в них выраженной преимущественной ориентации отдельных нанокристаллов, образованных небольшими группами (от 2 до 5) графеновых слоев (со значениями  $L_a$  менее  $20 \text{ \AA}$ ), упакованных параллельно друг другу. Некоторая доля неорганизованного углерода, который может присутствовать в системе как в виде  $sp^2$ , так  $sp$  и  $sp^3$  ГСАУ, обеспечивает химическую связь между отдельными кристаллитами. Структурным же отличием неграфитирующихся углеродных материалов является отсутствие преимущественной ориентации нанокристаллитов и, как следствие, их высокая пористость. Существование химической связи между отдельными кристаллитами в этих условиях приводит к формированию жесткой трехмерной сетки, что и объясняет высокую твердость неграфитирующихся углеродных материалов.

Наличие преимущественной ориентации углеродных нанокристаллитов обеспечивает возможность развития структуры графита в процессе высокотемпературной обработки графитирующихся материалов. При этом графитизация сопровождается отжигом различных структурных дефектов, постепенным снижением значений межслоевого расстоя-

ния в упаковках графеновых плоскостей от 3.44 – 3.47 Å, характерных для состояний турбостратного углерода, в котором полностью отсутствует ориентационное упорядочение графеновых плоскостей, до 3.354 Å, соответствующего значению межслоевого расстояния совершенного графита, и ростом размеров кристаллитов.

Детальные исследования продуктов термической обработки углеродосодержащих веществ различной химической природы показали, что вариация условий процессов карбонизации позволяет получать разнообразные углеродные материалы весьма различные по своей структуре, физико-химическим и технологическим свойствам. На этой базе возникла система классификации углеродных материалов, в значительной мере связанная с технологическими особенностями методов синтеза этих материалов. Согласно этой системе в качестве отдельных типов углеродных материалов выделялись турбостратный углерод, называемый иногда и турбостратным графитом [43], пиролитический и высокоориентированный пиролитический графит [44], стеклоуглерод [45], сажа [46], углеродные волокна [43], аморфный углерод (а-С) [47]. К последнему обычно относят углеродные материалы, представляющие собой непрерывные сетки атомов углерода на основе  $sp^2$  и  $sp^3$  ГСАУ, характеризующиеся наличием ближнего и отсутствием дальнего порядка в расположении атомов. При этом собственно термин аморфный углерод (а-С), как правило, относится к материалам, доминирующим компонентом состава которого являются  $sp^2$  ГСАУ, т.е. атомы углерода с координационным числом три. За аморфными материалами на основе  $sp^3$  ГСАУ, для которых характерна 4-ая или тетраэдрическая координация атомов, закрепились названия алмазоподобного аморфного тетраэдрического (а-tC) [48] или тетраэдрического аморфного углерода (ta-C) [49]. Так как природа ближнего порядка, который существует в областях пространства с линейными размерами  $\sim 10$  Å, и соотношение концентраций  $sp^2$  и  $sp^3$  ГСАУ в системе зависят от условий высокотемпературной обработки, то и свойства аморфного углерода определяются методом его получения. При этом очевидно, что изменение соотношения долей  $sp^2$  и  $sp^3$  ГСАУ в структуре радикально



влияет на электрофизические и физико-механические свойства материала. Увеличение доли  $sp^3$  связей приводит к увеличению степени связности системы и существенному увеличению твердости получаемых материалов, изменению типа проводимости от металлического к полупроводниковому.

С появлением лазеров мощным средством изучения углеродных материалов стала спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света [50, 51]. Интенсивные исследования различных углеродных материалов методом КР, проведенные в течение 30 лет, привели в последние годы к формированию, по существу, еще одной дополнительной системы классификации углеродных структур на основании их спектров КР. Наиболее полно современные представления о взаимосвязи структуры и размерных характеристик углеродных материалов с КР спектрами представлены в недавних работах [52-55].

С открытием фуллеренов, одностенных и многостенных нанотрубок, сферических онионоподобных наночастиц и других углеродных образований на основе полностью или частично замкнутых углеродных сеток [1, 5, 6, 38, 56, 57] классификационный анализ углеродных материалов вышел на качественно новый уровень, что привело к появлению первых вариантов всеобъемлющей схемы классификации известных модификаций углерода.

Важным шагом в построении обобщенной схемы классификации стала работа [36]. Учитывая то, что природа структурных особенностей аллотропных форм углерода порождена в первую очередь различием гибридных состояний атомов углерода, образующих эти аллотропы, Хейман с соавторами [36] предложили систему классификации углеродных состояний, в которой в качестве первичного отличительного признака классификации используется тип химической связи атомов углерода, или, другими словами, тип гибридного состояния валентных орбиталей атомов углерода. Данная система классификации представляется классификационной схемой (Рис.1.2) и соответствующей тройной диаграммой (Рис.1.3), являющейся неким аналогом фазовой диаграммы состоя-

ния тройных систем, в вершинах которой расположены основные типы  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридных состояний.

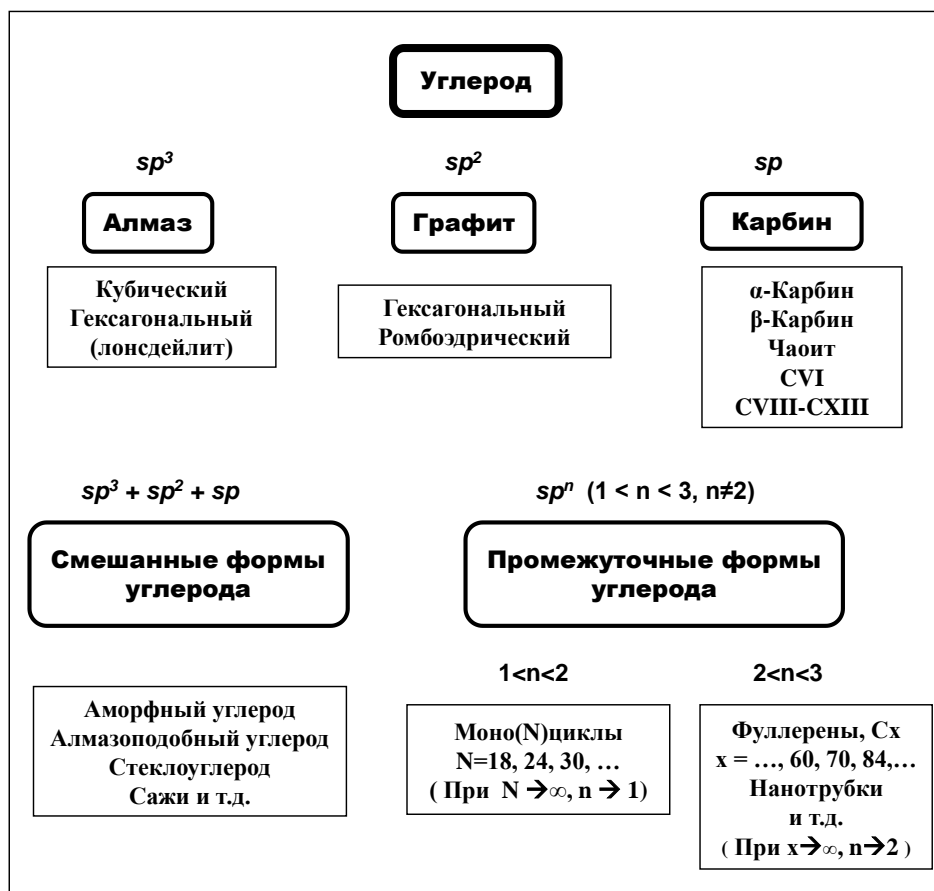
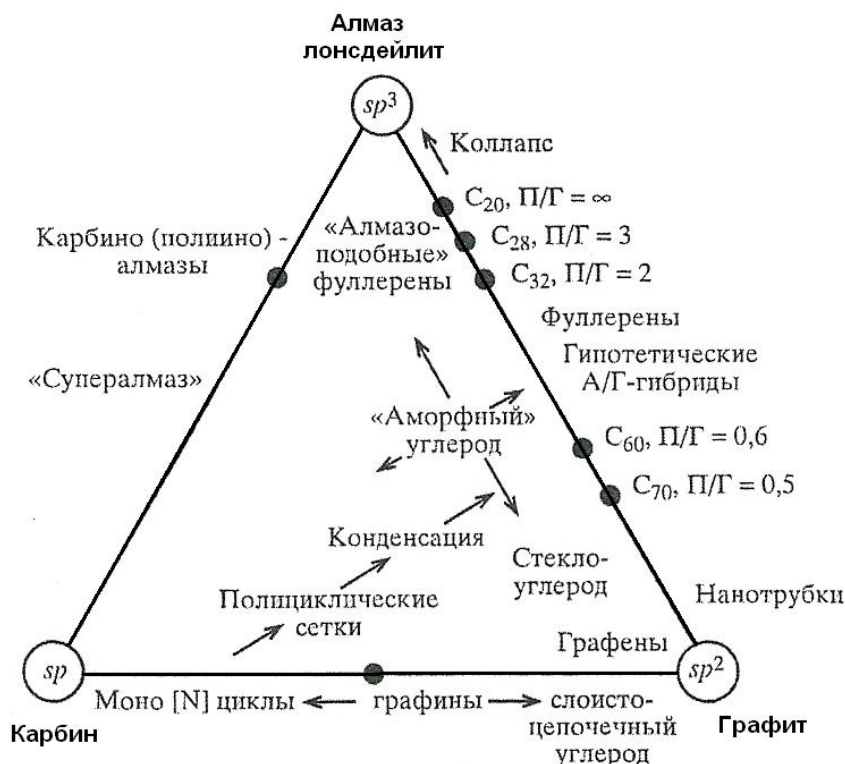


Рис 1.2. Схема классификации аллотропных форм углерода [36].

Согласно данной схеме каждое валентное состояние углерода порождает отдельный класс аллотропных форм, характеризующихся различным типом полимерной связности. Так, кристаллической формой, соответствующей  $sp^3$ -гибридизованному состоянию, является алмаз, трехмерный (3D) пространственный полимер углерода.  $sp^2$  типу гибридизации соответствуют графен, планарный (2D) полимер углерода и графит, как кристаллическая упаковка слоев графена.  $sp$  типу гибридизации отвечает карбин, линейный (2D) полимер углерода. С кристаллографической точки зрения, в рамках каждого из указанных классов полимерных аллотропных форм могут быть выделены различные полиморфные и политипические модификации углерода, приведенные на схеме. Так, алмаз может существовать в виде кубической (с-D или CIII) и гексагональной (обозначаемой как h-D, CIV,

лонсдейлит,  $\delta$ -фаза или 2Н политип алмаза) полиморфных модификаций (Рис.1.1). В рамках гексагональной модификации выделяются также, так называемые, 8Н, 12Н, 16Н и 20Н



**Рис. 1.3.** Диаграмма аллотропных форм углерода (А/Г – алмазо-графитные, П/Г – пентагонально-гексагональные) [36].

политипы алмаза. Характерной особенностью этих структур является то, что каждый атом в них связан с четырьмя ближайшими атомами углерода, расположенными в вершинах правильного тетраэдра, прочными ковалентными  $sp^3$  связями (Рис. 1.1), которые составляют друг с другом углы  $109.47^\circ$ . Длина связей равна  $1.544 \text{ \AA}$ , что примерно на 10% больше, чем в графите. Структурное различие алмаза и лонсдейлита связано с различным характером пространственной упаковки координационных тетраэдров. Структура собственно алмаза кубическая (пространственная группа  $Fd3m$ ), параметр ячейки  $a = 3.567 \text{ \AA}$ . Гексагональная форма алмаза, которая является метастабильной по отношению к кубической модификации, имеет пространственную группу  $P6_3/mmc$ , ту же самую, что и  $\alpha$ -графит. При этом параметры ячейки составляют:  $a = 2.52 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.12 \text{ \AA}$  [58].

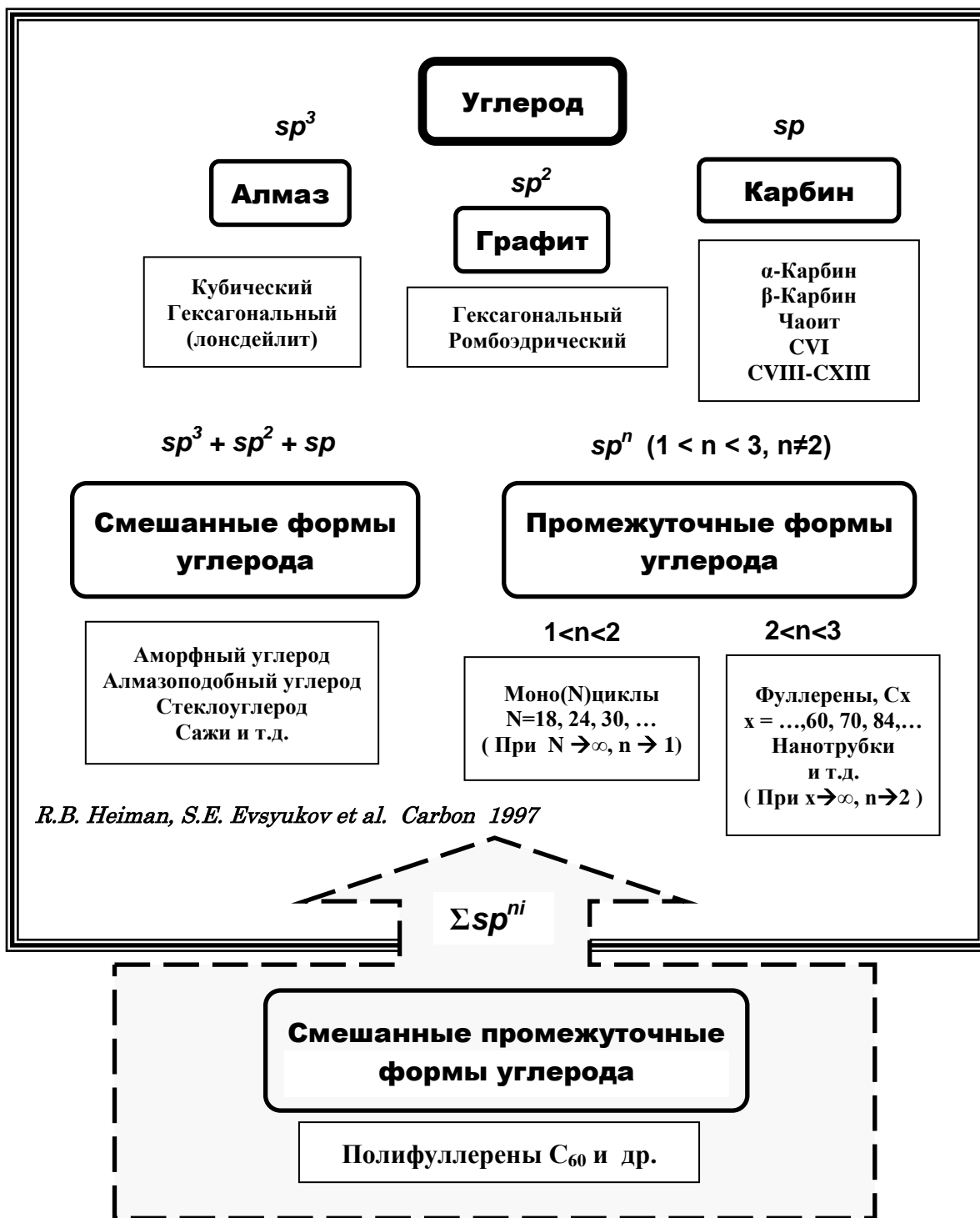
Графит существует в виде гексагонального полиморфа (Рис.1.1), характеризующегося АВАВ... вариантом упаковки слоев графена (обозначаемого как CI,  $\alpha$ -графит или 2H-графит), ромбоэдрического полиморфа с ABCABC... упаковкой слоев графена (обозначаемого как CII,  $\beta$ -графит или 3R-графит) и нескольких политипов 6R, 10H, 12H. Структуры графита характеризуются прочными ковалентными  $sp^2$  связями между атомами углерода в плоскости графенового слоя и относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми связями между атомами углерода, относящимися к различным слоям. В совершенном графите расстояние между ближайшими атомами в графеновой плоскости составляет 1.415 Å, расстояние между соседними графеновыми плоскостями 3.354 Å [11]. При этом термодинамически стабильной при нормальных условиях (давление 1 атм, температура 298 К) является гексагональная форма графита.

Говоря о кристаллических формах существования линейных 1D полимеров, авторы [36] выделяют в качестве аллотропной модификации карбин [59, 60], который может быть представлен несколькими политипами ( $\alpha$ -карбин,  $\beta$ -карбин, чаоит (CV), CVI, CVIII-CXIII). Система нумерации различных форм углерода с использованием римских цифр, предложенная Виттакером и др. [61], не выглядит бесспорной, особенно в части идентификации различных политипических форм карбина, где в качестве отличительного квалификационного признака выбирается различная длина линейных цепочек 1D полимеров углерода. Следует заметить, что, учитывая известные трудности получения чистых монокристаллических образцов карбина, по мнению ряда исследователей [62, 63] в настоящее время нет однозначных доказательств существования карбина как отдельной объемной модификации углерода. По этой причине карбин все еще не включен в список терминов, рекомендуемых Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC), для описания твердых состояний углерода. Однако, несмотря на данную оговорку, авторы [36] считают, что использование представлений о карбине как индивидуальной модификации углерода, является полезным с точки зрения общей систематики углеродных материалов.

Наряду с материалами на основе чистых  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$ -гибридизованных состояний углерода существует множество твердых модификаций, относящихся к переходным формам углерода [64]. Эта совокупность материалов в свою очередь может быть разделена на две группы. Первую группу, называемую группой «смешанных форм углерода», образуют углеродные структуры на основе случайно упорядоченных углеродных атомов, находящихся в различных  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$ -гибридизованных состояниях. Согласно Рис 1.2 группа «смешанных форм углерода» включает в себя целые классы углеродных материалов со слабыми степенями упорядочения, к которым относятся аморфный углерод, алмазоподобный углерод, стеклоуглерод, различные углеродные сажи. Вторую группу, называемую группой «промежуточных форм углерода», образуют материалы, степень гибридизации атомов углерода в которых может быть выражена  $sp^n$ , где “n” имеет нецелочисленное значение в интервале  $1 < n < 3$ , при  $n \neq 2$ . Эта группа в свою очередь может быть разделена на две подгруппы. В первую из них, характеризующуюся значениями “n” из интервала  $1 < n < 2$ , включаются различные моноциклические структуры, подобные цикло(N)углеродам [65]. Вторую подгруппу промежуточных форм углерода со значениями “n” из интервала  $2 < n < 3$  образуют различные полностью или частично замкнутые сетчатые углеродные структуры типа фуллеренов, сферических луковиче-(или онионо-)подобных частиц углерода, нанотрубок, гипотетических тороидальных углеродных молекул  $C_{120}$ ,  $C_{360}$  и других. Следует заметить, что с точки зрения пространственно-мерной классификации полимерные образования с замкнутой сетчатой структурой типа фуллерена  $C_{60}$  могут быть отнесены к нуль-мерному (0D) классу полимеров [22, 36]. Нецелочисленное, дробное значение степени гибридизации в промежуточных формах углерода связано с кривизной сетчатого углеродного каркаса этих материалов [66-68]. В следствие этого степень гибридизации атомов углерода в молекуле  $C_{60}$ , по данным [66], составляет  $n = 2.28$ . В целом система классификации аллотропных форм углерода, предложенная Хейманом в соавторами [36], позволяет классифицировать значительную массу углеродных материалов.

Однако, как показали последующие исследования, она не является полной и должна быть дополнена еще одним классом углеродных материалов, объединяющим «смешанные промежуточные формы углерода». К данному классу материалов, как следует из его названия, относятся упорядоченные и неупорядоченные углеродные структуры, построенные на основании различных типов промежуточных форм углерода. В обобщенном виде состояния данного типа могут быть описаны в виде суммы  $\Sigma sp^{ni}$ . Типичными представителями такого рода материалов являются различные полимерные фазы  $C_{60}$ , являющиеся объектом настоящего исследования. Расширенный вариант схемы классификации аллотропных форм углерода представлен на Рис 1.4.

Другим существенным недостатком системы классификации Хеймана и др. [36] является то, что точки на предложенной ими конфигурационной диаграмме (Рис 1.3) не имеют однозначного смысла. Эта неоднозначность была отмечена Беленковым с соавторами [37], которые указали, что координаты этих точек можно трактовать как данные, задающие соотношение атомов углерода, находящихся в состояниях  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизации, либо как информацию об усредненной степени гибридизации всех атомов, входящих в состав рассматриваемого углеродного материала. В качестве выхода из данной ситуации Беленковым предложено ввести отдельные классификации: во-первых, структурного состояния углеродных аллотропов, во-вторых, состояния гибридизации отдельного углеродного атома. Структурное состояние предлагается характеризовать с помощью тройной диаграммы, при построении которой необходимо абстрагироваться от возможности существования различных (не дискретных) промежуточных состояний гибридизации углеродных атомов и считать, что структурных состояний только три. Причем структурное состояние отдельного атома определяется просто количеством ковалентных связей, которые он образует в соответствующей структуре. В таком случае любая точка на тройной диаграмме состояния даст однозначную информацию о соотношении атомов углерода, образующих ковалентные связи с двумя, тремя или четырьмя соседними атомами для



1.4. Расширенный вариант схемы классификации аллотропных форм углерода. соответствующей структурной модификации (Рис. 1.5).

Вторую диаграмму состояния необходимо ввести для классификации состояний, в которых может находиться отдельный атом углерода (Рис. 1.6). Различия в гибридизированных состояниях заключаются в разном взаимном пространственном расположении четырех орбиталей и их размере. Поэтому их классификационная схема должна однознач-

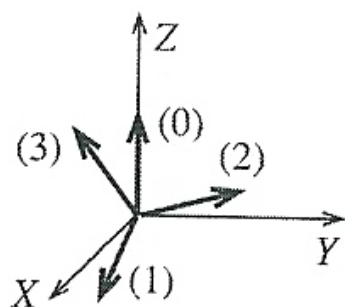
но задавать эту конфигурацию. Если допустить, что размеры орбиталей не являются независимыми переменными и принять в качестве ориентации одной из орбиталей ось  $z$ , то для описания ориентации трех остальных орбиталей (относительно основной) в сферической системе координат нужно шесть переменных:  $\varphi_{(1)}, \theta_{(1)}, \varphi_{(2)}, \theta_{(2)}, \varphi_{(3)}, \theta_{(3)}$  (Рис. 1.6). Поэтому воспользоваться для ее построения традиционной диаграммой [36] невозможно.



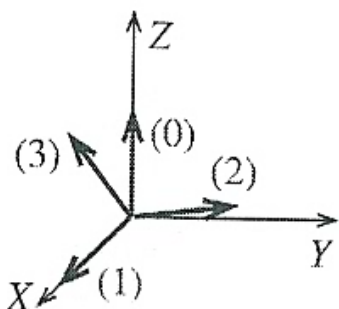
**Рис. 1.5.** Схема структурной классификации углеродных материалов по количеству соседних атомов в первой координационной сфере или по соотношению атомов, образующих в материале 2, 3 или 4 ковалентные связи (курсив – гипотетические структуры) [37].

Упростить классификацию в этом случае можно, если рассмотреть атом углерода в состоянии промежуточном между тремя основными. Действительно, можно представить переходы  $sp \rightarrow sp^2$ ,  $sp \rightarrow sp^3$ ,  $sp^2 \rightarrow sp^3$  и обратные переходы. В процессе переходов углы между орбиталями могут принимать разные значения, и сам переход осуществляться по различным траекториям в пространстве шести переменных. Однако, если за основу принять форму орбиталей, то возможно упрощение.

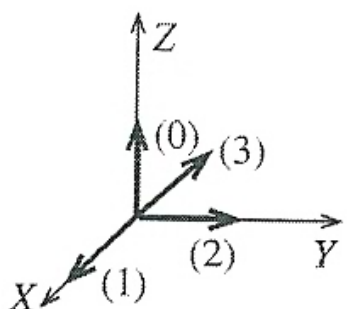




**$sp^3$ -гибридизация**  
 $\varphi_{(1)} = 0^\circ, \quad \theta_{(1)} = 109,47^\circ$   
 $\varphi_{(2)} = 120^\circ, \quad \theta_{(2)} = 109,47^\circ$   
 $\varphi_{(3)} = 240^\circ, \quad \theta_{(3)} = 109,47^\circ$



**$sp^2$ -гибридизация**  
 $\varphi_{(1)} = 0^\circ, \quad \theta_{(1)} = 90^\circ$   
 $\varphi_{(2)} = 120^\circ, \quad \theta_{(2)} = 90^\circ$   
 $\varphi_{(3)} = 240^\circ, \quad \theta_{(3)} = 90^\circ$



**$sp$ -гибридизация**  
 $\varphi_{(1)} = 0^\circ, \quad \theta_{(1)} = 90^\circ$   
 $\varphi_{(2)} = 90^\circ, \quad \theta_{(2)} = 90^\circ$   
 $\varphi_{(3)} = 180^\circ, \quad \theta_{(3)} = 90^\circ$

$sp^n, n \in ]1,2[$        $sp^m, m \in ]2,3[$   
 $\varphi_{(2)} \in ]90^\circ, 120^\circ[$        $\theta_{(1), \theta_{(2)}, \theta_{(3)}} \in ]90^\circ, 109,47^\circ[$   
 $\varphi_{(3)} \in ]180^\circ, 240^\circ[$   
 $\varphi_{(1)} = 0^\circ, \theta_{(1)} = \theta_{(2)} = \theta_{(3)} = 90^\circ$

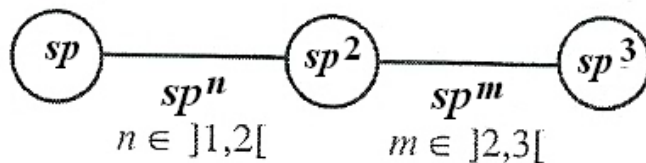


Рис. 1.6. Схема классификации гибридных состояний углеродных атомов в различных соединениях [37].

Орбитали могут иметь форму симметричной либо асимметричной гантели, в состоянии  $sp$  две орбитали симметричные и две асимметричные, в состоянии  $sp^2$  одна симметричная и три асимметричные, в состоянии  $sp^3$  все орбитали асимметричны. Поэтому про-

межуточные состояния атомов можно разделить на два класса: состояния с одной симметричной орбиталью и состояния, в которых симметричных орбиталей нет. Тогда к первому классу относятся состояния, промежуточные между  $sp$  и  $sp^2$ , ко второму – между  $sp^2$  и  $sp^3$  состояниями. В результате диаграмма классификации атомных состояний в упрощенном варианте должна быть линейной (Рис. 1.6).

Предложенная схема [37] позволяет классифицировать все известные на сегодняшний день структурные разновидности углеродных материалов – карбин, графит, алмаз, фуллерены, нанотрубки, полимеризованные состояния фуллеренов, технические материалы (углеродные волокна, коксы, сажи и др.), многочисленные гипотетические углеродные структуры на основе «искривленного» графенового слоя, возникающие при замене части шестичленных колец графенового слоя семи- или восьмичленными углеродными кольцами, такие как шварциты, структуры с отрицательной гауссовой кривизной, трехмерные периодические структуры с минимальной поверхностью [56, 69, 70] или тетрагональную объемноцентрированную фазу  $C_4$  [71].

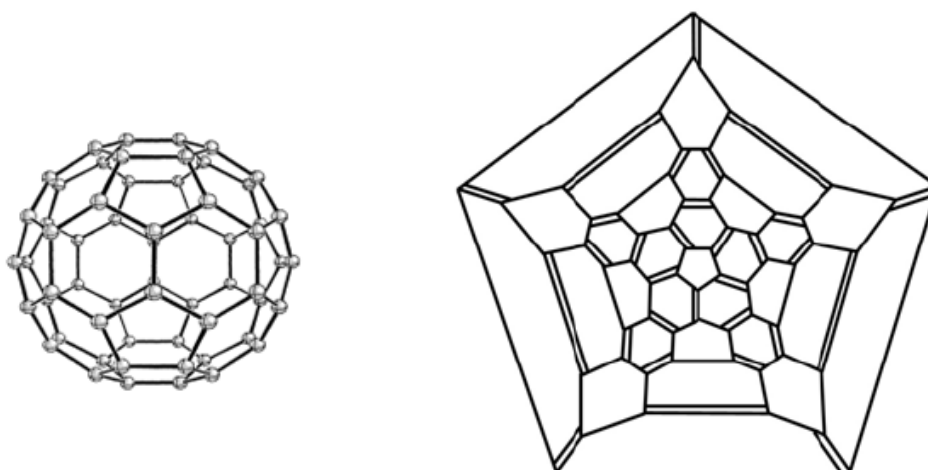
Детальное представление всех углеродных материалов выходит за рамки данной работы, поэтому в дальнейшем более подробно мы остановимся лишь на свойствах фуллерена  $C_{60}$  и различных полимеризованных состояний на его основе, являющихся объектом настоящего исследования.

## 1.2. Фуллерен $C_{60}$

Молекула  $C_{60}$  и ее кристаллическая фаза – фуллерит  $C_{60}$  являются наиболее изученными объектами из числа фуллеренов. К настоящему времени вышел уже целый ряд обзоров и монографий, которые в полной мере характеризуют физические и химические свойства этих углеродных молекул и их производных [11, 12, 72]. В данном случае мы лишь кратко остановимся на некоторых важнейших свойствах фуллерена  $C_{60}$ , которые будут наиболее существенны для дальнейшего изложения результатов исследований.

### 1.2.1. Структура молекулы $C_{60}$

Обычно полагается, что молекула  $C_{60}$  (Рис. 1.7) представляет собой усеченный икосаэдр, в 60 вершинах которого расположены атомы углерода [10]. Структура характеризуется наличием 20 гексагональных и 12 пентагональных граней. Атомы углерода, расположенные в эквивалентных позициях, имеют 3-нюю координацию. Общее число углерод-углеродных связей на молекулу равно 90, из которых 60 связей являются одинарными и 30 – двойными. Точечная группа симметрии молекулы  $C_{60}$  –  $I_h$ . Молекула имеет 12 осей вращения 5-го порядка, проходящих через центры пентагональных граней, 20 осей 3-его порядка, проходящих через центры 20 гексагональных граней, и 30 осей 2-ого порядка, проходящих через середины двойных связей.



**Рис. 1.7. Модель структуры и диаграмма Шлегеля фуллерена  $C_{60}$ .**

Однако следует заметить, что поскольку одинарные и двойные связи имеют различную длину, молекула  $C_{60}$ , строго говоря, не является правильным усеченным икосаэдром.

Экспериментальное определение длин связей в молекуле  $C_{60}$  осуществлялось неоднократно (Табл. 1.1) методами рентгеноструктурного анализа (РСА) [73, 74], газовой электрографии (ГЭ) [75], ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [76-81], дифракции нейтронов (ДН) [82, 83]. Несмотря на некоторые различия длин одинарных и двойных связей,

определенных разными методами, можно заключить, что длина двойной C=C связи в молекуле C<sub>60</sub> составляет около 1.39–1.40 Å, что на 0.05–0.06 Å меньше длины одинарной C–C связи, лежащей в диапазоне 1.44–1.46 Å.

Интересно отметить, что согласно данным по нейтронной дифракции фуллерита C<sub>60</sub> при 5 К [82], некоторая вариация длин одинарных и двойных связей в пределах  $\pm 0.02$  Å может возникать в рамках молекул фуллерена, находящихся в конденсированном состоянии, под влиянием электростатических взаимодействий ориентационно-упорядоченных молекул C<sub>60</sub>.

**Таблица 1.1.** Длины одинарных и двойных углерод-углеродных связей молекулы C<sub>60</sub> по данным различных методов (Å).

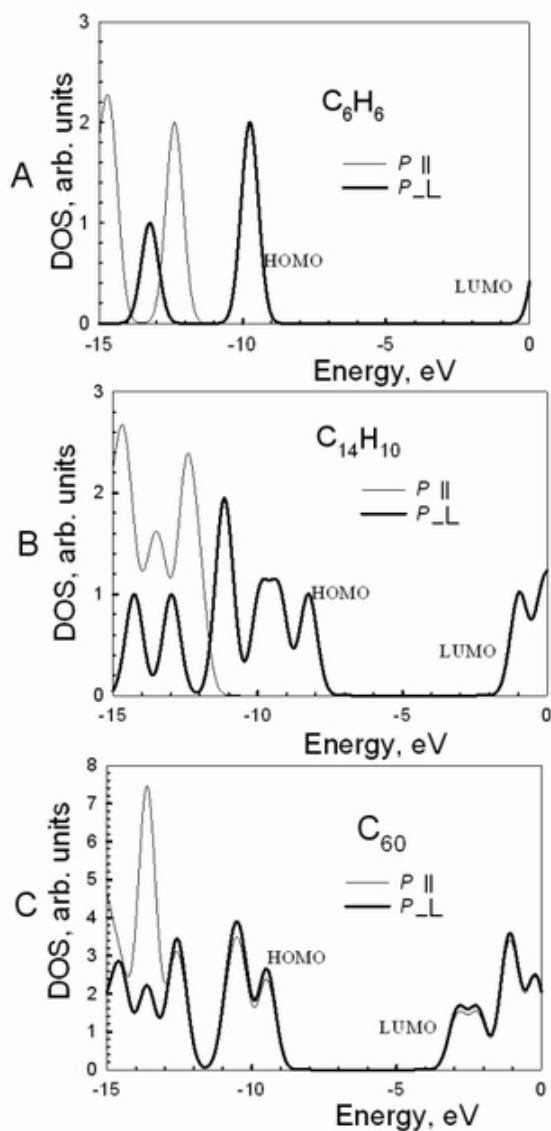
Метод	C = C	C – C	Лит.
РСА	1.388	1.445	73
РСА	1.388	1.432	74
ГЭ	1.401	1.458	75
ЯМР	1.400	1.450	81
ДН	1.391	1.455	82
ДН	1.391	1.453	83

Многочисленные теоретические расчеты структуры C<sub>60</sub> с использованием полуэмпирических подходов, методов *ab initio* и теории функционала плотности [84-92] показали, что они могут в целом корректно предсказывать длины углеродных связей в молекуле фуллерена, которые находятся в пределах 1.367-1.411 Å для одинарной и 1.438-1.471 Å для двойной связи.

Расчетное значение диаметра молекулы, в предположении, что длины одинарных и двойных связей равны 1.46 и 1.40 Å, составляет 7.09 Å [1]. Согласно экспериментальным ЯМР измерениям диаметр молекулы C<sub>60</sub> по ядерной сфере атомов углерода составляет 7.10±0.07 Å [79]. Учитывая размер π-электронного облака атомов углерода, внешний диаметр молекулы C<sub>60</sub> может быть оценен как 7.09 + 3.35 = 10.34 Å. Значение 3.35 Å в данной оценке соответствует расстоянию между графеновыми слоями в структуре графита.

Говоря о природе химической связи в  $C_{60}$ , обычно отмечается, что она характеризуется  $sp^2$  связями. Однако очевидно, что  $sp^2$  связывание соседних углеродных атомов в  $C_{60}$  происходит не на плоской, как в случае истинных  $sp^2$  тригональных связей в графите, а на искривленной поверхности. Это приводит к качественному различию связей в графеновых слоях и фуллеренах. Сравнительный анализ структуры электронных уровней фуллерена  $C_{60}$  и различных молекул (бензола, антрацена, пирена, коронена и др.) с планарным ароматическим ядром [68] показал, что молекулярные уровни в планарных ароматических системах четко делятся на два вида:  $\sigma$  характера ( $p_{\parallel}$ ), в которых присутствуют смешанные вклады от атомных  $p_x$ ,  $p_y$  и  $s$  орбиталей углерода и водорода, и состояния  $\pi$  типа, сформированные только  $p_z$  орбиталями углерода ( $p_{\perp}$ ). Анализ парциальных плотностей состояний систем с планарным ароматическим ядром показывает четкое разделение  $\sigma$  и  $\pi$  пиков в области потолка валентной зоны. Как следует из Рис. 1.8, взятого из работы [68], в случае бензола ( $C_6H_6$ ) пики  $\pi$  системы, представленные двумя максимумами, четко отличаются от остальных уровней. С увеличением числа атомов в ароматической молекуле ( $C_{14}H_{10}$ ) количество пиков, соответствующих  $\pi$  системе, возрастает, однако расположение энергетических уровней и их природа существенно не меняются. В случае молекулы  $C_{60}$  кривизна поверхности приводит к перекрыванию атомных орбиталей, лежащих в плоскости поверхности молекулы ( $p_{\parallel}$ ), и атомных орбиталей, располагающихся по нормали к молекулярной поверхности ( $p_{\perp}$ ). В результате в фуллерене отсутствуют уровни, имеющие четко выраженный  $\sigma$  или  $\pi$  характер, свойственный плоским молекулам (Рис. 1.8с).

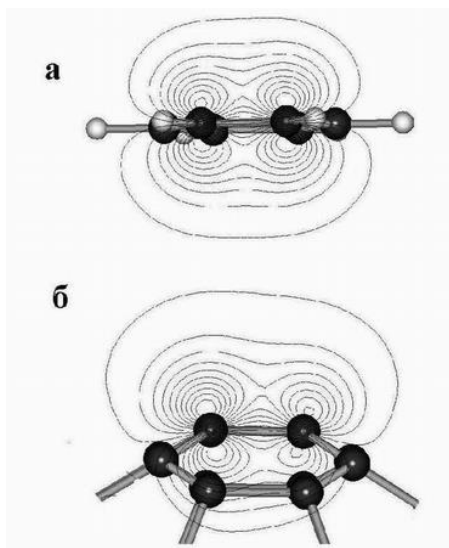
Различия в электронной структуре фуллерена и плоских ароматических систем становятся еще более очевидными при анализе карт электронных плоскостей орбиталей. Как следует из Рис. 1.9, на котором показаны карты электронных плотностей верхних заполненных орбиталей молекул бензола и  $C_{60}$  [68], их основным отличием является изменение пространственной симметрии орбиталей за счет примешивания  $\sigma$ -компоненты в  $\pi$  систему  $C_{60}$ , что выражается в пространственном «поджимании» электронного облака,



**Рис. 1.8.** Парциальные электронные плотности состояний молекул бензола ( $C_6H_6$ ), антрацена ( $C_{14}H_{10}$ ) и фуллерена  $C_{60}$  [68].

расположенного внутри углеродного полиэдра и «расплывания» той его части, которая находится снаружи фуллерена. Таким образом, особенностью углерод-углеродных связей в молекуле  $C_{60}$  является смешанный ( $sp^2$ - $sp^3$ ) характер гибридованных состояний, вследствие ненулевой кривизны углеродной поверхности, приводящей к «подмешиванию»  $sp^3$  компоненты гибридизации к  $sp^2$  компоненте [68].

Молекула  $C_{60}$ , несмотря на то, что она представляет собой полую графеновую структуру с напряженными связями и наличием «внутренних дефектов» в виде пентагональных колец, является очень устойчивой. Согласно энергетическим расчетам, выпол-



**Рис. 1.9. Пространственное распределение верхних заполненных орбиталей в молекулах бензола и  $C_{60}$  [68].**

ненным различными группами с использованием различных подходов [93-95], энергия связи  $C_{60}$  в расчете на атом углерода имеет величину в интервале от 7.0 до 7.1 эВ, что лишь незначительно меньше величин энергии связи на атом углерода в графите (7.41 эВ) [96] и алмазе (7.37 эВ) [94]. Теоретические расчеты также приводят к высокому значению предела термической стабильности изолированной молекулы  $C_{60}$ , который по одним данным должен быть не ниже 1800 К [97], по другим не ниже 3000 К [95].

### 1.2.2. Колебательные спектры $C_{60}$

Разложение колебательного представления  $C_{60}$  на неприводимые представления группы  $I_h$  имеет вид [11]:

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_{60}) = 2A_g(\text{КР}) + 3F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g(\text{КР}) + A_u + 4F_{1u}(\text{ИК}) + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u$$

Из этого разложения следует, что 174 колебания изолированной молекулы  $C_{60}$  распределяются между 46 отдельными модами, при этом только 4 моды с симметрией  $F_{1u}$  должны быть активные в инфракрасном (ИК) спектре и 10 ( $A_g$  и  $H_g$ ) активны в спектрах комбинационного рассеяния (КР) света. Остальные 32 моды являются запрещенными по симметрии.

Экспериментальные исследования кристаллических фаз на основе  $C_{60}$  показали, что ИК спектр действительно состоит из четырех интенсивных линий при 528, 577, 1183 и 1429  $см^{-1}$  [2, 98], а в КР спектре наблюдаются 10 интенсивных линий при 271, 433, 496, 710, 774, 1099, 1250, 1426, 1470 и 1575  $см^{-1}$  [98], которые были интерпретированы как колебания  $A_g$  и  $H_g$  симметрии. Эти данные были неоднократно подтверждены позднее (Таблица I.2), поэтому отнесение оптически активных колебаний  $C_{60}$  в настоящее время считается однозначным и не вызывающим сомнений.

**Таблица I.2. Экспериментальные значения частот колебаний фуллера  $C_{60}$ .**

Симметрия	[2]	[98]	[99, 100]	[101]	[102]	[103]	[104]
$F_{1u}(1)$	528	527	526.5	527		528	
$F_{1u}(2)$	577	577	575.8	577		578	
$F_{1u}(3)$	1183	1183	1182.9	1183		1185	
$F_{1u}(4)$	1429	1428	1429.2	1428		1576	
$A_g(1)$		496	496	496	496	497	496
$A_g(2)$		1470	1470	1470	1468	1468	1467
$H_g(1)$		273	271	273	273	273	272
$H_g(2)$		437	433	437	430	429	435
$H_g(3)$		710	710	710	710	709	709
$H_g(4)$		774	774	774	774	773	772
$H_g(5)$		1099	1099	1099	1099	1100	1100
$H_g(6)$		1250	1250	1250	1244	1251	1250
$H_g(7)$		1428	1426	1428	1428	1426	1424
$H_g(8)$		1573	1575	1575	1575	1576	1474



Следует заметить, что реально при изучении колебательных спектров индивидуальной молекулы  $C_{60}$ , как правило, исследовались конденсированные фазы на основе  $C_{60}$ . При этом полагалось, что поскольку кристаллические фазы  $C_{60}$  являются молекулярными кристаллами с относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между молекулами, колебательные спектры кристаллической фазы  $C_{60}$  в первом приближении могут рассматриваться как собственно молекулярные спектры  $C_{60}$ . Такой подход позволил однозначно определить частоты колебаний, оптически активных в ИК и КР спектрах.

Попытки определения частот остальных 32-х колебательных мод  $C_{60}$ , предпринимавшиеся неоднократно с помощью различных экспериментальных методов, таких как неупругое рассеяние нейтронов [105-108], спектроскопия энергетических потерь электронов [109], спектры фотолюминесценции кислорода в матрице кристаллического фуллере-на [110], ИК и КР спектроскопия [99, 100, 111-116], не привели к однозначным результатам. Поэтому предложенные полные наборы фундаментальных колебаний [11, 115, 116] зачастую являются предметом обсуждений.

Как отмечено выше, изучение ИК и КР спектров позволило однозначно определить частоты оптически активных колебаний  $C_{60}$ . Однако в ИК и РК спектрах наблюдается еще и множество линий с малой интенсивностью. Поскольку такие линии наблюдаются вплоть до  $3200\text{ см}^{-1}$ , их происхождение может быть обусловлено не только активацией запрещенных по симметрии фундаментальных колебаний  $C_{60}$ , но и проявлением обертонов и составных частот, правила отбора которых подробно рассмотрены в работе [115]. Основными причинами активации запрещенных по симметрии колебаний являются эффекты кристаллического поля [111, 112], изотопного замещения [113, 114] и ангармонизм связывающего потенциала [115].

Влияние кристаллического поля проявляется в эффективном понижении икосаэдрической симметрии молекулы  $C_{60}$  в твердом состоянии, т.е. в условиях гранцентрированной кубической (ГЦК) или простой кубической (ПК) кристаллических фаз фуллерита,

что приводит к активации запрещенных по симметрии колебаний. В ГЦК фазе все вырожденные колебания  $C_{60}$  будут иметь активные в колебательных спектрах компоненты. При этом нечетные колебания (типов симметрии  $F_{1u}$ ,  $F_{2u}$ ,  $G_u$ ,  $H_u$ ) должны наблюдаться только в ИК спектрах, а четные ( $A_g$ ,  $F_{1g}$ ,  $F_{2g}$ ,  $G_g$ ,  $H_g$ ) – только в КР. В ПК фазе фуллерита  $C_{60}$  в ИК спектрах должно проявляться и колебание симметрии  $A_u$ . В стеклообразном состоянии в ИК и КР спектрах могут быть активны все колебания фуллерена  $C_{60}$ . Симметрия молекул  $C_{60}$  может быть понижена и в результате изотопического замещения атомов  $^{12}C$  на  $^{13}C$ , которое должно приводить к активации всех колебаний  $C_{60}$  в ИК и КР спектрах.

Большое количество пиков, регистрируемых в ИК и КР спектрах, в принципе дает возможность для проведения полного отнесения колебаний молекулы  $C_{60}$ . Однако для этого необходим критерий отбора фундаментальных колебаний из массы регистрируемых линий. Попытки отнесения на основании только экспериментальных данных и теоретико-группового анализа были предприняты в ряде работ [100, 112, 115]. Полученные наборы фундаментальных частот весьма заметно отличаются друг от друга. Но вместе с тем они позволили надежно установить частоты колебаний симметрии  $F_{1u}$ ,  $A_g$ ,  $H_g$  и ряда нормальных мод в области ниже  $600\text{ см}^{-1}$ . Отнесение остальных колебаний требует проведения квантово-механических расчетов колебательных спектров молекулы  $C_{60}$ .

В настоящее время известно большое количество работ, посвященных расчету колебательных спектров молекулы  $C_{60}$  с привлечением разных теоретических подходов [85-87, 117]. Как показывает анализ этих результатов, выполненный в диссертационной работе Попова [118], эмпирические и полуэмпирические подходы при расчете колебательных спектров  $C_{60}$  приводят к большим отклонениям (от 3-5 до  $100\text{ см}^{-1}$ ) значений частот от экспериментальных значений. Попытки параметризации силовых полей по частотам оптически активных колебаний не приводят к существенному улучшению предсказательной силы этих методов, так как для неиспользованных в параметризации колебаний ошибки в определении частот остаются значительными. Проведение анализа колебательных спек-

тров фуллеренов на основании этих методов не представляется возможным. В 2000 г. Адамсу и др. [119], посредством ряда изменений используемого ими метода квантовой молекулярной динамики (QMD), удалось существенно улучшить воспроизведение экспериментального спектра колебаний  $C_{60}$ , особенно в области низких частот.

В заключении отметим, что на сегодняшний день, судя по всему, наилучшие результаты в определении частот колебательных спектров  $C_{60}$  достигаются в рамках ТФП при использовании расширенного базисного набора (на уровне B3LYP/6-31G\*). Так, на этой базе авторам [120] удалось достичь средней ошибки в расчете частот колебаний в  $4.1 \text{ см}^{-1}$ , что позволило им предложить свой вариант полного отнесения частот колебательных спектров  $C_{60}$ . Хотя следует заметить, что расчеты интенсивностей колебательных полос в спектре  $C_{60}$  по-прежнему представляют собой значительную проблему для всех расчетных методов.

### 1.2.3. Кристаллические фазы фуллерена $C_{60}$

Впервые кристаллическая фаза  $C_{60}$  была выделена Крэммером и др. в 1990 г. [2]. По данным рентгеновской и электронной дифракции при нормальных условиях она была индентифицирована как гексагональная плотноупакованная (ГПУ) фаза с параметрами:  $a = 10.02 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.36 \text{ \AA}$  и значением расчетной плотности  $1.678 \text{ г/см}^3$ . Однако в дальнейшем было показано, что образование ГПУ фазы в процессе кристаллизации  $C_{60}$  связано с включением в кристаллическую решетку различных молекулярных примесей и прежде всего следов растворителя. При повышении степени очистки кристаллизация  $C_{60}$  приводит к образованию кубической гранцентрированной (ГЦК) фазы (Рис. 1.10) с пространственной группой симметрии  $Fm\bar{3}m$ , которая является стабильной модификацией  $C_{60}$  при атмосферном давлении и комнатной температуре. Согласно данным работ [82, 121-124], расстояние между центрами соседних молекул  $C_{60}$  в ГЦК фазе составляет  $10.02 \text{ \AA}$ , параметр ячейки  $a = 14.17 \text{ \AA}$ . Полагая диаметр молекулы  $C_{60}$  по ядерной сфере равным  $7.1 \text{ \AA}$  [1, 79], получа-

ем, что расстояние между ядерными сферами ближайших молекул  $C_{60}$  в ГЦК фазе составляет  $10.02 - 7.1 = 2.92 \text{ \AA}$ , что существенно меньше расстояния между графеновыми плоскостями ( $3,354 \text{ \AA}$ ) в структуре графита.

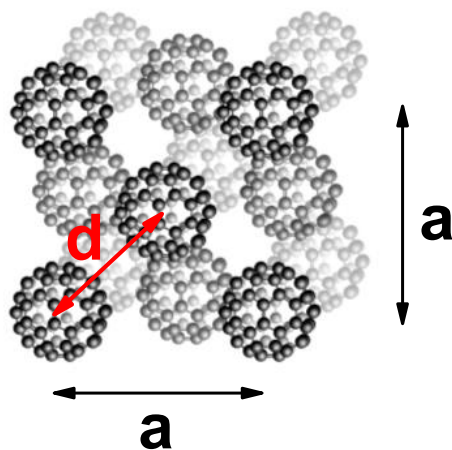


Рис. 1.10. Модель структуры ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ .

Исследование ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  методами ядерного магнитного резонанса [125, 126] показали, что молекулы  $C_{60}$  в этой структуре находятся в состоянии почти «свободного» вращения с тремя степенями вращательной свободы. То есть, ГЦК фаза  $C_{60}$  представляет собой пластический кристалл, который характеризуется наличием выраженного координационного и отсутствием ориентационного упорядочения молекул  $C_{60}$ . Быстрое вращение молекул относительно их центров приводит к тому, что молекулы выглядят эквивалентными во всех физических измерениях, времена которых превышают время периода вращения  $C_{60}$ , которое оценивается как  $0.9-1.2 \cdot 10^{-11} \text{ с}$  [125, 127]. Вращение также приводит к эффективному повышению точечной группы симметрии кластера  $C_{60}$  как структурообразующего элемента кристаллической решетки. В этих условиях он может рассматриваться как объект с симметрией близкой к сферической, т.е. на этом уровне молекула  $C_{60}$  аппроксимируется сферой с гомогенным распределением электронной плотности.

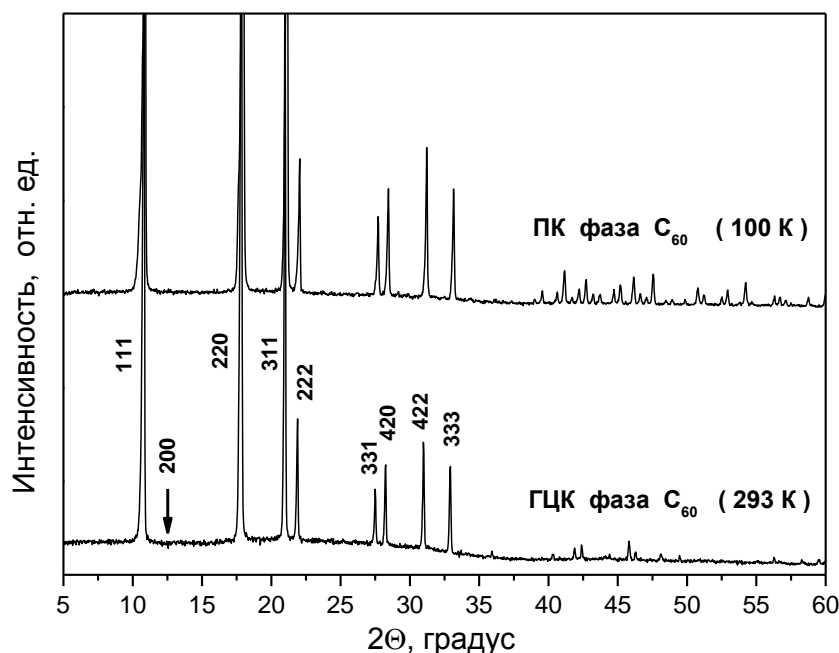
Вместе с тем экспериментальные и теоретические попытки более точного описания структуры, строго учитывающего особенности реальной структуры  $C_{60}$ , позволили установить, что неизотропность электронного распределения в молекуле фуллерена порождает энергетическую неэквивалентность различных ориентационных положений  $C_{60}$  в молекулярной упаковке. Другим следствием неизотропного распределения электронной плотности является то, что вращение отдельных молекул не является совершенно свободным, а носит взаимосогласованный характер. Так, детальный анализ данных по монокристаллической рентгеновской дифракции [128] показал, что ориентационная корреляция между соседними молекулами  $C_{60}$  имеет место даже при комнатной температуре, т.е. модель фазы скорее соответствует модели с быстрым хаотическим вращением элементов системы, чем модели с постоянными и независимыми моментами углового вращения отдельных молекул. При этом размеры корреляционных кластеров могут достигать 40 Å.

При температуре 260 К ГЦК фаза фуллерита  $C_{60}$  претерпевает структурный фазовый переход первого рода в низкотемпературную простую кубическую (ПК) фазу (пространственная группа  $Pa\bar{3}$ ). Согласно работам [121, 123], значения параметров кристаллических решеток ГЦК и ПК фаз выше и ниже точки перехода равны соответственно 14.154 (14.1501) и 14.111 (14.1015) Å, т.е. изменение параметра ячейки составляет  $0.044 \pm 0.004$  (0.0486) Å или 0.311 (0.344)%.

Рентгеновские дифрактограммы ГЦК и ПК фуллерита  $C_{60}$ , снятые при 298 и 100 К (Рис. 1.11), показывают, что дифрактограмма ПК фазы содержит большее количество рефлексов, что наглядно свидетельствует о понижении симметрии упаковки молекул в результате фазового превращения.

Характерной особенностью рентгеновской дифрактограммы ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  является нулевая интенсивность рефлекса (200) при атмосферном давлении. Причиной этого является то, что при значениях параметра ГЦК ячейки фуллерита  $C_{60}$   $a = 14.17$  Å и радиуса молекулы  $C_{60}$   $R = 3.55$  Å для рентгеновского отражения (200) практически точно выполняется соотношение  $a/R = 2(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} = 4$ , при котором амплитуда данного ре-

флекса обращается в ноль. При высоких давлениях, из-за заметного уменьшения параметра  $a$ , приведенное соотношение уже не выполняется и интенсивность (200) рефлекса

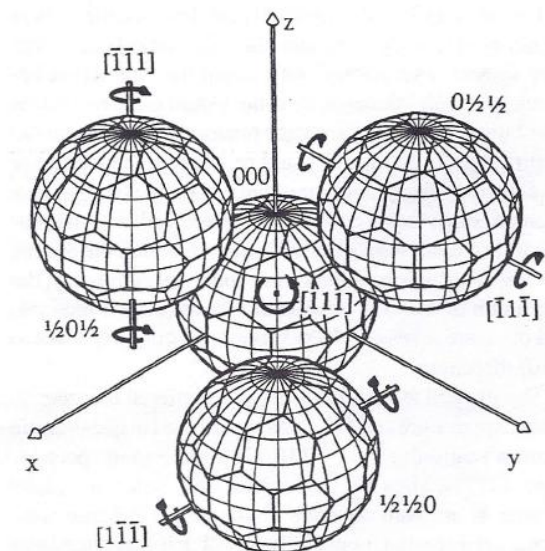


**Рис. 1.11.** Рентгеновские дифрактограммы ГЦК и ПК фаз фуллерита  $C_{60}$ .

становится отличной от нуля. При этом повышение интенсивности рефлекса (200) с ростом давления сопровождается падением интенсивности рефлекса (111) [23].

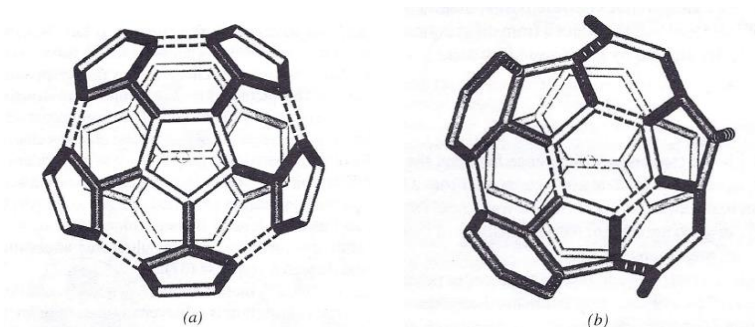
Элементарная ячейка ПК фазы содержит четыре молекулы  $C_{60}$ . При этом центры молекул  $C_{60}$  сохраняют те же позиции, которые они занимали в ГЦК фазе, но ориентации независимых молекул с координатами центров  $000$ ,  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$  и  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  становятся различными. Эти ориентации могут быть получены из исходной упаковки  $C_{60}$ , показанной на Рис.1.10. В этой упаковке все молекулы, имеющие изначально одинаковую стандартную ориентацию, при которой 3 оси второго порядка молекулы  $C_{60}$  ориентированы вдоль направлений  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  кубической ячейки, поворачиваются затем на один и тот же угол  $\Gamma$  вокруг различных осей третьего порядка, ориентированных вдоль  $\langle 111 \rangle$  направлений кубической ячейки (Рис 1.12).

Согласно данным нейтронных [82] дифракционных исследований значение угла поворота  $\Gamma$  составляет  $\sim 98^\circ$ . Это значение хорошо согласуется с результатами рентгеновских дифракционных исследований ПК фазы фуллерита [122, 129]. Характерной особенностью ориентации молекул  $C_{60}$ , возникающей в результате выше описанных операций, является то, что при ней напротив шести электроно-дефицитных центральных зон пента-



**Рис. 1.12.** Схема образования ориентационно-упорядоченных состояний в низкотемпературной ПК фазе фуллерита  $C_{60}$  [80].

гональных граней  $C_{60}$  располагаются шесть электроно-насыщенных двойных углерод-углеродных связей соседних молекул (Рис. 1.13).



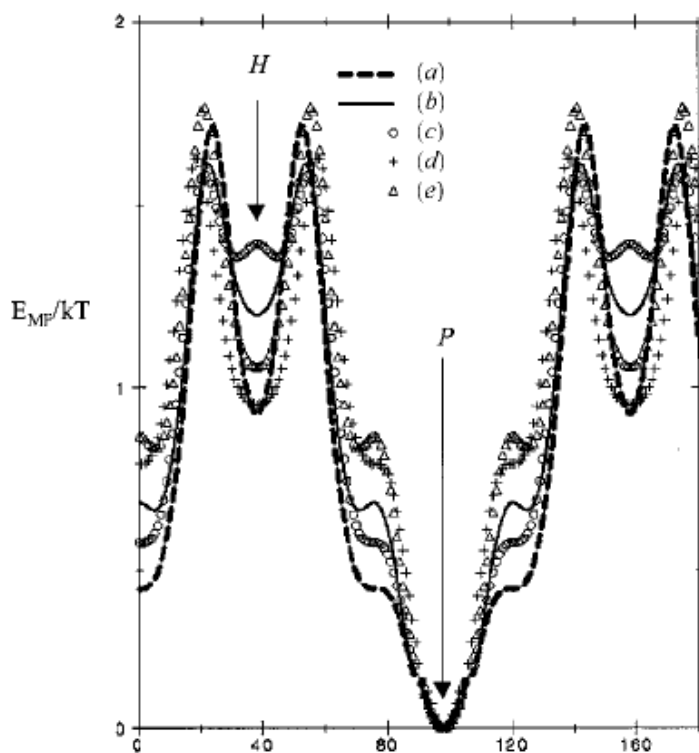
**Рис. 1.13.** Схематическое изображение двух Р (а) и Н (b) типов ориентационных конфигураций соседних молекул в низкотемпературной ПК фазе  $C_{60}$  [80].

Дальнейшие исследования низкотемпературной фазы  $C_{60}$  методами нейтронной дифракции высокого разрешения [123, 130] в области температур до 10 К показали, что оптимальное описание экспериментальных дифракционных данных достигается в предположении о существовании не одной, а двух возможных ориентаций  $C_{60}$  в низкотемпературной фазе, отвечающим углам поворота  $\Gamma=98^\circ$  и  $\Gamma=38^\circ$ . При этом особенностью молекулярной ориентации, соответствующей углу поворота  $\Gamma=38^\circ$ , является то, что в этом случае шесть электроно-дефицитных областей гексагональных граней одной молекулы распола-

гаются напротив электроно-насыщенных двойных углерод-углеродных связей соседних молекул  $C_{60}$  (Рис 1.13). Две выделенные ориентационные конфигурации молекул  $C_{60}$ , которые различаются поворотом  $C_{60}$  вокруг оси 3 порядка на  $60^\circ$ , были обозначены как PF (pentagon - facing) и HF (hexagon - facing) конфигурации или P и H ориентации. В результате изучения температурной зависимости вероятностей заселенности P и H состояний было установлено, что P ориентация отвечает глобальному, а H ориентация локальному минимуму энергии системы [80, 123]. На Рис.1.14 представлены зависимости потенциальной энергии молекулы  $C_{60}$  от угла ее поворота вокруг оси 3 порядка, ориентированной вдоль  $\langle 111 \rangle$  направлений кубической ячейки, полученные в результате обработки данных дифракционных экспериментов различных авторов в работе [131]. Несмотря на некоторые количественные расхождения данных различных авторов, приведенные зависимости наглядно показывают энергетическую неэквивалентность различных ориентационных положений  $C_{60}$  в ПК фазе фуллерита и однозначно свидетельствуют о том, что именно P и H ориентации, соответствующие глобальному и локальному минимумам энергии, являются преимущественными ориентациями  $C_{60}$  в молекулярной упаковке.

Ротационное движение молекул  $C_{60}$  в ПК фазе осуществляется только вокруг молекулярных осей 3 порядка, которые ориентированы вдоль четырех эквивалентных  $\langle 111 \rangle$  осей кубической ячейки, совпадающих с направлением объемных диагоналей куба [122, 123]. Поскольку величина энергетического барьера, разделяющего два конфигурационных состояния, довольно значительна ( $\sim 240$  мэВ [123, 130, 132, 133] ) при разнице значений энергий между ними  $\sim 11$  мэВ, скорость переходов между двумя состояниями и соответственно заселенность каждого энергетического состояния резко уменьшаются с понижением температуры. При температуре 90 К система переходит в ориентационно замороженное состояние (ориентационное стекло) [123, 130, 134, 135]. Ниже этой температуры переходы между двумя ориентационными состояниями прекращаются и значения относительной заселенности P и H состояний, составлявшие  $\sim 0.63$  и  $\sim 0.37$  при 260 К и равные





Угол поворота  $C_{60}$  вокруг оси 3 порядка

Рис. 1.14 Зависимость энергии упаковки молекул от угла поворота  $C_{60}$  вокруг оси 3 порядка [131].

$\sim 0.83$  и  $\sim 0.17$  при 90 К [123], остаются неизменными при дальнейшем понижении температуры.

Следует также отметить, что, согласно [136, 137], Н ориентация характеризуется несколько меньшим ( $\sim$  на 6%) объемом, чем Р ориентация. Вследствие этого доля Н ориентаций молекул в низкотемпературной ПК фазе должна возрастать с повышением давления.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что в результате фазового превращения ГЦК фазы в процессе охлаждения система переходит в ориентационно-упорядоченное состояние, в котором возникает корреляция взаимных ориентаций соседних молекул  $C_{60}$ . При этом практически свободное вращательное движение молекул  $C_{60}$  в ГЦК фазе трансформируется в комбинацию быстрых скачкообразных переходов между несколькими четко определенными ориентационными состояниями и

либрационными колебаниями молекул относительно равновесных ориентаций в каждом из этих состояний.

Явления ориентационного упорядочения молекул  $C_{60}$  в конденсированной фазе неоднократно исследовались и теоретически с использованием различных подходов. Интересно отметить, что первая попытка Гуо с соавторами [138] предсказать упорядоченную структуру фуллерита  $C_{60}$  методом атом-атомных потенциалов была предпринята еще до того, как стали известны результаты экспериментального определения структуры низкотемпературной ПК фазы  $C_{60}$ . Однако орторомбическая структура предсказанная авторами [138] для упорядоченной фазы  $C_{60}$  не получила экспериментального подтверждения. Данный факт обнаружил проблему неадекватности традиционной атом-атомной схемы расчета структуры молекулярных упаковок в случае твердых фаз  $C_{60}$ . Проблему удалось решить на основе модели потенциала, включающей, наряду с атом-атомным невалентным взаимодействием, кулоновское взаимодействие эффективных заряженных центров, расположенных в центрах двойных и одинарных связей [139]. В литературе предлагались и другие схемы размещения зарядов на молекуле  $C_{60}$  [140, 141]. Однако независимое сравнение результатов использования различных типов потенциалов межмолекулярного взаимодействия, проведенное в работе [142], показало предпочтительность модели потенциала предложенной Лу с соавторами [139]. Использование именно данной модели потенциала позволило предсказать существование двух наиболее стабильных вариантов упаковок  $C_{60}$  (*Pa3-I* и *Pa3-II*), соответствующих Р и Н ориентационным конфигурациям, первая из которых является энергетически более предпочтительной.

На базе данной модели потенциала А.В. Дзябченко с соавторами [142, 143] провели анализ других гипотетических упаковок молекул  $C_{60}$ , соответствующих в расчете локальным минимумам потенциальной энергии и остающихся при этом метастабильными при нулевом давлении по отношению к  $Pa\bar{3}-I(P)$ ,  $Pa\bar{3}-II(H)$  состояниям. Глобальный поиск минимумов потенциальной энергии упорядоченных упаковок  $C_{60}$  осуществлялся с помощью

программы расчета оптимальных упаковок молекул в кристаллах (РМС) [144]. Симметричный анализ расчетных структур и определение их группы симметрии выполнялись с использованием программы сравнения структур кристаллов CRYCOM, развитой А.В. Дзябченко [145].

В результате проведенных исследований было показано, что наряду с основным минимумом, соответствующим  $Pa\bar{3}-I(P)$  упаковке, существуют вторичные минимумы с симметрией упаковки отличной от кубической. Таким образом, помимо основных  $Pa\bar{3}-I(P)$  и  $Pa\bar{3}-II(H)$  вариантов упаковок, обнаруженных экспериментально, были идентифицированы еще несколько типов упорядоченных упаковок  $C_{60}$  ( $P2_1/b$ ,  $P2_1/n$ ,  $Cmca$ ), отвечающих локальным минимумам потенциальной энергии, но являющихся метастабильными по отношению к основным упаковкам при нулевых значениях давления и температуры [142, 143].

Теоретический анализ относительной стабильности различных типов мономерных упаковок  $C_{60}$  при высоких давлениях, проведенный в работе [143], на основании сравнительного изучения зависимостей энтальпий рассматриваемых упаковок ( $H=E+pV$ ) от давления, позволил зарегистрировать возможность нескольких фазовых превращений в мономерной системе. Первый из них ожидается в точке пересечения кривых зависимостей энтальпий от давления  $H(p)$  для  $Pa\bar{3}-I$  и  $Pa\bar{3}-II$  упаковок при 0.6 ГПа, выше которой метастабильная при нулевом давлении H ориентационная конфигурация становится стабильнее P конфигурации. При 4.0 ГПа, согласно расчету, наиболее устойчивым состоянием становится кристаллическая упаковка  $C_{60}$  с орторомбической симметрией  $Cmca$ , обладающая наибольшей плотностью. Следует заметить, что если аномалии, связанные переходом от состояния с преимущественной P ориентацией молекул в состояние с преобладающей H ориентацией, были зарегистрированы в различных экспериментах, то фазовое превращение между  $Pa\bar{3}-II$  и  $Cmca$  состояниями пока еще не получило однозначного экспериментального подтверждения.

В целом экспериментальные и теоретические исследования конденсированных состояний  $C_{60}$  при атмосферном давлении показали, что высокая симметрия и сфероподобная форма молекулы  $C_{60}$  приводят к тому, что характер их ориентационного упорядочения и ориентационной корреляции становится фактором, определяющим структуру и свойства твердых фаз, что делает эти объекты особым примером проявления ориентационного полиморфизма.

#### **1.2.4. Термодинамические свойства конденсированных состояний $C_{60}$**

Изучению термодинамических характеристик конденсированных состояний  $C_{60}$  посвящено большое количество исследований [146-157]. Однако, как показывает обзор полученных данных, порой они довольно противоречивы. В частности, расхождение в значениях стандартной энергии сгорания ( $\Delta_c U^\circ$ ) по данным различных авторов составляет ~0.6% (от -35914 до -36124 Дж/г), что более чем на порядок превышает погрешность метода калориметрии сжигания для органических веществ [153]. Причины расхождений результатов работ различных авторов связаны, главным образом, с условиями подготовки образцов и проведения измерений. Значительные погрешности в результаты измерений могут вносить примеси органических растворителей с большими абсолютными значениями теплот сгорания, абсорбированные газовые примеси, вода. В настоящее время очевидно, что при отборе рекомендуемых значений термодинамических характеристик необходимо отдавать предпочтение результатам, полученным с использованием сублимированных и двукратно сублимированных препаратов  $C_{60}$ , чистота и степень совершенства кристаллических фаз которых подтверждаются дополнительными предварительными исследованиями. Проведя анализ известных работ по определению термодинамических характеристик различных состояний  $C_{60}$  с точки зрения возможных ошибок при их получении, Дикей и Кабо [153] предложили принять в качестве рекомендуемых значений энергии сгорания, энтальпии сгорания и энтальпии образования ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  следующие

щие величины  $\Delta_c U^\circ = -36017$  Дж/г,  $\Delta_c H^\circ = -25956$  кДж/моль,  $\Delta_f H^\circ = 2346 \pm 12$  кДж/моль. С учетом энтальпии сублимации  $C_{60}$   $\Delta_{\text{sub}} H^\circ_{298.15} = 183.7 \pm 5.1$  кДж/моль, энтальпия образования  $C_{60}$  в газовой фазе  $\Delta_f H^\circ(\text{г})$  составит  $2530 \pm 13$  кДж/моль.

Результаты измерений энтальпии фазового перехода между ГЦК и ПК фазами фуллерита  $C_{60}$  также характеризуются значительным разбросом, связанным с качеством исследуемых образцов. В этих условиях в качестве рекомендуемых значений для температуры и энтальпии превращения, согласно [153], целесообразно принять значения  $T_{01} = 260.7$  К и  $\Delta_{01}H$  (ГЦК – ПК) =  $7.46 \pm 0.15$  кДж/моль. В качестве рекомендуемого значения температуры перехода в стеклообразное состояние фуллерита предложена величина  $T_{02} = 86.0$  К.

Теплоемкость образцов фуллерита  $C_{60}$  также неоднократно измерялась разными методами в различных температурных диапазонах [146, 147, 155, 158, 159]. Однако только в трех работах [155, 158, 159] данные представлены в численном виде. Отобрав данные по измерению теплоемкости методом адиабатической калориметрии (АК) в диапазоне 5–340 К [155] (Приложение, Таблица П1) и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в диапазоне 340–560 К [158], находящиеся в удовлетворительном согласии между собой, и экстраполировав их на диапазон 560–1000 К, Дикий и Кабо [153] представили рекомендуемые значения термодинамических функций кристаллического  $C_{60}$  в интервалах температур 0–1000 К (Приложение, Таблица П2).

### 1.2.5. Фуллерен $C_{60}$ при высоких давлениях и температурах

Как уже отмечалось [95, 97], теоретические оценки предела термической стабильности индивидуальной молекулы  $C_{60}$  по данным различных групп приводят к высоким значениям в диапазоне 1800–3000 К. Правильность этих оценок нашла свое подтверждение в работах по экспериментальному определению предела термической стабильности  $C_{60}$  в условиях импульсного нагрева фуллерен/аргоновых смесей, существенно снижающих вероятность взаимодействий молекул  $C_{60}$  между собой, согласно которым он состав-

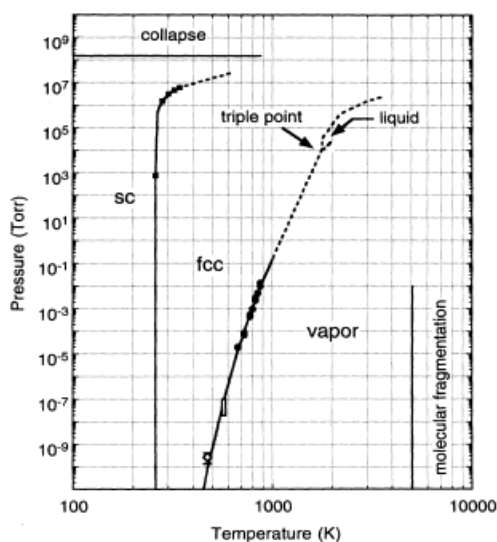
ляет 2650 К [160]. При этом была определена величина энергии активации реакции термической деструкции  $C_{60}$ , связанной с удалением из молекулы димерного углеродного кластера  $C_2$ , которая оказалась равной 515 кДж/моль (5.3 эВ).

Вместе с тем, предел термической стабильности  $C_{60}$  в твердой конденсированной фазе при атмосферном давлении реально оказывается существенно ниже предела термической стабильности молекулы  $C_{60}$  в изолированном состоянии. Причиной этого являются межмолекулярные химические реакции, сопровождающиеся разрывом двойных внутримолекулярных связей и образованием ковалентных межмолекулярных C–C связей. По данным работы [161], термическая обработка фуллерита  $C_{60}$  в вакууме при температурах выше 700°C приводит к деструкции молекул  $C_{60}$  и образованию аморфного углерода. В результате изучения кинетики термического разложения фуллерита  $C_{60}$  в вакууме в диапазоне температур 700–1000°C [162] определена энергия активации этой реакции, которая составила  $266 \pm 9$  кДж/моль. Таким образом, существующие данные позволяют сделать заключение о том, что образование различных атомных углеродных состояний в процессе термической обработки конденсированных фаз  $C_{60}$  скорее связано с относительной легкостью химического взаимодействия молекул  $C_{60}$  между собой, чем с потерей ими индивидуальной устойчивости.

Один из первых вариантов фазовой p–T диаграммы  $C_{60}$ , построенный Пурье с соавторами [163] на основании экспериментальных данных и их экстраполяций в области высоких давлений и температур, представлен на Рис. 1.15.

Приведенная диаграмма показывает, что ГЦК фаза  $C_{60}$  в широком диапазоне давлений сублимирует при нагревании без образования жидкой фазы. Вопрос о возможности существования жидкой фазы под давлением, показанной на Рис. 1.15, и, соответственно, вопрос о существовании на фазовой диаграмме тройной точки (ГЦК фаза – жидкость – пар) длительное время остается дискуссионным. Хотя ряд теоретических исследований предсказывал возможность существования жидкой фазы  $C_{60}$  в области температур 1800 –

2250 К и давлениях в несколько МПа [164, 165], до настоящего времени не получено никаких экспериментальных доказательств ее образования. Более того, появились и теоретические работы свидетельствующие о том, что существование жидкой фазы  $C_{60}$  в принципе невозможно [166].



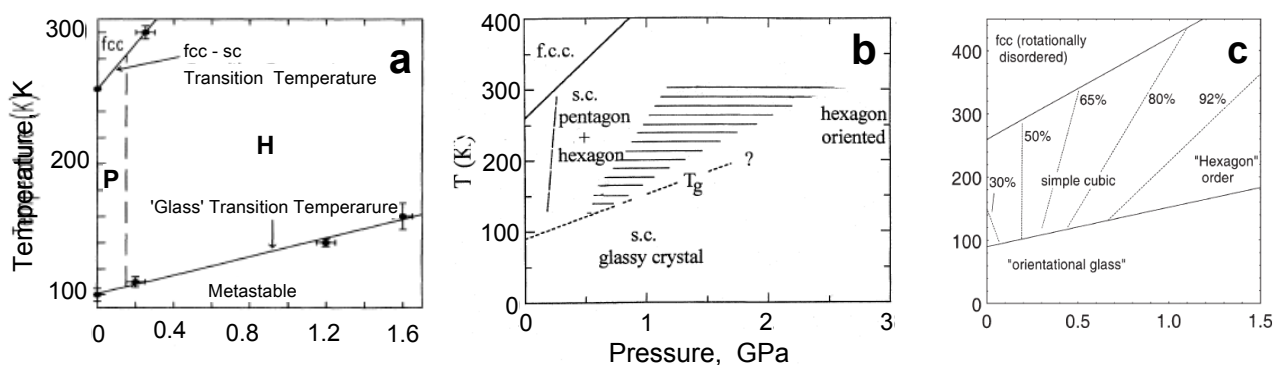
**Рис. 1.15.**  $p$ – $T$  фазовая диаграмма фуллерена  $C_{60}$  по данным работы [163].

Будучи одной из первых, фазовая диаграмма  $C_{60}$ , предложенная Пурье и др. [163], по сути представляла собой лишь грубый набросок  $p$ – $T$  диаграммы, отражающий некие общие соображения о ее возможной структуре и не касавшийся деталей, которые в данном случае оказались очень существенными и определяющими конкретный вид самой диаграммы.

На Рис. 1.16 представлены фрагменты низкотемпературной части фазовой диаграммы  $C_{60}$ , обобщающие результаты экспериментальных исследований  $p$ – $T$  диаграммы в области существования мономерных фаз  $C_{60}$  [34].

Как следует из Рис.1.16, структура  $p$ – $T$  диаграммы в данной области определяется положением линий фазовых равновесий между ГЦК и ПК фазами, ротационно-вращательным и стеклообразным (замороженного вращения) состояниями ПК фазы, а также «фазовыми» границами между состояниями с различным соотношением Р и Н конфигураций в ПК фазе.

Барическая зависимость температуры фазового перехода между ГЦК и ПК фазами (ГЦК–ПК) изучалась многими авторами [34]. При этом было показано, что величина



**Рис. 1.16.** Низкотемпературные фрагменты фазовой диаграммы  $C_{60}$  по данным работ [167] (a), [34] (b) и [168] (c).

тангенса угла наклона линии равновесия между этими фазами в значительной мере зависит от метода исследования и, что особенно существенно, от среды передающей давление, которая используется в экспериментах.

Так, согласно данным Самара и др. [24], в гелиевой среде, передающей давление, температура фазового перехода, равная при нормальном давлении 260 К, возрастает со скоростью  $104 \pm 2$  К/ГПа. Замена гелия, в качестве среды передающей давление, на азот или пентан приводит к возрастанию величины  $dT_{01}/dP$  от 104 до 164 К/ГПа.

По данным другой группы авторов [26], это возрастание происходит с величины 117 до 159 К/ГПа. Детальный обзор проблем, возникающих при проведении такого рода измерений, дан в работе [34], согласно которой в качестве рекомендуемого значения для тангенса угла наклона линии равновесия между ГЦК и ПК фазами следует принять 162 К/ГПа.

Зависимость температуры перехода в стеклообразное состояние от давления, обозначаемой как  $T_{02}$  или  $T_g$ , также неоднократно исследовалась [34, 169, 170]. Проведя анализ полученных значений  $dT_{02}/dp$  при построении  $p$ – $T$  диаграммы, представленной на Рис.1.16, Сундквист [34] выбрал в качестве его значения 62 К/ГПа, определенное Андерс-



соном и др. [169] на основании изучения теплопроводности. Некими контрольными точками в низкотемпературной области  $p$ – $T$  диаграммы могут быть значения давлений фазовых переходов между ГЦК и ПК фазами  $C_{60}$  и между вращательным и замороженным состояниями ориентационно-упорядоченной ПК фазы при комнатной температуре. Согласно результатам изучения барической зависимости КР спектров  $C_{60}$  в области давлений до 7.2 ГПа при комнатной температуре, проведенного Мелетовым и др. [170], значения давлений рассматриваемых переходов равны 0.4 и 2.5 ГПа.

Из Рис.1.16 также следует, что на части  $p$ – $T$  диаграммы, относящейся ПК фазе, могут быть выделены еще три области. Это деление связано с относительным содержанием в системе Р и Н ориентационных конфигураций. Как уже отмечалось, Р конфигурация является более стабильной при атмосферном давлении, однако Н конфигурация, имеющая несколько меньший объем, становится энергетически более предпочтительной при высоких давлениях [34]. Соотношение долей Р и Н ориентационных конфигураций ((Р)/(Н)), составляющее при 150 К и атмосферном давлении величину 70/30, становится равным 50/50 при  $P_{\text{равн}} = 191$  МПа, которое иногда называют «равновесным» давлением, имея в виду, что при этом значении давления содержание Р и Н конфигураций в системе одинаково. Дальнейшее повышение давления приводит к тому, что начиная с некоторого давления в диапазоне  $\sim 1.5$ – $2.5$  ГПа доля Р конфигураций становится исчезающе малой и в системе сохраняется только Н ориентационная конфигурация. Таким образом, почти вертикальная пунктирная линия в левой части диаграммы (Рис. 1.16а), отвечающая «равновесным» давлениям, при которых (Р)/(Н) = 50/50, делит фазовое пространство на области с преимущественным содержанием Р (диапазон низких давлений) и Н (диапазон высоких давлений) ориентационных конфигураций. Часть фазовой диаграммы, расположенная правее заштрихованного  $p$ – $T$  диапазона, отвечает области с практически 100% содержанием Н конфигурации [34]. Более детально количественные зависимости соотношения концен-

траций Р и Н состояний в в ПК фазе  $C_{60}$  от давления и температуры показаны на Рис. 1.16с.

Говоря об исследованиях поведения фуллерена  $C_{60}$  при высоких давлениях следует заметить, что в значительной мере всплеск исследовательского интереса в этой области был инициирован теоретическими работами Родни и Артура Руоффов [171], которые провели формальную оценку модуля объемной упругости (модуля объемного сжатия) индивидуальной молекулы  $C_{60}$  ( $B_0$ ) при нулевом давлении и получили значение  $B_0=843$  ГПа. Несколько позднее Воо с соавторами, в результате расчета структуры  $C_{60}$  в приближении сильной связи, получили для  $B_0$   $C_{60}$  значение 717 ГПа [172], а Жиши и др., на основе феноменологической модели подгонки спектроскопических данных, пришли к еще более высокому значению  $B_0$   $C_{60}$  равному 900 ГПа [173]. Т.е. полученные оценки свидетельствуют о том, что молекула  $C_{60}$  должна обладать сжимаемостью меньшей, чем алмаз, который до сих пор был известен как вещество с рекордно низкой сжимаемостью и, соответственно, максимальным значением модуля объемной упругости  $B_0=442$  ГПа.

Согласно предположению, высказанному в работе [171], при давлениях выше 20 ГПа, при котором возникает касание молекул в модели твердых сфер, в системе возможно образование кристаллического состояния, обладающего модулем объемной упругости равном 624 ГПа, т.е. составляющего примерно 74% от модуля индивидуальной молекулы  $C_{60}$ . Таким образом, авторы [171] предположили, что рекордные значения модуля объемной упругости будут характерны не только для самой молекулы  $C_{60}$ , но и для кристаллической фазы высокого давления на ее основе.

Столь многообещающие прогнозы, естественно, привели к многочисленным экспериментальным и теоретическим работам по изучению сжимаемости фуллерита  $C_{60}$  в широком диапазоне высоких давлений. К настоящему времени известно свыше 70 работ на эту тему.

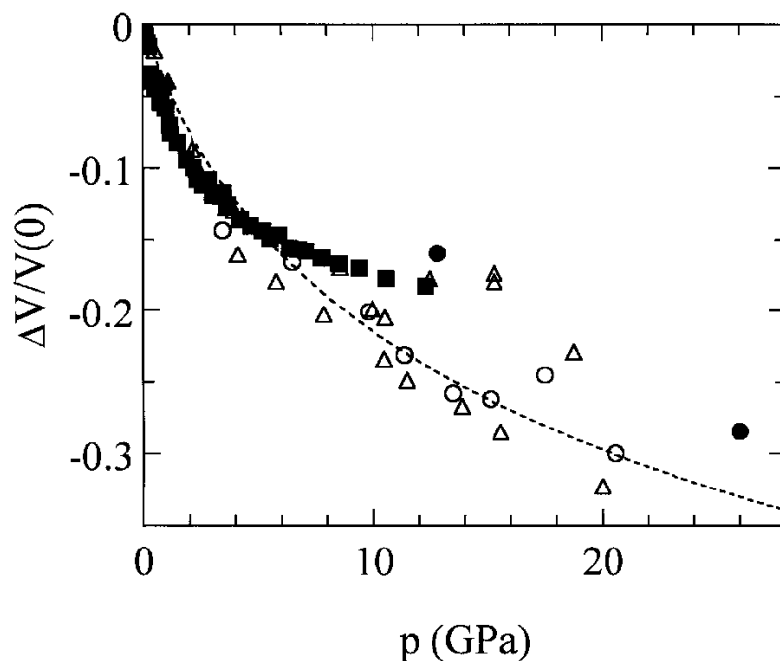
Первое определение изотермической сжимаемости фуллерита  $C_{60}$  было выполнено

Фишером с соавторами [174] на основании изучения зависимости структурных параметров фуллерита от давления в алмазной камере. Методом рентгеновской дифракции авторы [174] определили значение средней линейной сжимаемости фуллерита в диапазоне от 1 атм до 1.2 ГПа при комнатной температуре и, соответственно, значение изотермической объемной сжимаемости  $\kappa = V^{-1} = -1/V(dV/dp)_T$ , которое составило  $6.9 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$ , что соответствует величине модуля сжатия  $B_0 = 14.5 \text{ ГПа}$ . Сравнение этих величин с соответствующими данными для графита ( $B_G = 33.8 \text{ ГПа}$  [175]) и алмаза ( $B_A = 442 \text{ ГПа}$ ) показывает, что фуллерит  $C_{60}$  является самой мягкой из известных форм твердого углерода. При этом интересно отметить, что величины линейной сжимаемости фуллерита  $C_{60}$  в направлении перпендикулярном плоскостям (111) ГКЦ фазы ( $d(\ln a)/dP = -2.3 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$ ), соответствующим плоскостям с плотнейшей упаковкой молекул  $C_{60}$ , практически совпадает со значением линейной сжимаемости графита в направлении перпендикулярном упаковке графеновых плоскостей.

Сжимаемость фуллерита  $C_{60}$  в работе Фишера и др. [174] исследовалась без учета существования фазового перехода между ГЦК и ПК фазами  $C_{60}$ . В последующих более детальных исследованиях были определены значения модуля объемной упругости ГЦК фазы при комнатной температуре, которые по данным различных авторов составили от 6.4 до 13.4 ГПа [34], при этом в качестве рекомендуемого предлагается значение 9.6 ГПа, полученное Пинчовиусом и др. [176] в результате нейтронных дифракционных исследований. Значения модуля объемной упругости низкотемпературной ПК фазы составили величины от 8.3 до 28 ГПа [34]. При этом основная масса результатов приводит к средним значениям объемного модуля ПК фазы 13.4–14.4 ГПа.

В обобщенном виде данные по сжимаемости  $C_{60}$  при комнатной температуре в широком диапазоне давлений до 28 ГПа представлены на Рис. 1.17. [34]. Из приведенного рисунка следует, что данные по сжимаемости  $C_{60}$  различных авторов сравнительно неплохо согласуются между собой в области давлений меньше 2.0 ГПа и существенно расходятся

ся при давлениях выше 2.0 ГПа. Более того, в работе Людвига и др. [177], результаты которой представлены черными квадратами на Рис. 1.17, было отмечено, что зависимость мольного объема  $C_{60}$  от давления во всем промеряемом диапазоне давлений не удается



**Рис. 1.17. Зависимость относительного объема фуллерита  $C_{60}$  от давления при комнатной температуре по данным различных экспериментальных работ [34].**

описать ни одним стандартным вариантом уравнений состояния. Как стало ясно позднее, физической причиной трудностей такого описания являлось развитие процессов полимеризации фуллерена при давлениях выше 1.0 ГПа, в результате чего система уже не могла рассматриваться как молекулярная упаковка сферических мономерных молекул  $C_{60}$ , поскольку она уже представляла собой твердые растворы полимерных молекул  $C_{60}$  различного молекулярно-фракционного состава. Возможность химического взаимодействия молекул  $C_{60}$  между собой заложена в самой структуре фуллерена, которая содержит 30 двойных  $C=C$  связей. По этой причине нарушение химической индивидуальности молекулы  $C_{60}$  при высоких давлениях наступает не из-за «коллапса» этой сферической структуры в результате превышения «барического» предела ее стабильности, а вследствие реакций одномерной, двумерной и трехмерной полимеризации  $C_{60}$ , приводящих к образованию ковалентных межмолекулярных связей и, соответственно, переходу атомов углерода, участ-

вующих в образовании этих связей, из  $sp^2$  в  $sp^3$  состояние. Поэтому «барический» предел стабильности  $C_{60}$ , строго говоря, до сих пор считается неопределенным.

Исследования индицируемых давлением превращений фуллерита  $C_{60}$  при комнатной температуре показали, что эти превращения представляют собой сложную последовательность физико-химических процессов, механизм протекания которых существенным образом зависит не только от величины давления, но и от степени гидростатичности условий сжатия системы.

Так, Дукласом и др. [23] было отмечено, что состояния высокого давления, образующиеся при обработке фуллерита в гидростатических и негидростатических условиях, качественно отличаются друг от друга. Согласно данным [23], в условиях гидростатического сжатия фуллерита при комнатной температуре кубическая фаза  $C_{60}$  остается стабильной по крайней мере вплоть до 20 ГПа, параметр кубической ячейки при этом понижается до 12.45 Å, что соответствует расстоянию между центрами соседних молекул в 8.8 Å. Зависимость мольного объема от давления в этом случае неплохо описывается уравнением состояния Винета и др. [178]. В условиях негидростатического сжатия аномальное поведение сжимаемости начинает наблюдаться уже при давлениях выше 5 ГПа, а при  $16 \pm 1$  ГПа в системе наблюдается фазовое превращение с понижением симметрии кристаллической структуры.

В работе Нунеса-Ригуэйро с соавторами [179] утверждалось, что в условиях высоких сдвиговых напряжений при давлениях 20 ГПа фуллерит  $C_{60}$  переходит непосредственно в алмаз при комнатной температуре. Однако данный результат не нашел своего подтверждения в работах других авторов.

В работе [28] индуцируемое давлением фазовое превращение фуллерита в интервале 17–25 ГПа было интерпретировано как переход в новую прозрачную фазу на базе коллапсированных молекул  $C_{60}$ . По данным Йоо и Неллиса [180], фазовое превращение фуллерита, наблюдаемое при 15–25 ГПа, связано не с коллапсом молекул  $C_{60}$ , а формирова-

нием ковалентносвязанных агломератов на основе  $C_{60}$ , представляющих новое аморфное состояние углерода.

Дальнейшие исследования поведения фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах показали, что в данной системе наряду с аморфными состояниями возможно образование и кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ .

Впервые предположение о возможности индуцируемой давлением полимеризации фуллерена  $C_{60}$ , по аналогии с фотоиндуцируемой полимеризацией этих молекул [181], было высказано в работе [29] на основании анализа зависимости ИК спектров фуллерита  $C_{60}$  от давления (до 7 ГПа) в условиях гидростатического и квазигидростатического сжатия. Авторами [29] были исследованы ИК спектры исходной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ , образца, полученного после обработки исходной фазы при 6.0 ГПа и этого же образца после его отжига в вакуумной печи при 473 К. В результате показано, что обработка фуллерита при высоких давлениях приводит к существенному понижению интенсивности  $F_{1u}$  линий ИК спектра и появлению ряда дополнительных линий в области  $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$

Учитывая эти обстоятельства, а также тот факт, что после отжига образца, обработанного под давлением, структура спектра исходной мономерной ГЦК фазы восстанавливается, авторы сделали заключение о том, что полученные результаты могут быть объяснены полимеризацией  $C_{60}$ . Поскольку точную идентификацию продуктов полимеризации  $C_{60}$ , предполагающую определение как молекулярного фракционного состава полимерной фазы, так и ее структуры, в работе провести не удалось, было высказано предположение, что продукты индуцируемой давлением полимеризации  $C_{60}$  подобны продуктам фотополимеризации [181].

Первое детальное исследование фазового превращения между мономерными и полимерными состояниями  $C_{60}$  при давлениях до 1.5 ГПа и температурах до 700 К было проведено в работе Башкина и др. [30] при помощи аппарата высокого давления типа «поршень-цилиндр». На основании измерения зависимости перемещения поршня от дав-

ления при различных температурах авторам удалось с высокой точностью определить положение линии равновесия между мономерной ГЦК фазой фуллерита  $C_{60}$  и полимерным состоянием системы в исследованной области давлений и температур (Рис. 1.18). Идентификацию полимеризованных состояний  $C_{60}$  в работе [30] осуществить также не удалось. Однако было установлено, что полимеризованные состояния  $C_{60}$  высокого давления достаточно стабильны при нормальных условиях. В результате изучения температурной зависимости их теплоемкости при атмосферном давлении было показано, что обратное превращение этих состояний в мономерную ГЦК фазу фуллерита  $C_{60}$  происходит при температурах 500–550 К. При этом положение максимума пика эндотермического перехода приходится на  $T=530$  К, и величина энтальпии деполимеризации для различных образцов составила от 19.6 до 26.8 Дж/г.

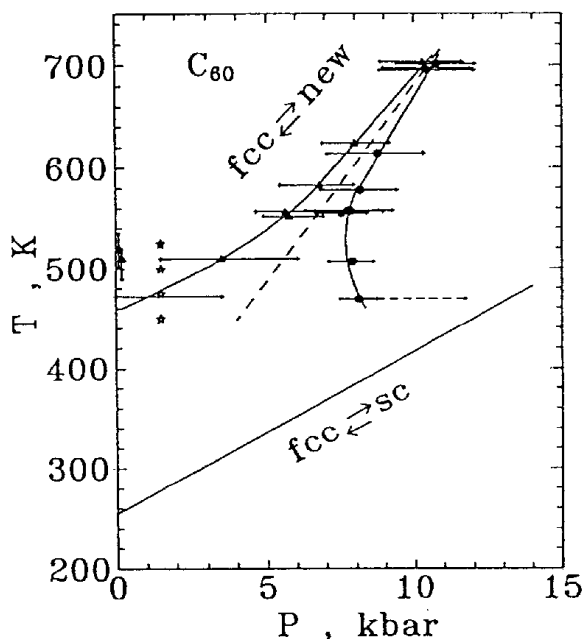


Рис. 1.18. Фазовая диаграмма  $C_{60}$  по данным Башкина и др. [30].

Идентификацию полимерных фаз высокого давления впервые удалось осуществить двум интернациональным исследовательским группам под руководством Ивасы [31] и Нунеса-Ригуэйро [32].

Исследуя продукты превращения мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$  при давлении 5 ГПа в области температур от 300 до 800°C на кубическом аппарате, Иваса с соавторами [31]

идентифицировал две полимерные фазы высокого давления  $C_{60}$  (Рис. 1.19). Одна из них, формирующаяся при температурах 300–400°C, была определена ими как ГЦК фаза высокого давления ГЦК ( $pC_{60}$ ) с параметром решетки 13.6 Å, другая, существующая при температурах 500–800°C, как ромбоэдрическая фаза R( $pC_{60}$ ).

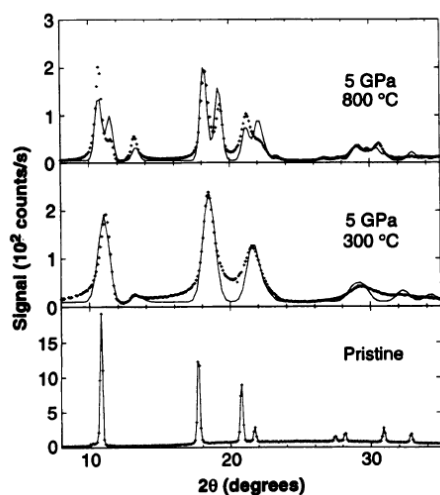


Рис. 1.19. Рентгеновские и расчетные дифрактограммы исходного фуллерита  $C_{60}$  и двух состояний высокого давления, полученных в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  при 5 ГПа и температурах 300 и 500°C [31].

Помимо рентгеновского анализа авторы провели исследование ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния (КР) полимерных фаз [31].

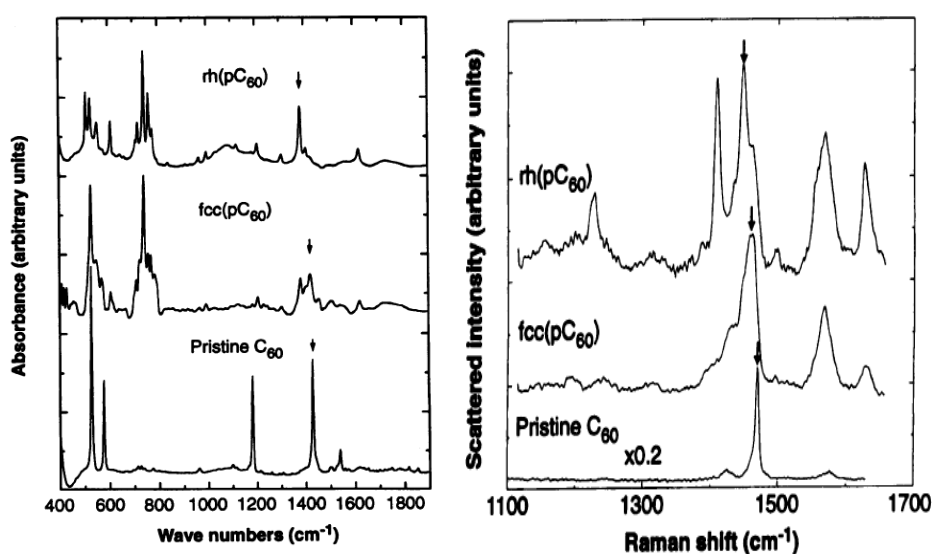
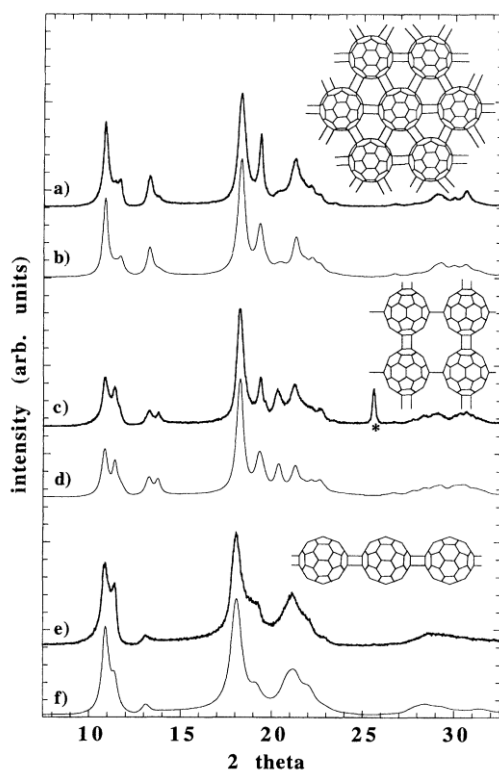


Рис. 1.20. ИК и КР спектры исходного фуллерита  $C_{60}$  и двух состояний высокого давления, полученных в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  при 5 ГПа и температурах 300 и 500°C [31].



Изменение характера спектров при переходе от исходной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  к фазам высокого давления наглядно демонстрирует понижение исходной  $I_h$  симметрии молекулы  $C_{60}$  в фазах высокого давления (Рис.1.20). Наряду с данными ядерного магнитного резонанса, зафиксировавшими прекращение вращения молекул в полимерных фазах, и практическим отсутствием растворимости этих фаз в жидкостях, являющихся хорошими растворителями фуллерита  $C_{60}$ , результаты работы Ивасы с соавторами стали убедительным доказательством существования индуцируемой давлением и температурой полимеризации  $C_{60}$ .



**Рис. 1.21.** Экспериментальные и расчетные (тонкие линии) рентгеновские дифрактограммы ромбоэдрической фазы (a, b), смеси ромбоэдрической и тетрагональной фаз (c, d) и орторомбической (e, f) фазы  $C_{60}$ . На вставках показаны модели структурообразующих элементов ромбоэдрической, тетрагональной и орторомбической полимерных фаз  $C_{60}$  [32].

В результате рентгеновского фазового анализа состояний высокого давления фуллерита  $C_{60}$  (Рис. 1.21), полученных при 4 ГПа – 700°C, 3 ГПа – 600°C и 8 ГПа – 300°C на аппарате высокого давления типа «Белт», Нунес-Ригуэйро с соавторами выделили три ти-

па полимерных фаз  $C_{60}$ , которые были проидентифицированы как орторомбическая (O), тетрагональная (T) и ромбоэдрическая (R) фазы [32]. Авторы определили структурные параметры полимерных фаз  $C_{60}$  и предложили их структурные модели, согласно которым эти фазы представляют собой молекулярные упаковки линейных (1D – в случае орторомбической фазы) и двух типов двумерных (2D) полимеров  $C_{60}$  с условно квадратичной (для T фазы) и гексагональной (для R фазы) (Рис.) Для O и T фаз была предложена пространственная группа  $Immm$ , для R фазы –  $R\bar{3}m$ . Отжиг полимерных фаз при атмосферном давлении в диапазоне температур от 100 до 250°C показал, что при температурах выше 200°C все они претерпевают превращение в мономерную ГЦК фазу фуллерита.

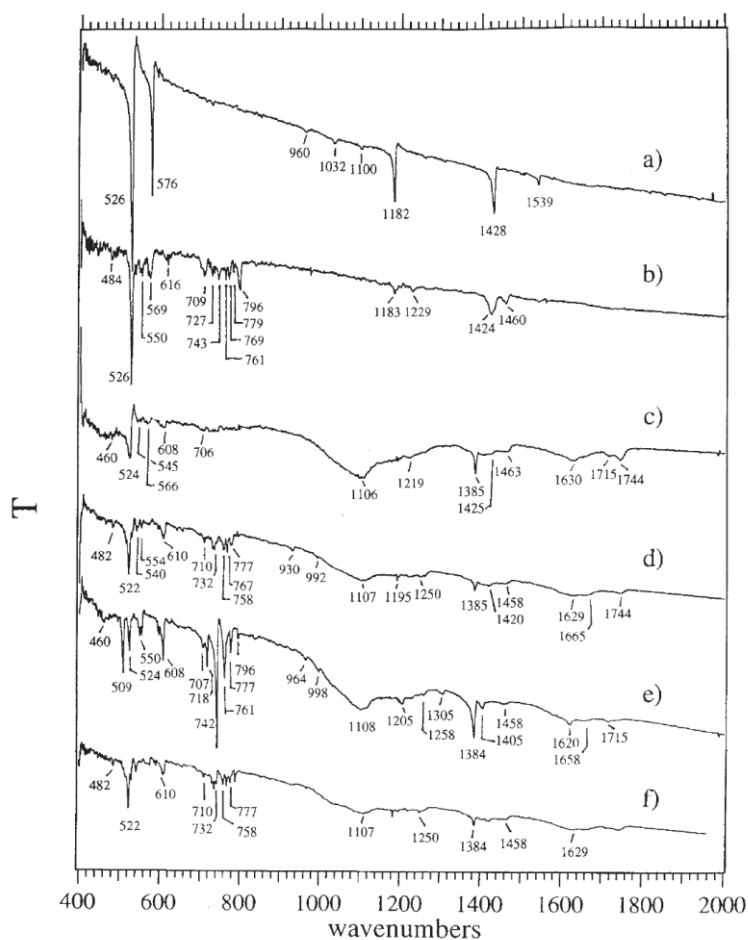
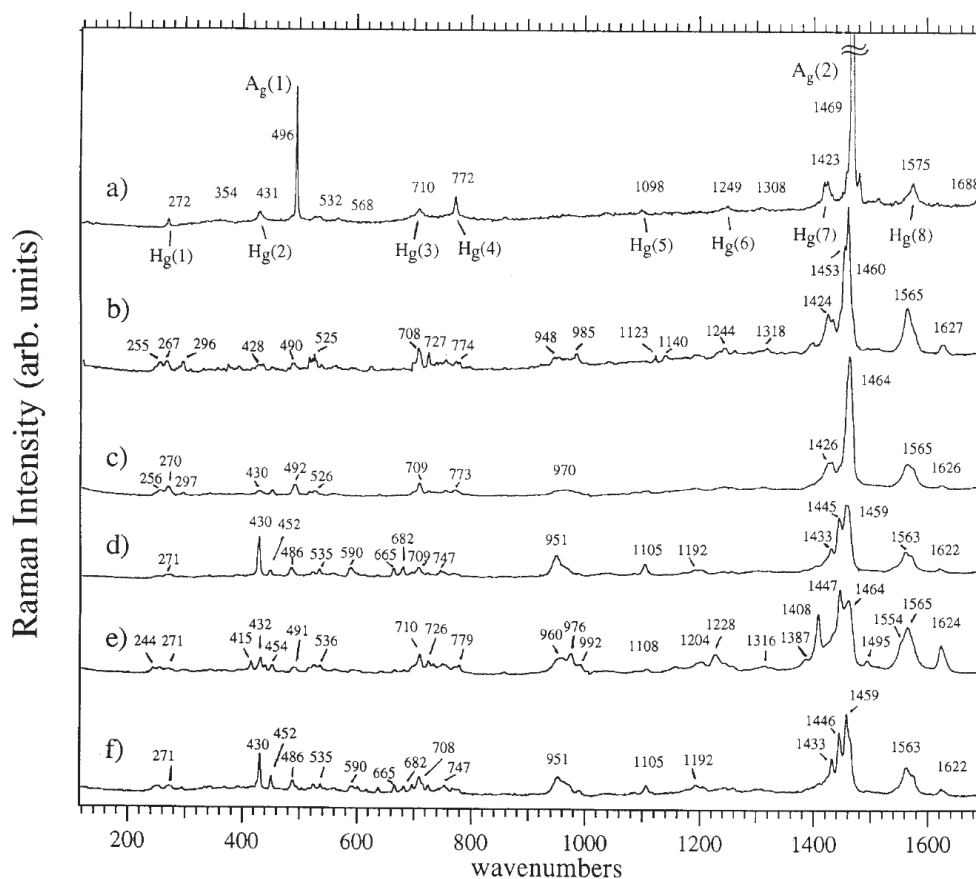


Рис. 1.22. ИК спектры исходного фуллерита  $C_{60}$  (a), фотополимеризованной пленки  $C_{60}$  (b), O полимера  $C_{60}$  (c), смеси O и T полимеров  $C_{60}$  состава 50% – 50% (d), R полимера (e) и полимеризованного состояния  $C_{60}$ , полученного в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  при 2 ГПа и 350°C (f) [182].

Колебательные спектры полимерных фаз  $C_{60}$ , полученных Нунес-Ригуэйро и др. были изучены в работах [182, 183] и представлены на Рис. 1.22 и Рис. 1.23.

Близость параметров ромбоэдрических фаз, полученных в работах [31, 32], позволяет сделать заключение, что две группы получили одно и то же состояние высокого давления  $C_{60}$ .



**Рис. 1.23.** КР спектры исходного фуллерита  $C_{60}$  (a), фотополимеризованной пленки  $C_{60}$  (b), O полимера  $C_{60}$  (c), смеси O и T полимеров  $C_{60}$  состава 50% – 50% (d), R полимера (e) и полимеризованного состояния  $C_{60}$ , полученного в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  при 2 ГПа и 350°C (f) [182].

Появление работ по полимеризации фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах инициировало проведение серии теоретических исследований по определению структуры и свойств различных полимерных фаз  $C_{60}$  [184-193]. Одной из первых в этой области стала работа Ху и Скусерия [184], в которой в приближении сильной связи были рассчитаны структуры и энергии связи одномерных (O) и двумерных (T и R) полимерных молекул  $C_{60}$ , являющихся структурообразующими элементами орторомбической, тетраго-

нальной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$ . Интересным результатом проведенных расчетов стало замечание о том, что межмолекулярное расстояние в  $a$  и  $b$  направлениях  $T$  (квадратичного) полимера  $C_{60}$  могут быть не эквивалентными. В работах [185-193] в рамках теории функционала плотности (DF – ТВ) и методами квантовой молекулярной динамики (QMD) проведены расчеты структурных моделей, стабильности и колебательных свойств различных типов полимеров  $C_{60}$ .

В своей совокупности экспериментальные и теоретические исследования различных групп подтвердили принципиальную правильность предложенных Нунесом-Ригуэйро [32] структурных моделей полимерных фаз высокого давления  $C_{60}$  как молекулярных упаковок 1D и 2D полимеров, образующихся в результате индуцируемых давлением реакций (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$ . Вместе с тем, те же работы показали, что первоначальные данные по идентификации, свойствам и  $p$ – $T$  областям существования полимерных фаз  $C_{60}$ , полученные различными авторами, зачастую не соответствуют друг другу и требуют пересмотра. Было очевидно, что для получения более достоверных данных по  $p$ – $T$  диаграмме  $C_{60}$  и свойствам полимерных фаз  $C_{60}$  необходимы не отдельные, а систематические исследования превращений фуллерита  $C_{60}$  в широком диапазоне давлений и температур. Определение же подлинно индивидуальных свойств различных полимерных фаз  $C_{60}$  требовало в первую очередь развития методов синтеза однофазных, а в идеальном варианте монокристаллических образцов этих фаз, поскольку неоднозначность в определении их свойств, как правило, была связана с тем, что в качестве образцов этих фаз изучались не чистые фазы, а смеси различных полимерных фаз  $C_{60}$  или твердые растворы полифуллеренов неопределенного молекулярного фракционного состава. Широкий круг вопросов связанных с этими проблемами и стал предметом исследования настоящей работы.

### *Заключение*

- Глава представляет общий обзор литературных данных по углеродным материалам и схемам их классификации. При этом показано, что объект настоящего исследования – полифуллерены  $C_{60}$  расширяют существующие схемы классификации аллотропных форм углерода на еще один новый класс материалов, который может быть обозначен как смешанные промежуточные формы углерода.
- В сжатой форме приведены известные структурные, колебательные и термодинамические характеристики индивидуальной молекулы фуллерена  $C_{60}$  и кристаллических мономерных фаз, представляющих собой интересный пример пластического кристалла, важную роль в определении индивидуальных свойств которого помимо координационного упорядочения играет и ориентационное упорядочение молекул  $C_{60}$  и их вращательных состояний.
- На основании сравнительного анализа экспериментальных данных по структуре твердых фаз  $C_{60}$  и результатов теоретического моделирования кристаллических упаковок фуллерена  $C_{60}$  показана специфика межмолекулярного взаимодействия в системах на основе  $C_{60}$ , для которых помимо атом-атомного взаимодействия оказалось существенным кулоновское взаимодействие эффективных заряженных центров, расположенных на серединах двойных и одинарных связей.
- Наличие ненасыщенных углеродных связей в молекуле  $C_{60}$  обуславливает возможность ее участия в различных химических реакциях и, в частности, в реакциях полимеризации, которые могут быть индуцированы разными типами внешнего воздействия на конденсированные состояния  $C_{60}$ , такими как световое облучение, интеркаляция щелочными металлами, действие высокого давления и температур. При этом оказалось, что именно применение высоких давлений открывает наиболее широкие перспективы для создания новых углеродных материалов на основе 1D, 2D и 3D полимеризованных состояний  $C_{60}$ ,

образующих отдельный класс углеродных соединений, объединенных под условным названием – смешанные промежуточные формы углерода.

- Проведенные исследования показали, что успешное изучение превращений систем на основе  $C_{60}$  возможно только в условиях комплексного использования различных методов физико-химических исследований, и прежде всего комбинации колебательной спектроскопии, позволяющей характеризовать изменения состояний систем на уровне отдельного молекулярного кластера  $C_{60}$ , и рентгеновской дифракции, дающей интегральную структурную характеристику конденсированной фазы и ее искажений в процессе превращений в целом.
- Отдельно рассмотрены известные работы по изучению поведения фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах, особенно связанные с исследованиями процессов твердофазной полимеризации  $C_{60}$ , индуцируемой давлением и температурой.
- По итогам обзора сделана оценка общего положения дел в части изучения превращений фуллерена  $C_{60}$  при высоких давлениях и исследования свойств состояний высокого давления, образующихся в результате этих превращений, на момент постановки данного исследования, сформулированы основные проблемы, существующие в этой области и ставшие объектами исследований в настоящей работе.

## ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Материалы

Исходным материалом в данной работе являлась мономерная ГЦК фаза фуллерита  $C_{60}$  производства фирмы «Term USA». Фуллерит  $C_{60}$  использовался как в форме мелкокристаллического порошка (с размером зерен 40–150 микрон), полученного двукратной сублимацией товарного фуллерита  $C_{60}$ , так и в форме крупных (размером от 0.3 до 8 мм) монокристаллов ГЦК фазы  $C_{60}$ , полученных в результате вакуумной перекристаллизации товарного фуллерита  $C_{60}$ . Двукратная вакуумная сублимация обеспечивала высокую степень очистки исходного препарата, содержание примесей в котором не превышало 0.02 масс.%. Монокристаллы  $C_{60}$  были синтезированы в Институте физики твердого тела РАН В.И. Кулаковым.

### 2.2. Методика исследований и аппаратура высокого давления

С методической точки зрения экспериментальные исследования, проведенные в работе, делятся на *ex situ* и *in situ* исследования.

Основная масса экспериментальных результатов настоящей работы получена с использованием *ex situ* варианта исследований. Данная методика предназначена для изучения необратимых физико-химических превращений исследуемых систем при высоких давлениях и температурах. При этом состояния высокого давления, образующиеся в результате обработки исходного материала при различных значениях давления, температуры и временах изотермической выдержки, сохраняются методом закалки под давлением при нормальных условиях, извлекаются из аппарата высокого давления и исследуются затем различными аналитическими методами уже при нормальных условиях.

*In situ* варианты исследований позволяют изучать не только необратимые, но и обратимые превращения в системе на основе прямой непрерывной регистрации изменений оптических и структурных свойств исходного препарата в зависимости от давления, температуры, сдвиговых напряжений в камере высокого давления (КВД).





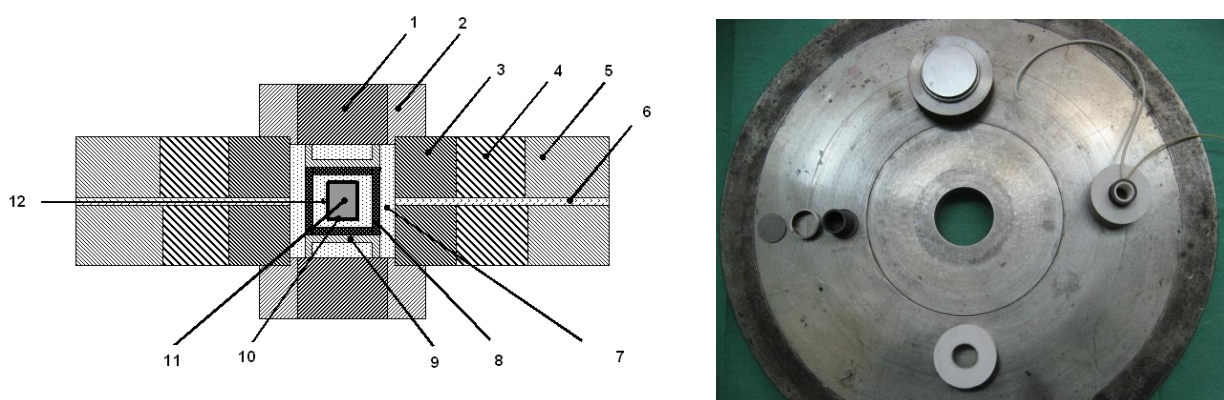
дуцируемых давлением фазовых переходов в реперных металлах, в качестве которых обычно использовались Вi, Ва и Sn, и зависимости электросопротивления манганина от давления. При этом в качестве величин давления в точках фазовых переходов при комнатной температуре использовались следующие значения: Вi I-II – 2.55, Вi II-III – 2.7, Вi III-V – 7.7 ГПа, Ва I-II – 5.5 ГПа, Sn I-II – 9.4 [194-200].

В работе использовались четыре типа камер высокого давления, разработанных в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН для проведения исследований в различных диапазонах давлений и температур и с различными объемами реакционной зоны: «Максим» [201], «Чечевица», «Тороид» [202] и «Двойной Тороид».

Исследования превращений при давлениях выше 10 ГПа проводились совместно с лабораторией «Магмы и вулканов» Университета г. Клермон-Ферран (Франция) на прессе усилием 2000 тонн с использованием многопуансонного аппарата типа «разрезной сферы» (USSA – 2000) .

### 2.2.1.1. Аппарат высокого давления «Максим» – малоградиентная камера для синтеза искусственных материалов

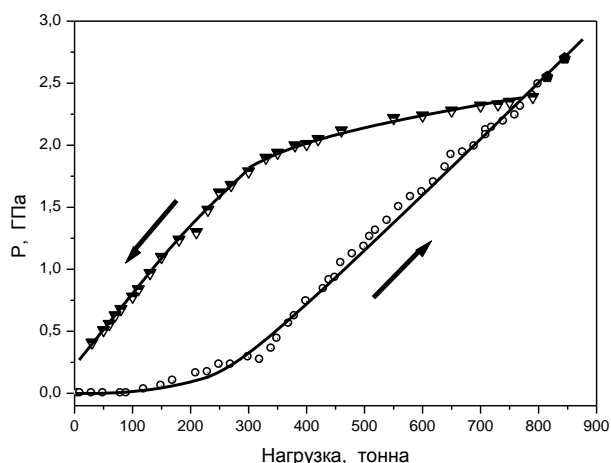
Значительный объем исследований в области давлений от 1 атм. до 2.5 ГПа был выполнен на КВД типа «поршень-цилиндр» – «Максим». Конструкция камеры, разработанная О.А. Вороновым и Е.Н. Яковлевым, представлена на Рис 2.2.



**Рис. 2.2. Аппарат высокого давления «Максим»:**  
**1 - пуансон, 2,3,4,5 - поддерживающие металлические кольца, 6 – изолирующая прокладка, 7 – катлинит, 8 – графит, 9 – стальные токоподводы, 10 – металлическая капсула, 11 – образец, 12 – термопара.**

Аппарат состоит из 2 пуансонов (поршней) с твердостью не менее HRC 62-64, которые выполнялись из стали марки ШХ-15 или твердых сплавов (ВК-6 или ВК-10), с двумя поддерживающими кольцами из мягкой стали (Ст. 3) и двух наборов из 3 металлических колец, образующих цилиндр аппарата высокого давления, из сталей марок 40ХН2МА, 30ХГСА и 40Х, твердость которых возрастает от периферии к центру. Верхний и нижний наборы этих колец разделены тонкой изолирующей прокладкой, через которую осуществляется введение измерительных электровводов и термопар в реакционную зону камеры. Начальный объем камеры, определяющийся внутренним диаметром (48 мм) и высотой рабочего цилиндра (48 мм), составлял  $\sim 86800 \text{ мм}^3$ . В рабочую полость цилиндра вставляется внутренняя сборка камеры, состоящая из набора вкладышей из катлинита, природного минерала на основе  $\text{CaCO}_3$ , используемого в качестве среды передающей давление, металлических элементов токоподводов и графитового нагревателя. Обрабатываемый образец, в виде прессованной таблетки фуллерита  $\text{C}_{60}$  объемом до  $1000 \text{ мм}^3$ , находящейся в откачанной металлической капсуле или без нее, помещался внутрь цилиндрического графитового нагревателя. Изоляция образца от стенок нагревателя осуществлялась с помощью изолирующих прокладок из катлинита или гексагонального BN.

Калибровка камеры по давлению при комнатной температуре осуществлялась с использованием манганинового датчика — манганиновой катушки ( $R=150 \text{ ом}$ ), помещенной в комбинированную медно-тефлоновую капсулу, заполненную петролейным эфиром. Использование манганина в качестве датчика давления базируется на известной зависимости электрического сопротивления этого материала от давления, которая выражается соотношением  $\Delta R/R=0.24 \text{ \%/кбар}$ . Концы манганиновой катушки припаивались к медным крышкам ампулы, к которым одновременно припаивались полоски медной фольги, пропускавшиеся через изолирующие элементы внутренней сборки и служившие электровводами. Калибровочные кривые зависимости давления в реакционной зоне от нагрузки пресса на стадиях нагружения и разгрузки аппарата высокого давления приведены на Рис. 2.3.

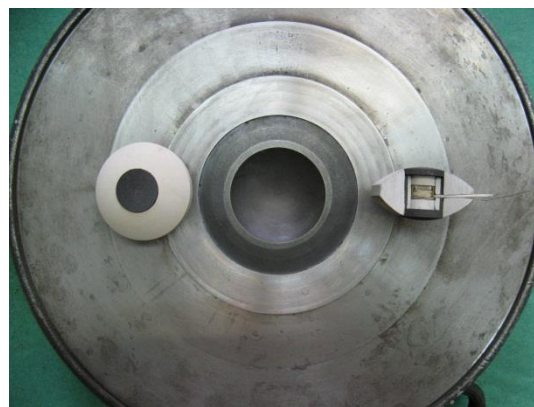
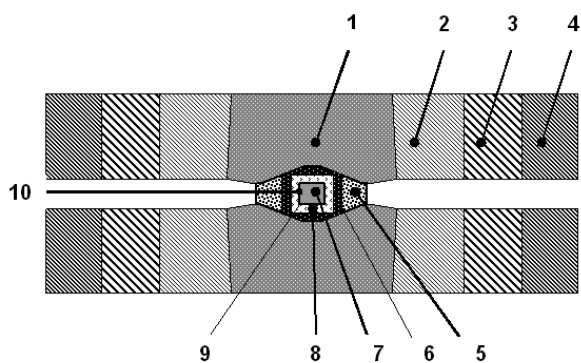


**Рис. 2.3.** Калибровочная кривая зависимости давления от нагрузки на стадиях нагружения (кружки) и разгрузки (треугольники) прессы для аппарата высокого давления «Максим». Черными пятиугольниками отмечены значения давления, соответствующие фазовым переходам в висмуте (Vi I-II и Vi II-III) при комнатной температуре, зафиксированные по аномалиям поведения электросопротивления, связанными с этими переходами.

Измерение температуры в процессе эксперимента осуществлялось непосредственно на боковой поверхности цилиндрического образца или металлической капсулы, содержащей образец. В экспериментах без нагрева КВД «Максим» использовалась при давлениях до 3.0 ГПа. При температурах до 800°C и длительных временах изотермической выдержки рабочий диапазон по давлению снижается до 2.2 ГПа, при температурах до 1200°C – до 1.5 ГПа.

#### **2.2.1.2. Камера высокого давления «Чечевица»**

Камера высокого давления «Чечевица», разработанная В.Е. Ивановым, использовалась при проведении экспериментов в области давлений до 5.0 ГПа и температурах до 1500°C. Камера представляет собой пару центральных пуансонов из твердого сплава ВК-6, поддерживаемых наборами стальных колец. При использовании пуансонов с диаметром лунки 50 мм, объем реакционной зоны составлял 3400 мм<sup>3</sup>. Общий вид камеры с элементами сборки реакционной ячейки показан на Рис. 2.4.

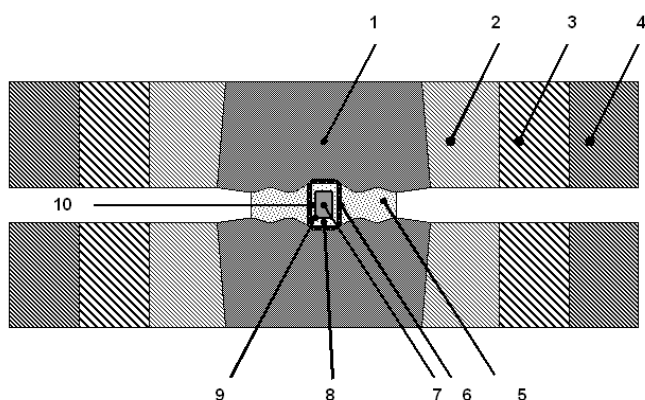


**Рис. 2.4. Камера высокого давления «Чечевица»:**

1– пуансон, 2,3,4 – поддерживающие кольца, 5 – катленитовая ячейка, 6 – графитовый нагреватель, 7 – образец, 8 – втулка из изолирующего материала, 9 – металлическая капсула, 10 – термопара.

### 2.2.1.3. Камера высокого давления «Тороид»

Исследования в области давлений до 10 ГПа и температур до 2000°С проводились с использованием камер высокого давления «Тороид-10» и «Тороид-15», разработанных Л.Г. Хвостанцевым, Л.Ф. Верещагиным и А.П. Новиковым [202]. Обе камеры однотипны и представляют собой объемные камеры высокого давления на основе профилированных пуансонов из твердого сплава (ВК-6), запрессованных в наборы стальных поддерживающих колец (Рис. 2.5). Свое название камера получила от концентрических кольцеобразных



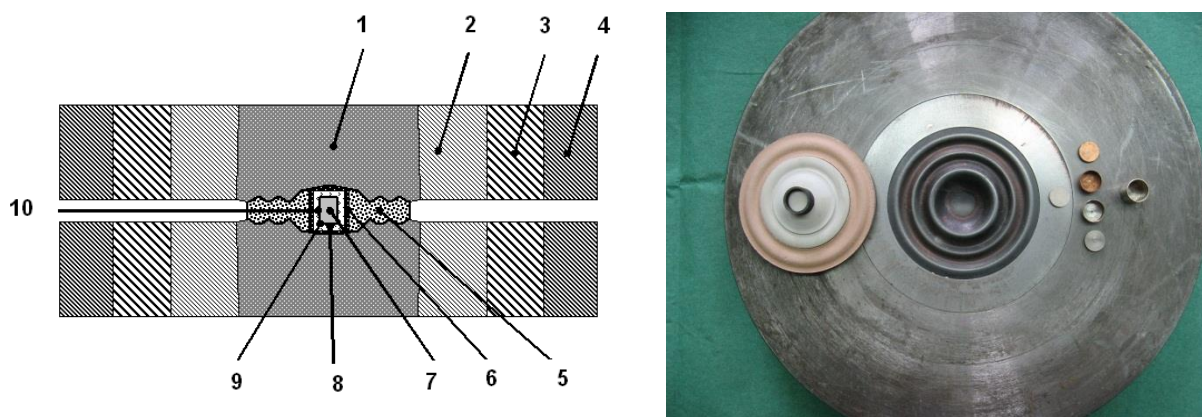
**Рис. 2.5. Камера высокого давления «Тороид»:**

1– пуансон, 2,3,4 – поддерживающие кольца, 5 – катленитовая ячейка, 6 – графитовый нагреватель, 7 – образец, 8 – втулка из изолирующего материала, 9 – металлическая капсула, 10 – термопара.

канавок на рабочих поверхностях пуансонной пары, образующих при контакте этой пары полость, окружающую центральную зону камеры и напоминающую по форме тороид. Различие камер связано с различием диаметров центральной лунки пуансонов, которые равняются соответственно 10 и 15 мм. Вследствие этого камеры различаются и объемом реакционной зоны, который в нашем варианте сборки реакционной ячейки с графитовым нагревателем для «Тороида-10» составляет 75 мм<sup>3</sup>, а для «Тороида-15» - 150 мм<sup>3</sup>.

#### 2.2.1.4. Камера высокого давления «Двойной тороид»

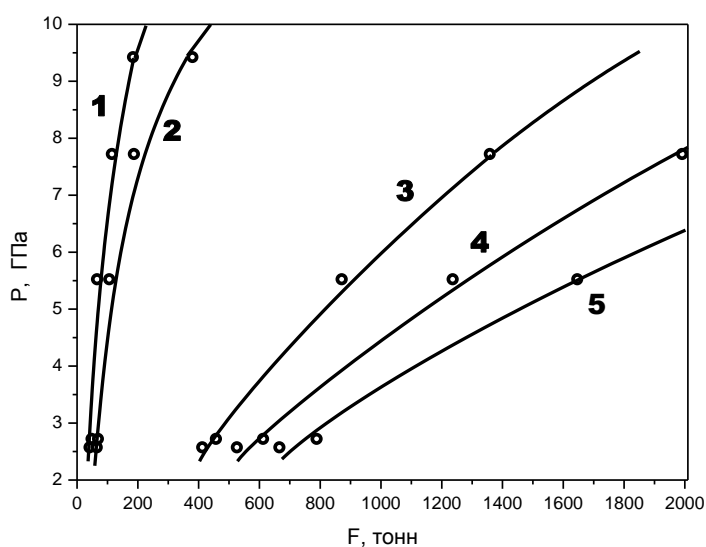
Для обработки более крупных образцов в области давлений до 9 ГПа и температур до 2000°С в работе использовалась камера высокого давления «Двойной тороид». Данная камера представляет модифицированный вариант камер типа «Тороид», в котором поддержка центральной рабочей зоны осуществляется посредством не одного, а двух поддерживающих тороидальных колец материала среды, передающей давление (Рис. 2.6).



**Рис. 2.6. Камера высокого давления «Двойной тороид»:**  
**1– пуансон, 2,3,4 – поддерживающие кольца, 5 – катленитовая ячейка, 6 – графитовый нагреватель, 7 – образец, 8 – втулка из изолирующего материала, 9 – металлическая капсула, 10 – термopара.**

В работе использовались камеры высокого давления «Двойной тороид-35» и «Двойной тороид-50», различающиеся диаметрами центральной лунки камер, которые равны 35 и 50 мм. Объем реакционных зон этих камер составляли соответственно – 1700 и 3400 мм<sup>3</sup>.

Калибровочные кривые, зависимости давления от приложенной нагрузки, для различных типов объемных КВД представлены на Рис. 2.7.



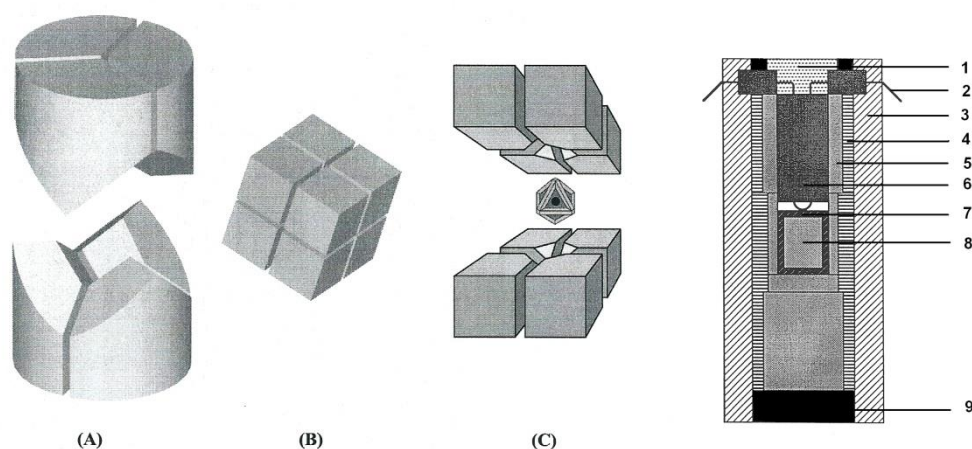
**Рис. 2.7** Калибровочные кривые зависимости давления от нагрузки пресса для аппаратов высокого давления «Тороид-10» (1), «Тороид-15» (2), «Двойной тороид-35» (3), «Двойной тороид-50» (4) и «Чечевица-50» (5).

#### 2.2.1.5. Многопуансонный аппарат высокого давления «USSA–2000»

Многопуансонный аппарат высокого давления одноосного сжатия типа «разрезной сферы» USSA–2000 представляет собой двух-каскадную систему пуансонов (Рис. 2.8). Первый каскад образуют шесть стальных пуансонов особой формы (Рис 2.8А). Будучи составленными вместе, эти пуансоны формируют внутреннюю полость кубической формы. Вторую ступень каскада, помещаемую в данную кубическую полость, образуют восемь пуансонов из карбида вольфрама (Рис 2.8В), которые в свою очередь формируют свою внутреннюю полость октаэдрической формы, в которую и вставляется блок-матрица из материала среды, передающей давление (Рис 2.8С). Эта блок-матрица, выполненная из спеченной керамики на основе окиси магния в виде октаэдра с длиной ребра 14 мм, имеет внутренний цилиндрический канал. В этот канал помещается реакционная ячейка аппарата высокого давления, показанная отдельно на Рис. 2.8. Основными элементами реакци-



онной ячейки являются нагреватель из спеченного хромита лантана ( $\text{LaCrO}_3$ ), содержащий образец, заключенный в платиновую капсулу, и соответствующие изолирующие элементы, выполненные из тугоплавких материалов [203]. Объемы исходных образцов (диаметром 1.8 и высотой  $\sim 3$  мм) составляли  $6-7 \text{ мм}^3$ . Калибровка аппарата по давлению осуществлялась при комнатной температуре по аномалиям электросопротивления в точках индуцируемых давлением фазовых переходов в  $\text{Vi}$  и  $\text{Pb}$  ( $\text{Pb I-II} - 13.6 \text{ ГПа}$ ). Измерение температуры на внешней стенке платиновой капсулы проводилось с помощью вольфрам-рениевой термопары ( $\text{W3Re} - \text{W25Re}$ ).

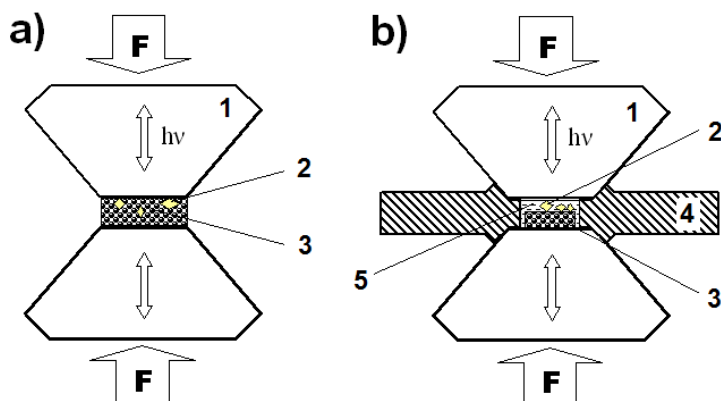


**Рис. 2.8.** Аппарат высокого давления USSA–2000: устройство первого (А) и второго каскада (В, С) многопуансонной системы и сборка реакционной ячейки (1 – изоляционная шайба из керамического композита (Contronics 919), 2 – термопара, 3 – втулка из оксида циркония, 4 – нагреватель ( $\text{LaCrO}_3$ ), 5 – набор втулок из  $\text{MgO}$ , 6 – керамические вставки из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7 – платиновая капсула, 8 – образец, 9 – графит).

### 2.2.2. Аппаратура высокого давления для *in situ* исследований

*In situ* исследования, связанные с изучением влияния сдвиговых напряжений на фазовые превращения фуллерита  $\text{C}_{60}$ , определением зависимости структурных и колебательных характеристик мономерных и полимеризованных состояний  $\text{C}_{60}$  от давления, проведены в работе с использованием алмазных камер высокого давления (АКВД). Несмотря на многообразие конструкций АКВД для оптических и рентгеновских исследований [199, 204], основным элементом этих камер является пара алмазных наковален с плоскопаралл-

лельными рабочими площадками размером  $\sim 0.2\text{--}0.7$  мм, прозрачных для оптического и рентгеновского излучения.



**Рис. 2.9.** Схемы сборки рабочей зоны АКВД без использования (а) и с использованием (б) металлических гasket: 1 – алмазные наковальни, 2 – частицы рубина, 3 – образцы, 4 – металлическая прокладка (гasket), 5 – среда, передающая давление.

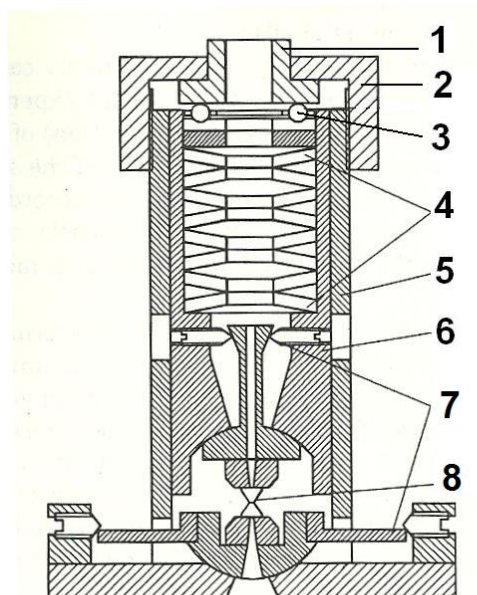
Обработка исследуемого вещества в АКВД может проводиться посредством его прямого сжатия между наковальнями (Рис. 2.9а), а также в варианте с использованием металлических прокладок, так называемых, гasket (Рис. 2.9б). В последнем случае в центре гasketы делается отверстие, формирующее рабочую зону АКВД, в которой размещаются исследуемый образец и материалы, играющие роль датчиков давления, помещаемые, при необходимости, в гидростатическую среду, передающую давление. В качестве жидких сред, передающих давление, в работе использовались метанол-этаноловая смесь состава 4:1 и силиконовое масло, в качестве твердой среды, передающей давление, – NaCl. Датчиками давления обычно являлись мелкие кристаллы рубина, средним размером  $\sim 2\text{--}4$  мкм. Определение давления осуществлялось на основании зависимости величины смещения  $R_1$  (694.2 нм) линии спектра люминесценции рубина от давления [199, 205]. В ходе рентгеновских исследований измерение давления в камере проводилось также на основе уравнения состояния NaCl [206, 207].

Изучение превращений фуллерита при комнатной температуре и давлениях до 40 ГПа в условиях квазигидростатического и негидростатического сжатия системы проводи-



лись совместно с группой В.Д. Бланка с использованием оптической сдвиговой КВД с алмазными наковальнями, разработанной в этой группе [208]. Схема этой камеры, позволяющей осуществлять сдвиговую деформацию образцов под давлением, приведена на

Рис. 2.10.

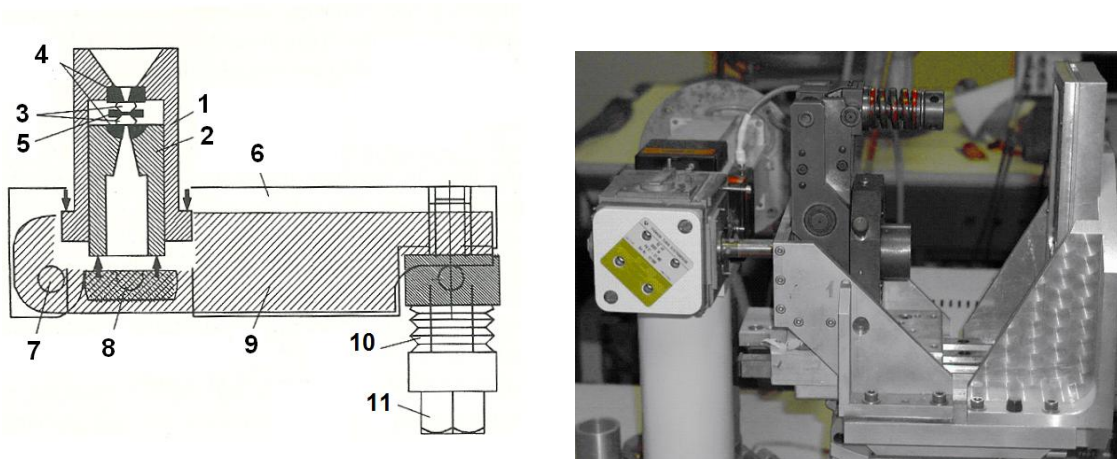


**Рис. 2.10. Алмазная камера высокого давления [208]: 1 – прижимной поршень, 2 – прижимная гайка, 3 – опорный подшипник, 4 – тарельчатые пружины, 5 – корпус, 6 – подвижный поршень, 7 – юстировочное устройство, 8 – алмазные наковальни.**

Сдвиг в данной камере осуществляется путем вращения верхней наковальни вокруг оси приложения нагрузки. Алмазные наковальни (8) установлены на двух шаровых опорах. Юстировочные винты позволяют вывести центры наковален на ось вращения. Нагружение камеры осуществляется прижимной гайкой (2) с использованием тарельчатых пружин (4). При этом также есть возможность создания фиксированной нагрузки от внешнего пресса через прижимной поршень (1). Давление в камере определялось по люминисценции рубина на оптической установке, созданной на базе спектрального комплекса КСВУ–2. Обработка образцов фуллерита  $C_{60}$  проводилась как в квазигидростатических (с использованием металлических прокладок – гasket) так и негидростатических (без использования металлических гasket) условиях. Характерные величины разовых сдвиговых

углов, использовавшихся в работе, составляли 5–10°. С целью измерения распределения давления по диаметральному сечению рабочей площадки алмазной камеры на рабочую поверхность наковален (диаметр которых составлял от 50 до 200 мкм) осаждались частицы рубина размером 1–3 мкм. Изменения состояний образцов под давлением регистрировались по их изображениям в проходящем свете в видимом и ближнем инфракрасном (с помощью электронного оптического преобразователя) диапазонах оптического спектра.

Оптические и рентгеновские исследования превращений мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$  при высоких давлениях проводились также с использованием АКВД типа Мао и Белла [209].



**Рис. 2.11.** Алмазная камера высокого давления типа Мао и Белла [209]: 1 – цилиндр, 2 – поршень, 3 – алмазные наковальни, 4 – полуцилиндры из карбида вольфрама, 5 – гаскета, 6 – корпус, 7 – ось рычага, 8 – опорная пластина, 9 – рычаг, 10 – пружинные шайбы, 11 – прижимной винт. На фотографии представлен вид лабораторной установки для рентгеновских исследований со смонтированной на ней АКВД.

Камера представляет собой один из вариантов конструкций рычажного типа [199, 204]. Основным элементом камеры является металлический цилиндр (1) с подвижным поршнем (2). Внутри блока цилиндра с поршнем закрепляются алмазные наковальни (3), опорой для которых служат два полуцилиндра из карбида вольфрама (4), оси которых перпендикулярны друг другу. В полуцилиндрах имеются конические отверстия для пропускания оптического и рентгеновского излучения. Усилие, создаваемое прижимным вин-

том (11), сжимающим пружинные шайбы (10) или одну мощную пружину, передается к поршню с помощью рычажного механизма.

Оптические исследования различных фаз  $C_{60}$  при высоких давлениях выполнены, главным образом, методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Эти исследования проводились на аппаратном комплексе, разработанном К.П. Мелетовым, сотрудником Института физики твердого тела РАН. Работа осуществлялась с использованием спектрометра DILOR XY500, оборудованного системой микроанализа на базе микроскопа OLIMPUS, обеспечивающей пространственное разрешение  $\sim 1$  мкм. Источником возбуждения являлась линия 514.5 нм  $Ag^+$  лазера. Образцы исследуемых материалов размером  $\sim 100$  мкм помещались в отверстие в вольфрамовой гаскете (диаметром 150–200 мкм) вместе с мелкими кристаллами рубина. Эксперименты проводились в условиях гидростатики с использованием в качестве среды, передающей давление, смеси метилового и этилового спиртов состава 4:1.

*In situ* рентгеновские исследования превращений различных фаз  $C_{60}$  при высоких давлениях проводились совместно с группой Ж. Хейнса на рентгеновской установке Лаборатории физической химии конденсированных материалов Университета Монпелье II (Франция). На фотографии, приведенной на Рис. 2.10, показан общий вид рентгеновской установки со смонтированной на ней АКВД. Работа выполнялась на алмазных наковальнях с размерами рабочей площадки  $\sim 500$  мкм с использованием инконелевых и вольфрамовых гasket толщиной  $\sim 120$  мкм. Диаметр отверстия в гаскете составлял  $\sim 150$  мкм. Реакционная зона камеры заполнялась смесью исследуемого материала с NaCl, который служил в качестве среды, передающей давление, датчика давления. Картины рентгеновской дифракции состояний высокого давления снимались с помощью Image Plate детектора рентгеновского излучения. Рентгеновское излучение возбуждалось с помощью тонкофокусной молибденовой трубки ( $\lambda=0.7093$  Å) и направлялось на образец по каналу рент-

геновской капиллярной оптики, позволявшей получить рентгеновский пучок с диаметром сечения  $\sim 100$  мкм. Характерные времена одной рентгеновской экспозиции составляли 50–150 часов.

Съемка дифрактограмм с использованием рентгеновского синхротронного излучения проводилась на Европейском источнике синхротронного излучения в Гренобле (Франция) на BM01A линии ( $\lambda=0.700$  Å) в группе В.П. Дмитриева. Регистрация дифракционных картин осуществлялась с использованием Image Plate детектора рентгеновского излучения (MAR345). Полученная информация считывалась и конвертировалась затем к виду обычных дифрактограмм с помощью программного пакета Fit2D [210]. Эксперименты проводились в вариантах сборки АКВД с использованием металлических гasket. Средой, передающей давление, служило силиконовое масло. Давление в камере измерялось с помощью рубинового датчика.

### **2.3. Методы исследований состояний высокого давления при нормальных условиях**

Основными методами исследования состояний высокого давления, образующихся в результате различных вариантов обработки систем на основе  $C_{60}$ , являлись рентгеновская дифракция, колебательная (ИК и КР) спектроскопия, сканирующая электронная (СЭМ) и атомная силовая (АСМ) микроскопии.

#### ***Рентгеновская дифракция***

Рентгеновские исследования порошков полученных состояний высокого давления проводились в основном на дифрактометре INEL CPS120, оснащенный позиционно-чувствительным детектором, с использованием  $CuK_{\alpha 1}$  излучения. Порошкообразные образцы помещались в стеклянные капилляры Линдемана с внутренним сечением 0.5 мм, которые закреплялись в держателе, вращавшемся в процессе съемки. Рентгеновская съемка монокристаллических образцов осуществлялась на дифрактометре

ENRAF–NONIUS CAD–4 с использованием  $\text{MoK}_\alpha$  излучения ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор).

### ***ИК спектроскопия***

Инфракрасные спектры пропускания образцов снимались с помощью спектрометра Spereord M80 (Карл Цейсс Йена). Исследуемые материалы тщательно перетирались и запрессовывались в таблетки с КВг.

### ***КР спектроскопия***

Спектры комбинационного рассеяния образцов регистрировались с помощью спектрометров Brucker FT Raman RTS 1000 и Dilor XY, оснащенных соответственно Nd:YAG и Ar<sup>+</sup>/Kr<sup>+</sup> лазерами. В качестве источника возбуждения на первом приборе использовалось излучение с длиной волны 1064 нм, на втором – с длинами волн 568.2 и 514.5 нм. Все спектры рассеяния снимались в отражательной (backscattering) геометрии. Во избежание повреждения образцов в процессе съемки, особенно в случаях изучения полимеризованных состояний на основе 1D и 2D полимеров  $\text{C}_{60}$ , плотность лазерного излучения в области фокального пятна ограничивалась, как правило, значениями 0.2–1.5 Вт/см<sup>2</sup>.

### ***Микроскопические исследования***

Электронно-микроскопические исследования образцов, выполненные в работе, проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа DSM 982 Gemini.

Микроскопические исследования методом атомной силовой микроскопии выполнялись при комнатной температуре на приборе Nanoscope III (Digital Instruments).

### ***Калориметрические измерения***

Измерения теплоемкости полимерных фаз  $\text{C}_{60}$  проводились с использованием автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3 и автоматического прецизионного калориметра АДКТТМ в Институте химии Нижегородского государственного Университета. Энтальпии деполимеризации полимерных фаз  $\text{C}_{60}$  определялись с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC Mettler TA3000.

### *Заключение*

- В экспериментальной части представлены основные характеристики мелкокристаллического порошка и крупных монокристаллов ГЦК фазы фуллерита C<sub>60</sub>, использовавшихся в работе в качестве исходных материалов.
- Рассмотрены методические особенности *in situ* и *ex situ* вариантов исследований превращений фуллерита C<sub>60</sub> при высоких давлениях с использованием оптических алмазных и различных объемных камер высокого давления.
- Приведено описание различных камер высокого давления и основных типов аналитического оборудования, использованных в настоящем исследовании.

### ГЛАВА 3. Превращения фуллерита $C_{60}$ при высоких давлениях

Превращения фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях представляют собой сложное сочетание физических превращений и химических твердофазных реакций, связанных с фазовыми переходами между различными мономерными состояниями системы, реакциями одномерной, двумерной и трехмерной полимеризации молекул  $C_{60}$ , процессами термической деструкции молекулярных и полимолекулярных состояний  $C_{60}$  и последующего структурного упорядочения продуктов деструкции. По этой причине характер и продукты индуцируемых давлением превращений  $C_{60}$  зависят не только от величины приложенного давления, но и степени гидростатичности сжатия, температуры, времени, маршрута достижения заданных  $p$ ,  $T$  параметров обработки и ряда других факторов. В настоящей работе использовались *ex situ* и *in situ* методы изучения превращений  $C_{60}$  под давлением с применением как объемных камер высокого давления, так и обычных оптических и оптических сдвиговых алмазных камер, в которых возможно изучение превращений вещества, протекающих не только при различных давлениях и температурах, но и в условиях комбинированного воздействия давления и контролируемых сдвиговых деформаций или давления и лазерного (рентгеновского) облучения. Хронологически первыми нашими исследованиями по изучению поведения  $C_{60}$  под давлением были исследования превращений фуллерита  $C_{60}$  в условиях комбинированного воздействия давления и сдвиговых деформаций [33, 211-213].

#### 3.1. Превращения фуллерита $C_{60}$ при высоких давлениях и сдвиговых деформациях

Уже в первых работах, посвященных изучению поведения фуллерита  $C_{60}$  под давлением [23], было отмечено качественное различие состояний высокого давления, образующихся при обработке фуллерита в условиях гидростатического и негидростатического сжатия. А в работе Нунеса-Регуэйро с соавторами [179] даже указывалось, что использование негидростатических давлений  $\sim 20$  ГПа способно индуцировать прямое превраще-

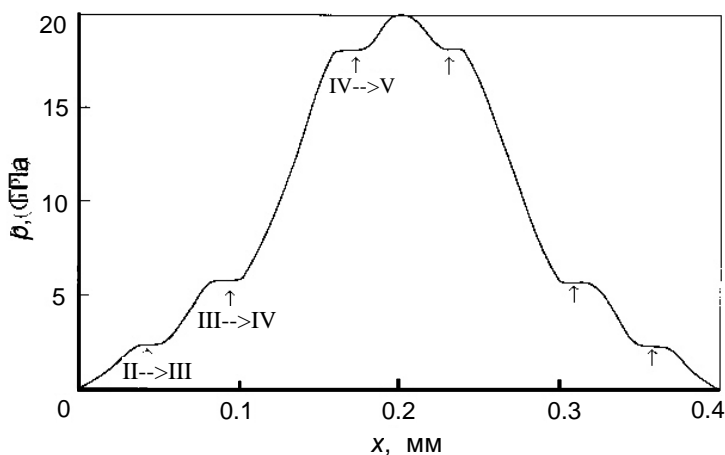
ние фуллерита  $C_{60}$  в алмаз уже при комнатной температуре. С целью выяснения деталей такого превращения было предпринято исследование поведения фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях в условиях значительных сдвиговых деформаций.

Изучение поведения фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях и высоких сдвиговых деформациях проводилось с использованием оптической сдвиговой камеры высокого давления с алмазными наковальнями, разработанной В.Д. Бланком с сотрудниками [208]. В данной камере контролируемые сдвиговые деформации передавались на образец под давлением посредством плавного вращения одной из наковален вокруг оси приложения нагрузки. Применение сдвиговых деформаций способно существенно уменьшить величину гистерезиса структурного фазового превращения, делая возможным четкое выделение области образования новой фазы высокого давления, формирующейся в результате фазового перехода. Мелкокристаллический порошок фуллерита  $C_{60}$  использовался в качестве исходного материала. Обработка порошка осуществлялась в двух вариантах: без использования (негидростатически) и с использованием (квазигидростатически) металлических гasket (тонких металлических пластинок с цилиндрическим отверстием, диаметр которого был меньше размера рабочей площадки наковальни). Состояние образцов под давлением регистрировалось по их изображениям в проходящем свете в видимом диапазоне и в инфракрасном (с помощью электронного оптического преобразователя) диапазоне 900 – 1000 нм. Измерение распределения давления по диаметральным сечениям образцов производилось по рубиновой шкале давления. С этой целью на рабочей поверхности алмазной наковальни  $\varnothing$  400 мкм осаждались частицы рубина размером 1–3 мкм. Среднее расстояние между этими частицами составляло  $\sim$  10 мкм. Спектры, индуцируемые лазерным излучением флуоресценции частиц рубина, регистрируемые с шагом  $\sim$  10 мкм вдоль диаметра образца, позволяли таким образом получать распределение давления вдоль любого произвольно выбранного диаметрального сечения рабочей площадки.

На Рис.3.1 показано диаметральное распределение давления в образце  $C_{60}$ , усред-



ненное по пяти диаметральному сечениям, после нагружения до 40 ГПа и воздействия сдвиговой деформации на общий угол  $40^\circ$ . Обработка проводилась при комнатной температуре без использования гaskety. На приведенном рисунке отчетливо видны три ступенчатые аномалии в распределении давления при  $2.3 \pm 0.3$ ,  $6 \pm 0.5$  и  $18 \pm 2$  ГПа. Подобные аномалии связаны с изменением упругих модулей и объема вещества при фазовом переходе и возникают на границах соответствующих фаз. Заметим, что в нашем случае эти аномалии в распределении давления явно коррелируют с наблюдаемыми оптически границами между различными состояниями высокого давления  $C_{60}$ , помеченными римскими цифрами I–V, которые имеют различные коэффициенты поглощения в видимом и ближнем ИК диапазонах. При минимальном сжатии исходный порошок фуллерита  $C_{60}$  имеет желтую ок-



**Рис.3.1.** Распределение давления в образце фуллерита  $C_{60}$  после его нагружения до 40 ГПа и сдвиговой деформации на общий угол  $40^\circ$ .

раску в проходящем свете. При небольшом повышении давления порошок становится красным. Однако, в виду того, что давление перехода является довольно низким, величину давления, отвечающего данному переходу, достоверно зарегистрировать по рубиновой шкале не удалось. При 2.3 ГПа образец становится непрозрачным в видимой области спектра, но остается прозрачным в ИК диапазоне. В результате фазового превращения при 6.0 ГПа образец становится непрозрачным как в видимой, так и ближней ИК области. Переход при 18 ГПа приводит к тому, что образец становится снова прозрачным: сначала в

ИК, а после сдвиговой деформации и в видимой области. Оптически наблюдаемые границы между различными состояниями  $C_{60}$  помечены стрелками на Рис. 3.1. Учитывая наблюдаемые различия, исходное желтое состояние  $C_{60}$ , отвечающее ГЦК фазе фуллерита  $C_{60}$ , было обозначено цифрой I, красное состояние – цифрой II, а остальные состояния соответственно цифрами III, IV и V. Следует заметить, что переход II-III является обратимым, а состояния IV и V остаются метастабильными при нормальных условиях. В обобщенном виде полученные экспериментальные данные представлены в Таблице 3.1.

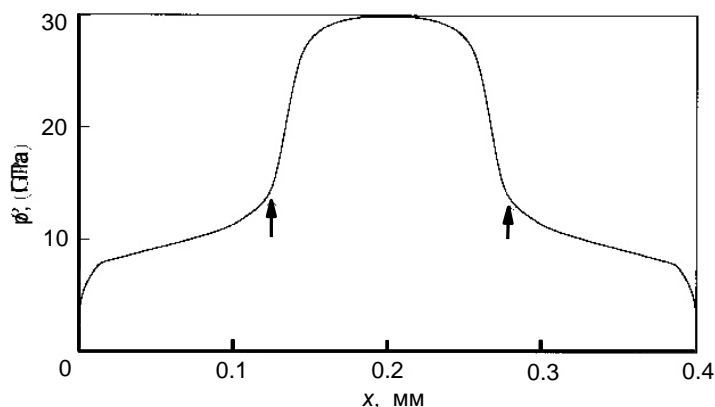
**Таблица 3.1. Превращения фуллерита  $C_{60}$  при комнатной температуре в условиях комбинированного воздействия давления и высоких сдвиговых деформаций.**

Давление	0.1 МПа	< 0.5 ГПа	$2.3 \pm 0.3$ ГПа	$6.0 \pm 0.5$ ГПа	$18 \pm 2$ ГПа
Состояния	I	II	III	IV	V
Обратимость перехода	↔		↔	→	→
Оптические свойства: Видимая область	Желтый	Красный	Непрозрачный	Непрозрачный	Прозрачный
ИК область (900-1100 нм)	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Непрозрачный	Прозрачный
Отнесение состояний	Мономерная ГЦК фаза $C_{60}$	Мономерная ПК фаза $C_{60}$	Мономерное стеклообразное состояние $C_{60}$	Низкомолекулярные 1D и 2D полимеры $C_{60}$	3D полимеры $C_{60}$

На Рис. 3.2 показано распределение давления на рабочей площадке наковальни, возникающее после нагружения таблетки фуллерита  $C_{60}$ , помещенной в стальную гasketу, до 20 ГПа и последующей сдвиговой деформации. Данный вид распределения давления свидетельствует о том, что основная часть приложенной нагрузки концентрируется на центральной зоне образца, занимаемой V состоянием высокого давления, которое должно обладать высокими значениями упругих модулей.

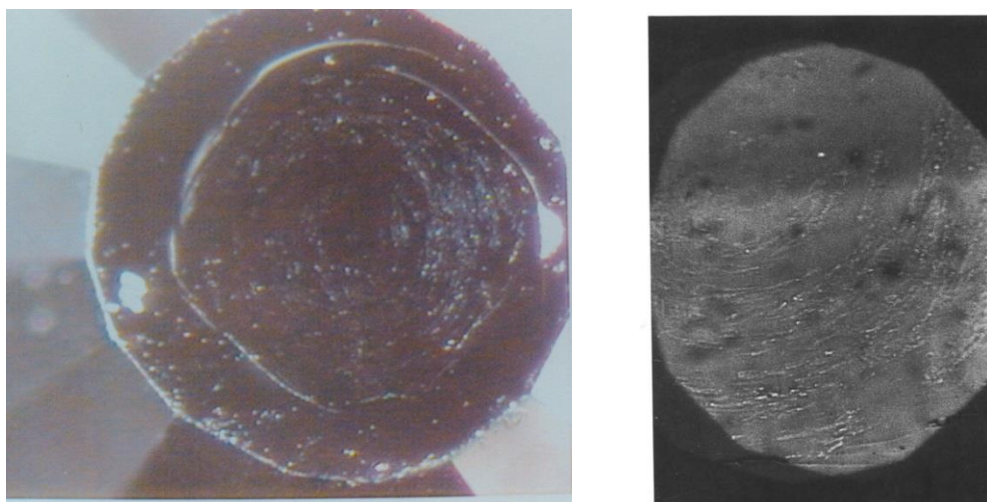
Кроме того было обнаружено, что сдвиговая деформация образца, заключенного в гasketу, при давлении 20 ГПа сопровождается его проскальзыванием по поверхности

наковальни. При этом на поверхности алмазной наковальни образуются механические дефекты в виде борозд шириной 1-2 мкм (Рис.3.3). Цилиндрический характер размещения



**Рис. 3.2.** Распределение давления в образце фуллерита  $C_{60}$  после его нагружения до 20 ГПа и сдвиговой деформации в алмазной камере с использованием гasketы.

борозд на наковальне показывает, что они связаны с механическим повреждением поверхности наковальни в процессе ее вращения под давлением.



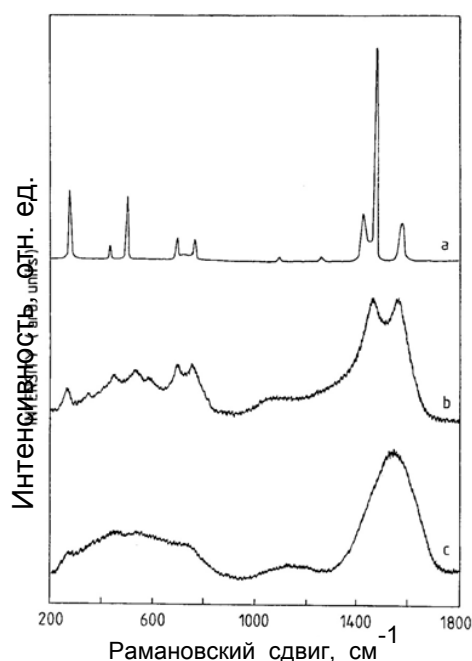
**Рис. 3.3.** Фотографии рабочей поверхности алмазной наковальни со следами повреждений, вызванных сдвиговой деформацией образца при 20 ГПа.

Данный факт свидетельствует о том, что твердость образующегося состояния высокого давления  $C_{60}$  сопоставима с твердостью алмаза при 20 ГПа.

С целью идентификации состояний высокого давления были выполнены электронно-микроскопическое изучение образцов, извлеченных из камеры высокого давления, и

исследование их КР спектров. Изучение образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что состояния IV и V являются аморфными состояниями [213]. При этом состояние IV под действием электронного облучения превращается в кристаллическую фазу. Индицирование полученной дифракционной картины, выполненное с использованием золота в качестве стандарта, показало, что продуктом превращения является мономерная ГЦК фаза фуллерита  $C_{60}$ . Данный факт позволяет заключить, что состояние IV представляет собой слабоупорядоченное полимеризованное состояние  $C_{60}$ , предположительно на основе низкомолекулярных смесей линейных и разветвленных полимеров.

КР спектры исходного фуллерита  $C_{60}$ , IV и V состояний высокого давления приведены на Рис. 3.4.



**Рис. 3.4.** КР спектры исходного фуллерита  $C_{60}$  (a) и состояний IV(b) и V (c), снятые при нормальных условиях после разгрузки алмазной камеры.

Сравнительный анализ спектров показывает, что все линии исходного фуллерита представлены в КР спектре IV состояния. Однако эти линии в спектре IV состояния уширяются и испытывают некоторое смещение. Данный факт позволяет заключить, что молекулярный кластер  $C_{60}$  остается структурообразующим элементом IV состояния. Уширение

полос, смещение положений их максимумов, перераспределение относительных интенсивностей основных линий и появление широкой диффузной полосы в районе 1000–1300  $\text{см}^{-1}$  может быть объяснено неупорядоченной полимеризацией  $\text{C}_{60}$  под давлением в условиях значительных сдвиговых деформаций.

Следует заметить, что применение сдвиговых деформаций способно существенно понизить давление перехода между различными состояниями, образующимися в алмазной камере при комнатной температуре. Так было установлено, что превращение состояния III в IV в условиях простого нагружения алмазной камеры происходит при давлении  $13 \pm 2$  ГПа. Применение сдвиговой деформации понижает это давление до  $6.0 \pm 0.5$  ГПа.

КР спектр V состояния характеризуется наличием трех широких полос в районах 200–800, 1000–1300 и 1300–1750  $\text{см}^{-1}$ . При этом наиболее интенсивная полоса наблюдается при 1550  $\text{см}^{-1}$ . Учитывая характер трансформации КР спектров в этой области при увеличении давления, можно предположить, что широкая полоса при 1550  $\text{см}^{-1}$  в спектре V состояния формируется в процессе дальнейшего уширения, смещения и перекрытия полос при 1459 и 1560  $\text{см}^{-1}$ , наблюдаемых в КР спектре IV состояния.

Полоса при 1550  $\text{см}^{-1}$  V состояния находится в области спектра, в которой наблюдаются основные полосы КР спектров графита и различных других атомарных состояний углерода, известных как состояния аморфного углерода и алмазоподобных углеродных материалов. Структуры этих материалов характеризуются различным соотношением  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридных состояний углерода. Основными линиями КР спектров графитоподобных материалов на основе  $sp^2$  состояний углерода являются, так называемые, D и G линии при 1350 и 1580  $\text{см}^{-1}$  [50, 53]. Характеристическая линия КР спектра алмаза находится при 1332  $\text{см}^{-1}$  [51]. Принимая во внимание, что указанные характеристические линии атомарных  $sp^2$  и  $sp^3$  состояний углерода не наблюдаются в явном виде в КР спектре V состояния можно предположить, что оно как и состояние IV представляет собой неупорядоченное полимеризованное состояние  $\text{C}_{60}$ . Дополнительным подтверждением этого мо-

жет служить наличие в спектре V состояния широкой полосы в районе  $500\text{ см}^{-1}$ , которая могла образоваться в результате уширения и взаимного перекрытия по мере повышения давления полос при 268, 350, 443, 530, 600, 700 и  $760\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемых в КР спектре IV состояния.

Структурное различие состояний IV и V, очевидно, связано с различием степени полимеризации молекул  $C_{60}$  в этих состояниях. Исключительно высокие механические свойства состояния V, твердость которого сопоставима с твердостью алмаза, свидетельствуют о том, что в отличие от состояния IV оно представляет собой трехмернополимеризованную углеродную структуру, т.е. некую жесткую пространственную сетку на основе  $sp^2$  и  $sp^3$  состояний углерода. При этом отсутствие четко выраженных пиков в КР спектре V состояния говорит о случайном характере процесса трехмерной полимеризации  $C_{60}$  при формировании данного состояния, следствием чего является и отсутствие кристаллического упорядочения в системе.

В отличие от состояния IV состояние V демонстрирует высокую стабильность под действием как электронного, так и лазерного облучения. Так, даже десятикратное превышение мощности лазерного излучения, вызывавшей процессы деполимеризации состояния IV, не приводили к видимой деструкции V состояния.

В своей совокупности приведенные данные позволяют провести следующее отношение состояний  $C_{60}$ , наблюдаемых в оптической сдвиговой камере высокого давления. Состояние I – исходная ГЦК фаза фуллерита  $C_{60}$ . Состояние II – ПК фаза фуллерита  $C_{60}$ . Состояние III – стеклообразное состояние фуллерита  $C_{60}$ . Состояние IV – смесь линейных и других типов низкомолекулярных полимеров, образующихся в результате реакций (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$ . Состояние V – сверхтвердая неупорядоченная трехмернополимеризованная углеродная структура на основе кластера  $C_{60}$ .

### 3. 2. Превращения фуллерита $C_{60}$ при высоких давлениях и температурах

Основная масса экспериментальных данных о состояниях высокого давления, образующихся в результате индуцируемых давлениями и температурами превращений мономерной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ , в работе получена методом *ex situ* [214-222], заключающемся в обработке исходных материалов при различных фиксированных значениях давления, температуры и времени изотермической выдержки, быстрой закалке образующихся состояний до комнатной температуры под давлением, разгрузке аппарата и последующем изучении полученных образцов различными методами при нормальных условиях. С методической точки зрения данная часть исследований ставилась как изучение эволюции структурных, колебательных и других свойств системы для различных изобарических или изотермических сечений  $p$ - $T$  диаграммы. В своей совокупности полученные результаты позволяют построить  $p$ - $T$  диаграмму превращений  $C_{60}$  в широкой области давлений и температур.

В ряде экспериментов дополнительно исследовалось влияние на свойства состояний высокого давления маршрутов  $p$ ,  $T$  обработки и времени изотермической выдержки. Обычно в работах при высоких давлениях используется так называемый  $p$ ,  $T$  маршрут достижения требуемых  $p$ ,  $T$  параметров эксперимента, при котором вначале при комнатной температуре осуществляется нагружение системы до заданного значения давления, а затем ее нагрев. В данном случае изучались также продукты обработки, полученные с использованием  $T$ ,  $p$  маршрута, при котором нагрев системы до заданного значения температуры при атмосферном или небольшом «контактном» давлении производится до ее окончательного нагружения. Времена изотермической выдержки образцов в базовых сериях экспериментов составляли, как правило, 1000 сек., в случаях кинетических исследований менялись от 1 до 100000 сек. В сводном виде результаты исследований, полученные методом закалки под давлением в условиях квазигидростатического сжатия, представлены на  $p$ - $T$  диаграмме (Рис. 3.5).

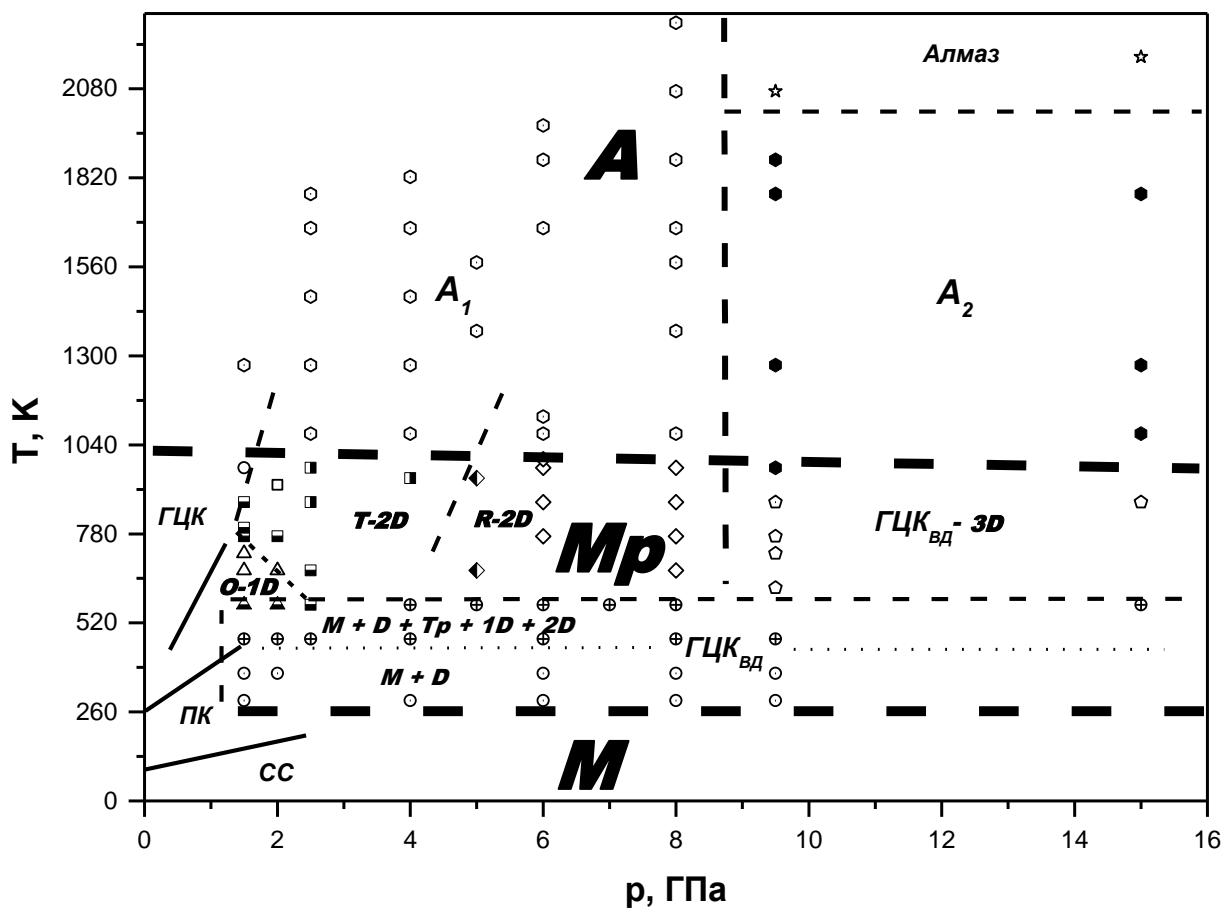


Рис. 3.5.  $p$ - $T$  диаграмма существования атомных (А), молекулярных (М) и полимолекулярных (Мр) углеродных структур, образующихся в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  в условиях квазигидростатического сжатия. Сплошными линиями показаны линии фазовых равновесий между мономерной ГЦК и полимеризованными состояниями  $C_{60}$ , мономерными ГЦК и ПК фазами  $C_{60}$ , мономерной ПК фазой и стеклообразным состоянием (сс)  $C_{60}$  по данным работ [24, 26, 30, 122, 167, 223].

Данная диаграмма не является классической равновесной фазовой диаграммой, поскольку на ней одновременно представлены как равновесные при определенных  $p$ ,  $T$  параметрах, так и метастабильные состояния системы. Рис. 3.5 представляет неравновесную («кинетическую»)  $p$ - $T$  диаграмму превращений  $C_{60}$ , отражающую состав продуктов обработки ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  при различных  $p$ ,  $T$  параметрах в условиях квазигидростатического сжатия и временах изотермической выдержки, не превышавших, как правило, 10000 сек. Светлые кружочки, треугольники, квадраты, ромбы и светлые гексагоны означают соответственно мономерную ГЦК фазу  $C_{60}$ , орторомбическую (1D), тетрагональную (2D), ромбоэдрическую (2D) полимерные фазы  $C_{60}$  и атомные углеродные состояния ( $A_1$ ),



образующиеся в результате термической деструкции мономерной и 2D полимерных фаз  $C_{60}$  при давлениях ниже  $\sim 9$  ГПа.

Светлые кружочки с точкой и крестиком в центре означают разупорядоченные низкомолекулярные ГЦК фазы высокого давления (ГЦК<sub>ВД</sub>). Данный термин был предложен Ивасой с соавторами [31] для обозначения полимеризованных состояний  $C_{60}$  на основе смесей различного состава мономерных, димерных, тримерных и других низкомолекулярных полимерных молекул  $C_{60}$ . Рентгеновские дифрактограммы этих состояний качественно соответствуют дифрактограмме разупорядоченной ГЦК фазы  $C_{60}$ . Возникновение такого рода состояний является следствием частичной неупорядоченной полимеризации молекул ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ , при которой изначально существует равная вероятность образования ковалентных межмолекулярных связей с любой из 12 ближайших соседних молекул  $C_{60}$ .

Пентагонами и пентагонами с точкой на диаграмме выделены различные трехмернополимеризованные (3D) разупорядоченные ГЦК фазы  $C_{60}$  высокого давления (ГЦК<sub>ВД-3D</sub>). Черные гексагоны соответствуют атомным углеродным состояниям, образующимся на основе продуктов термобарической деструкции 3D полимеризованных состояний  $C_{60}$  при давлениях выше 9 ГПа. Звездочкой отмечены  $p$ ,  $T$  параметры образования алмаза.

Частично заштрихованные треугольники, квадраты и ромбы означают, что, наряду с орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической фазами, образцы полученные при временах изотермической выдержки  $\sim 1000$  сек., содержат примеси других полимерных фаз. При этом линии фазовых равновесий между различными полимеризованными состояниями  $C_{60}$  наносились с учетом результатов экспериментов по изучению кинетики образования полимерных фаз  $C_{60}$ , т.е. с учетом экспериментов с длительными временами изотермической выдержки вплоть до 100000 сек.

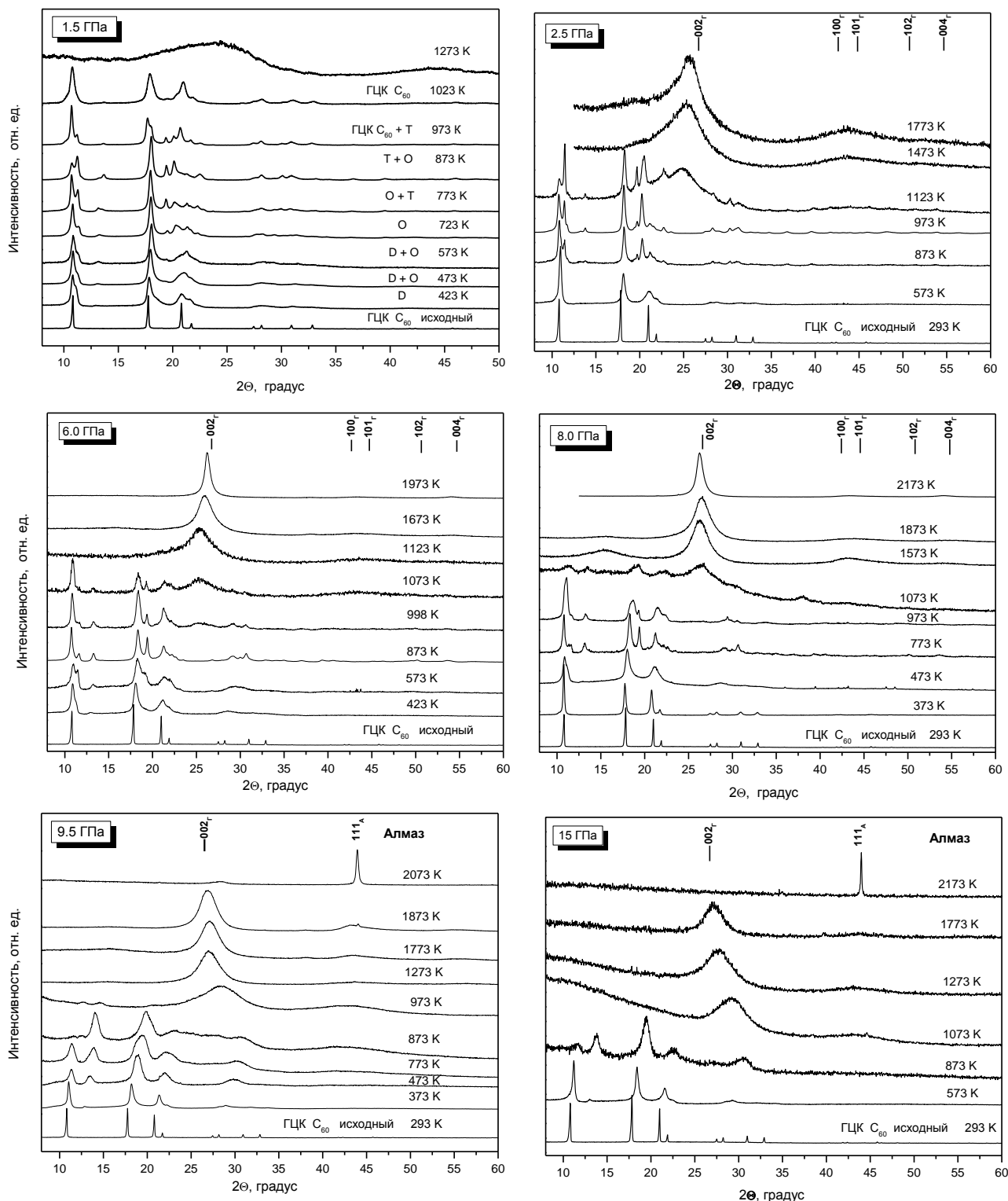
Согласно представленной диаграмме в зависимости от величин давления и температуры обработки фуллерита продуктами превращений могут быть как алмаз – термоди-

намически стабильная, так и многочисленные метастабильные модификации углерода, которые ввиду сложности механизмов превращений и сравнительно низких для углеродной системы температур оказываются довольно устойчивыми и легко закаливаются под давлением.

Используя в качестве критерия классификации характер основного структурообразующего элемента: атом, молекула, полимолекулярный кластер, эти состояния можно разделить, как минимум, на 3 класса углеродных структур: (i) чисто «молекулярные» (M), в которых структурообразующим элементом является индивидуальная молекула  $C_{60}$ ; (ii) полимолекулярные (Mp), в которых структурными единицами являются полимерные кластеры  $C_{60}$  с различным характером межмолекулярных связей; и (iii) атомные (A), представляющие собой разные, порой довольно сложные композиции неупорядоченных и двухмерно- или трехмерноупорядоченных состояний углерода, в которых выделение целого кластера  $C_{60}$  или его крупных фрагментов различными физическими методами уже невозможно. Очевидно, что полимолекулярные состояния в этом случае могут рассматриваться и как промежуточные состояния системы, переходные между чисто молекулярными и атомными состояниями.

Области существования этих 3 классов углеродных материалов отмечены на диаграмме соответственно 3 крупными буквами M, Mp, A. Кроме того, на диаграмме отражена информация о структуре кристаллических и аморфных углеродных фаз, образующих эти 3 класса материалов. Учитывая тот факт, что смена структурообразующего элемента системы в ряду: молекула – полимолекулярный кластер – атом, сопровождается качественными изменениями как самого кластера  $C_{60}$ , так и кристаллической структуры твердой фазы в целом, методы рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии оказываются наиболее эффективными инструментами изучения продуктов термических превращений фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях. При этом базовыми для построения p–T диаграммы превращений  $C_{60}$  были данные температурных зависимостей структуры состо-

ний высокого давления, полученные по результатам рентгенофазового анализа. В качестве иллюстрации на Рис. 3.6 показана эволюция рентгеновских дифрактограмм углеродных



**Рис. 3.6. Рентгеновские дифрактограммы исходной ГЦК фазы фуллерита C<sub>60</sub> и продуктов ее обработки при давлениях 1.5, 2.5, 6.0, 8.0, 9.5, 15 ГПа и различных температурах в условиях квазигидростатического сжатия.**

состояний, полученных на основе ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ , в зависимости от температуры обработки для изобарических сечений  $p$ - $T$  диаграммы при 1.5, 2.5, 6.0, 8.0, 9.5 и 15 ГПа.

Представленные эволюционные картины наглядно демонстрируют структурное различие дифрактограмм, относящихся к молекулярным, полимолекулярным и атомным состояниям системы.

Четкие острые пики на дифрактограмме мономерной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  свидетельствуют о том, что исходный материал представляет собой молекулярный кристалл с высокой степенью совершенства. Качественным свидетельством того, что структурообразующий элемент системы представляет собой крупную молекулу, является присутствие на дифрактограмме ГЦК фазы  $C_{60}$  серии дифракционных пиков в области  $2\Theta = 10-24^\circ$ . Процессы одномерной, двумерной и трехмерной полимеризации  $C_{60}$ , сопровождающиеся уменьшением межмолекулярных расстояний в исходной системе вследствие образования ковалентных  $C-C$  связей между молекулами, приводят к соответствующим искажениям молекулярной структуры  $C_{60}$  и структуры исходной кристаллической фазы. Начальные этапы процессов полимеризации приводят к уширению дифракционных пиков исходной мономерной фазы и некоторому смещению положений их максимумов в сторону больших углов. В дальнейшем в случае упорядоченной полимеризации наблюдается расщепление этих пиков и появление дополнительных рефлексов. При этом характер расщепления дифракционных пиков, восходящих к мономерной ГЦК фазе, однозначно связан с типом ее искажения (ромбическим, тетрагональным, ромбоэдрическим) только в случаях формирования полимерных фаз с четко выраженной кристаллической структурой. Сохранение дифракционных линий в области  $10-24^\circ$  является свидетельством того, что сам кластер  $C_{60}$ , претерпевший определенные искажения в процессах полимеризации, остается структурообразующей единицей системы.

Первым качественным признаком деструкции кластера  $C_{60}$  при повышенных температурах обработки является появление на дифрактограммах нескольких широких диффузных линий, наиболее яркие из которых расположены в районе  $20\text{--}30^\circ$  и  $41\text{--}47^\circ$ . Деструкция полимерных состояний  $C_{60}$  сопровождается постепенным снижением интенсивности и окончательным исчезновением дифракционных линий в интервале углов  $10\text{--}24^\circ$ , характерных для молекулярного кластера. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что предел термической стабильности кластера  $C_{60}$  сравнительно мало зависит от давления или типа полимера, образующегося на его основе, и составляет  $\sim 1000$  К, что практически совпадает с пределом термической стабильности фуллерена  $C_{60}$  при атмосферном давлении [161]. Хотя следует отметить, что приведенное значение предела термической стабильности полимеризованных состояний  $C_{60}$  не является строгой индивидуальной термодинамической характеристикой вещества, аналогичной  $T_{пл}$  или  $T_{кип}$ , так как содержит значительную кинетическую составляющую, поскольку реально деструкция полимерных фаз  $C_{60}$  при температурах  $\sim 1000$  К не является фазовым превращением, связанным с переходом фазовой границы между определенными равновесными, в прилегающих к фазовой границе областях  $p$ – $T$  диаграммы, молекулярными, полимолекулярными и атомными фазами. Поэтому при увеличении времени изотермической выдержки образцов выше 1000 сек. наблюдается определенное снижение предела термической стабильности полимерных фаз  $C_{60}$ , которое может достигать нескольких десятков градусов в зависимости от длительности обработки материала. По этой причине предел термической стабильности полимеризованных состояний  $C_{60}$  показан на  $p$ – $T$  диаграмме превращений широкой пунктирной линией.

Интересно отметить, что, в отличие от термического, так называемый барический предел стабильности кластера  $C_{60}$  более-менее однозначно до сих пор не определен. В определенной мере это подтверждает теоретические выводы о необычайно высокой стабильности молекулы  $C_{60}$ . Причем заметим, что приведенное выше значение температуры

начала деструкции  $C_{60}$  при атмосферном давлении лишь со значительной степенью условности можно считать пределом термической стабильности  $C_{60}$ , поскольку это скорее предел химической стабильности, а не собственно термический предел стабильности индивидуальной молекулы  $C_{60}$ .

Полученные результаты позволяют проследить эволюцию образующихся атомных углеродных состояний в зависимости от температуры вплоть до  $\sim 2200$  К. Внешне температурные зависимости рентгеновских дифрактограмм атомных углеродных состояний, полученных при различных давлениях, представляют картину типичную для эволюции рентгеновских дифрактограмм углеродных материалов в процессе графитизации. Дифрактограммы образцов, полученных в результате деструкции полимерных фаз  $C_{60}$  при температурах  $\sim 1000$ – $1200$  К, качественно подобны дифрактограммам материалов, образующихся на заключительных стадиях карбонизации и начальных стадиях графитизации различных углеродсодержащих соединений [39, 40, 42, 224-226], которые также характеризуются наличием нескольких широких диффузных линий, наиболее яркие из которых расположены в районе  $20$ – $30$ ,  $41$ – $47$  и  $72$ – $80^\circ$ .

Появление диффузных полос при  $41$ – $47^\circ$  и  $72$ – $80^\circ$ , соответствующих по своему положению двумерным (10) и (11) рефлексам графенового слоя, свидетельствует о наличии в системе небольших фрагментов графеновых слоев с различной степенью дефектности [39, 40]. Широкая полоса в районе  $20$ – $30^\circ$ , положение максимума которой приблизительно соответствует положению дифракционного пика (002) графита, как известно [39, 40], говорит о том, что значительная часть этих двумерноупорядоченных углеродных кластеров входит в состав кристаллитов из упаковок наноразмерных графеновых слоев, содержащих несколько ( $\sim 2$ – $7$ ) слоев. Наноразмерные частицы такого рода иногда называют нанографитом. Однако следует подчеркнуть, что это название является совершенно условным, поскольку отсутствие на дифрактограммах этих материалов трехмерных (hkl) рефлексов

говорит об отсутствии в них характерного для графита трехмерного упорядочения графеновых плоскостей.

Существенное повышение уровня фона на рентгенограммах образцов, полученных при температурах выше 1000 К, свидетельствует о наличии в этих образцах определенной доли неорганизованных атомов углерода, т.е. атомов углерода не входящих в двумерные графеновые структуры [40]. Доля неорганизованных атомов углерода с ростом температуры обработки постепенно снижается. Согласно данным, приведенным на Рис. 3.6, последовательное повышение температуры обработки приводит к постепенному уменьшению ширины линии (002) и смещению положения ее максимума к значению  $26.56^\circ$ , соответствующему положению дифракционного пика (002) в структуре совершенного графита. Эти изменения дифрактограмм свидетельствуют об увеличении размеров графеновых слоев, увеличении числа слоев, входящих в упаковки, и уменьшении межслоевого расстояния в этих упаковках.

Пользуясь формулами Уоррена–Шеррера [39, 41], выражающими связь средних латеральных размеров ( $L_a$ ) и высоты (толщины) упаковки графеновых слоев ( $L_c$ ) с шириной соответствующих (10), (11) и (002) пиков в работе проведена оценка средних размеров частиц нанографита, образующихся при различных давлениях и температурах обработки, превышающих предел термической стабильности кластера  $C_{60}$ . Согласно нашей оценке средние размеры графеновых слоев ( $L_a$ ), образующихся наночастиц, находятся в пределах от 20 до 40 Å и слабо зависят от давления и температуры обработки. Высота упаковок графеновых слоев ( $L_c$ ) при давлениях ниже 9 ГПа также довольно слабо зависит от давления обработки, но демонстрирует выраженную зависимость от температуры. Так, повышение температуры обработки от 1100 до 2000 К при давлениях 6.0 и 8.0 ГПа сопровождается увеличением среднего размера высоты упаковок  $L_c$  от 30 до 110 Å. При давлениях выше 9 ГПа  $L_a$  и  $L_c$  параметры наночастиц составляют 20–40 Å и не зависят явно от давления и температуры обработки.

Полученные данные показывают, что процесс графитизации материалов на основе фуллерена в отличие от графитизации молекулярных кристаллов на основе углеводородов, сравнительное изучение термических превращений которых под давлением проведено в работе на примере нафталина, адамантана, антрацена, пентацена, перилена и коронена [226, 227], не завершается образованием совершенного графита при температурах обработки вплоть до 2200 К. В целом, общий вид и характер температурных зависимостей рентгеновских дифрактограмм атомных состояний, образующихся в результате термической деструкции мономерной и различных полимерных фаз  $C_{60}$  при высоких давлениях, свидетельствует о том, что они относятся к разряду слабографитирующихся углеродных материалов. Эти материалы представляют собой широкий класс композиционных материалов на основе упорядоченных и неупорядоченных состояний углерода [42].

Упорядоченные состояния, как правило, представлены отдельными фрагментами графеновых слоев размером  $\sim 16\text{--}40 \text{ \AA}$  с различной степенью дефектности и небольшими кристаллитами из (2–7)-слойных упаковок этих слоев. Характерной особенностью неграфитирующихся материалов является то, что в них отдельные графеновые слои и наноразмерные кристаллиты, имеющие произвольную ориентацию, связаны между собой сеткой случайных ковалентных связей атомов неупорядоченного углерода, находящихся в основном в  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридных состояниях. Организованные таким образом композиты, по причине наличия в них трехмерных сеток связности углеродных атомов, характеризуются повышенной твердостью. Хотя очевидно, что свойства композитов такого рода могут быть весьма различными в зависимости от конкретного состава и относительного содержания упорядоченной и неупорядоченной форм углерода.

Рентгеновские данные приведенные на Рис. 3.6, обнаруживают интересную особенность в эволюции рентгеновских дифрактограмм атомных углеродных состояний  $A_1$  и  $A_2$  в зависимости от температуры, проявляющуюся в том, что в области состояний  $A_1$ , т.е. при давлениях ниже 9 ГПа, смещение положений максимумов диффузных пиков (002) с



ростом температуры в сторону положения, отвечающего структуре совершенного графита ( $2\theta = 26,56^\circ$ ), происходит со стороны малых, а в области  $A_2$  – больших углов. Это свидетельствует о том, что упаковки графеновых плоскостей, формирующиеся в процессах термической деструкции полимеризованных состояний  $C_{60}$  при давлениях ниже 9 ГПа, имеют межслоевые расстояния ( $L_c$ ) большие, чем в структуре графита. В кристаллитах, полученных при давлениях выше 9 ГПа межслоевые расстояния оказываются меньше значения  $d_{002}$  графита, т.е. упаковки графеновых слоев в этом случае оказываются в сжатом состоянии. Данный факт позволяет говорить об определенном различии атомных углеродных состояний  $A_1$  и  $A_2$ , образующихся в результате термической деструкции мономерной ГЦК, 2D полимерных фаз  $C_{60}$  и 3D полимеризованных состояний  $C_{60}$ , связанном в конечном счете с давлением обработки.

Анализ полученных материалов дает основания полагать, что эти различия связаны с особенностями эволюции системы на основе  $C_{60}$  при давлениях до 9.0 и выше 9.0 ГПа.

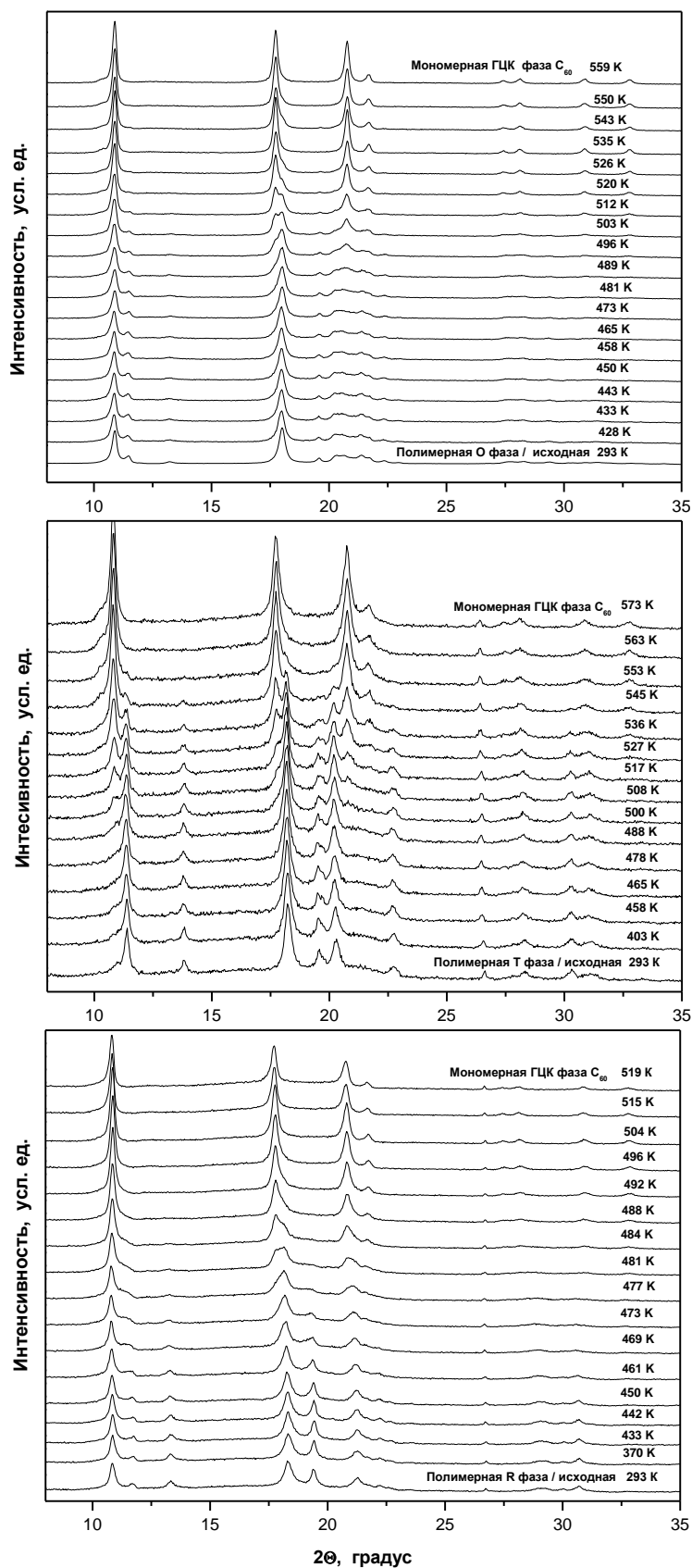
Подобие углеродных состояний, образующихся в результате обработки ГЦК фазы  $C_{60}$ , во всей исследованной области давлений до 15 ГПа сохраняется лишь при сравнительно невысоких температурах обработки (ниже  $\sim 500$  К) и малых (меньше  $\sim 1000$  сек.) временах изотермической выдержки. Образующиеся в этом случае материалы представляют собой твердые растворы низкомолекулярных фракций полифуллеренов  $C_{60}$  различного состава. Дифрактограммы такого рода материалов напоминают дифрактограмму исходной ГЦК фазы  $C_{60}$ , пики которой уширены и смещены в сторону больших углов, что формально свидетельствует о понижении степени упорядоченности системы и уменьшении размера кубической ячейки. Значение параметра ( $a$ ) кубической ячейки при этом понижается в зависимости от давления, от исходных  $14.17 \text{ \AA}$  для ГЦК фазы  $C_{60}$  при атмосферном давлении до  $12.7 \text{ \AA}$  при 15 ГПа и температуре 473 К.

По мере дальнейшего повышения температуры характер эволюции системы в области давлений ниже и выше 9 ГПа начинает существенно различаться.

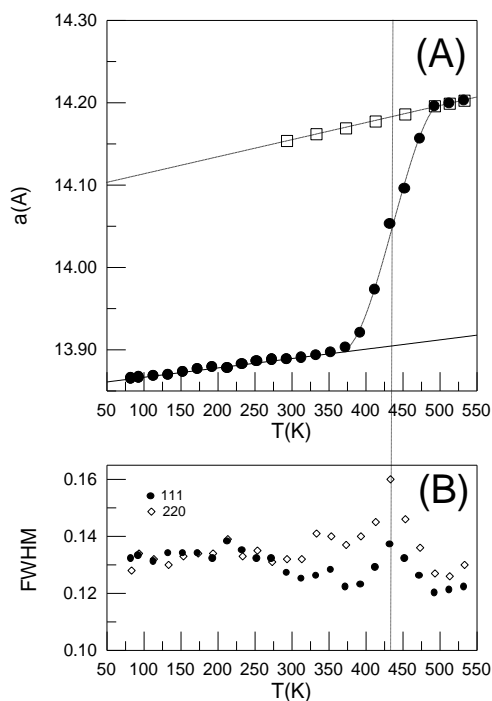
При температурах  $\sim 500\text{--}1000$  К и давлениях ниже 9 ГПа твердые растворы низкомолекулярных полимерных фракций  $C_{60}$  по мере повышения давления постепенно трансформируются в различные (орторомбическую, тетрагональную и ромбоэдрическую кристаллические) полимерные фазы  $C_{60}$  на основе упаковок линейных (1D) и двух типов двумерных (2D) полимеров, с псевдоквадратичной и псевдогексагональной геометрией слоя, образующихся за счет реакций (2+2) циклоприсоединений  $C_{60}$ . Характерной особенностью этих кристаллических фаз  $C_{60}$  является наличие в них ван-дер-ваальсовых взаимодействий, связывающих 1D и 2D полимеры  $C_{60}$  в молекулярные упаковки.

Наличие ван-дер-ваальсовых связей в орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической фазах  $C_{60}$  является причиной мягкости и невысоких механических свойств этих материалов. Характерной особенностью и объединяющим признаком этих фаз высокого давления и димеризованного состояния  $C_{60}$  является также то, что их отжиг в вакууме в области температур 450–570 К сопровождается их полной деполимеризацией с образованием исходной мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$ . На Рис. 3.7 представлены температурные зависимости рентгеновских дифрактограмм, позволяющие проследить основные стадии процессов деполимеризации орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$  при атмосферном давлении.

Учитывая качественное подобие дифрактограмм мономерной ГЦК фазы и димеризованного состояния  $C_{60}$ , представляющего собой один из вариантов разупорядоченной ГЦК фазы высокого давления – ГЦК<sub>ВД1</sub>, процесс деполимеризации димеризованного состояния прослежен на Рис. 3.8 на основании изменения параметра «а» кубической ячейки димеризованного состояния при повышении температуры. На Рис. 3.8 показано также изменение ширины (111) и (220) дифракционных пиков ГЦК фаз в процессе деполимеризации димеризованного состояния.



**Рис. 3.7. Температурные зависимости рентгеновских дифрактограмм орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической кристаллических полимерных фаз C<sub>60</sub> при атмосферном давлении.**



**Рис. 3.8.** Температурные зависимости параметра «а» кубической ячейки димеризованного состояния и ширин (111) и (220) дифракционных пиков при атмосферном давлении.

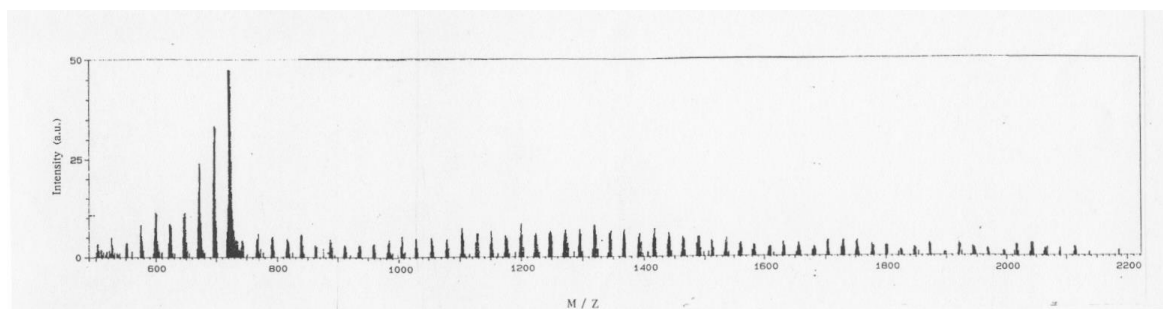
Полученные данные наглядно показывают, что деполимеризация димеризованного состояния при атмосферном давлении происходит в диапазоне температур 375–500 К и завершается образованием мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$ .

Термическая деструкция полимерных фаз  $C_{60}$  под давлением в диапазоне температур 1000–2200 К, как следует из Рис. 3.6, сопровождается образованием последовательно слабографитирующихся атомных углеродных состояний. При этом можно заметить, что последовательное повышение температуры обработки атомных состояний, полученных при давлениях 2.5, 6.0, 8.0 ГПа, сопровождается постепенным уменьшением ширины и смещением положения максимума диффузной полосы (002) в районе 20–30° в сторону больших углов, что свидетельствует об увеличении числа слоев и уменьшении межслоевого расстояния в образующихся упаковках графеновых слоев. Однако даже при максимальных температурах на дифрактограммах не наблюдается разрешение двумерных рефлексов, что говорит об отсутствии трехмерного упорядочения в упаковках графеновых

слоев. То есть, строго говоря, в системе не происходит образования графита даже при максимальных температурах обработки, использованных в работе.

Рентгеновские дифрактограммы полимеризованных состояний  $C_{60}$ , полученных на наших экспериментальных установках при давлениях выше 9 ГПа в области температур ~ 575–1000 К (Рис. 3.6), характеризуются наличием 5–7 широких диффузных линий в диапазоне  $2\theta$  10–35°. Как уже отмечалось, наличие дифракционных линий в районе 10–25° говорит о том, что молекулярный кластер остается структурообразующим элементом полимеризованного состояния. Вместе с тем значительная ширина дифракционных линий и отсутствие выраженных рефлексов на больших углах свидетельствует о том, что полученные полимеризованные состояния  $C_{60}$  представляют собой кристаллиты относительно небольших размеров со слабо выраженным дальним порядком. Представленные дифрактограммы не позволяют осуществить однозначное экспериментальное определение структуры полимеризованных состояний. В отсутствие четко выраженных расщеплений и появления дополнительных пиков, которые должны возникать в результате превращений исходной мономерной фазы фуллерита  $C_{60}$ , связанных полимеризацией и образованием новой полимерной фазы  $C_{60}$  с более низкой симметрией, полученные полимеризованные состояния  $C_{60}$ , с некой долей условности, по аналогии с разупорядоченной ГЦК фазой, предложенной Иваса для обозначения низкомолекулярных полимеризованных состояний  $C_{60}$ , могут быть охарактеризованы как разупорядоченные ГЦК фазы высокого давления на основе высокомолекулярных трехмернополимеризованных состояний  $C_{60}$ . Поскольку именно трехмерной (3D) полимеризацией молекулярных кластеров  $C_{60}$  и возникновением в системе трехмерной сетки жесткости на основе атомов углерода, связанных между собой  $sp^2$  и  $sp^3$  связями, могут быть объяснены высокие прочностные свойства углеродных состояний, образующихся в рассматриваемом диапазоне давлений и температур, микротвердость которых в ряде случаев находится на уровне микротвердости алмаза.

Дополнительным доказательством того, что молекулярные кластеры  $C_{60}$  остаются базовыми структурообразующими элементами углеродных материалов служат масс-спектры образцов, полученных в рассматриваемой области давлений и температур.

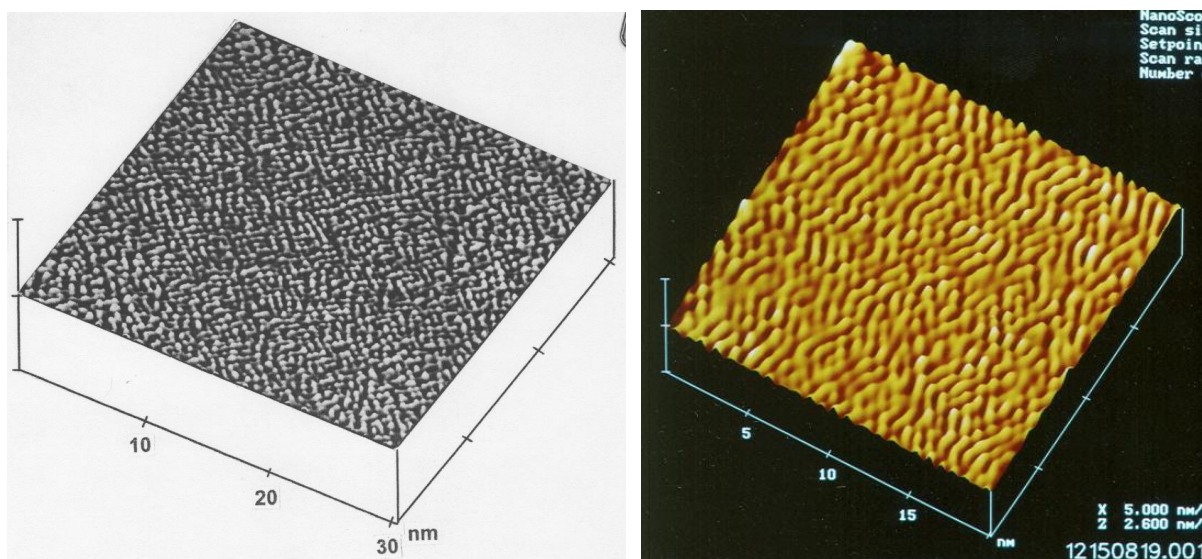


**Рис. 3.9.** Масс-спектр образца трехмерного полимеризованного состояния  $C_{60}$ , синтезированного при 9.5 ГПа и 673 К.

На Рис. 3.9 приведен масс-спектр образца трехмерного полимеризованного состояния  $C_{60}$ , синтезированного при 9.5 ГПа и 673 К, полученный с помощью времяпролетного масс-спектрометра Lamma 1000 с лазерным пробоотбором [214]. Согласно Рис. 3.9, максимальную интенсивность в масс-спектре имеет молекулярный ион  $C_{60}^+$  (с отношением массы к заряду  $M/Z=720$ ). Это свидетельствует о том, что молекулярный кластер  $C_{60}$  остается структурообразующим элементом сверхтвердых трехмерных полимеризованных состояний углерода, образующихся в данной  $p$ - $T$  области диаграммы.

Обзорные микроскопические (АСМ) изображения сколов образца, синтезированного при 9.5 ГПа и 673 К, полученные с использованием атомного силового микроскопа (Nanoscope III, Digital Instruments) (Рис. 3.10) показывают, что структура трехмерных полимеризованных состояний  $C_{60}$  не является строго упорядоченной [215]. Данные изображения, обеспечивающие молекулярное разрешение, свидетельствуют о том, что высокие степени упорядочения, характерные для исходной мономерной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  [228], утрачиваются в трехмерном полимеризованном состоянии  $C_{60}$ . В образцах уже не наблюдается областей с высокими степенями упорядочения дальнего порядка. На снимках отчетливо видно образование, условно с учетом трехмерности объекта в целом, полимерных цепей, линейно и угловарно соединенных молекул  $C_{60}$ , различной длины и формы.

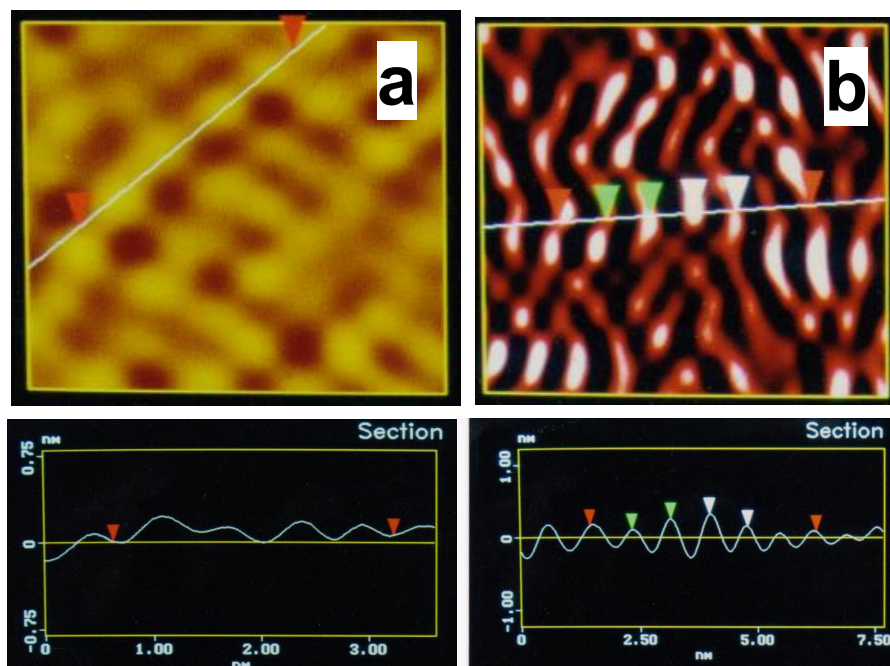
При этом в образцах выделяются области с четко выраженным взаимным упорядочением цепей.



**Рис. 3.10.** АСМ изображения сколов образца трехмерного полимеризованного состояния  $C_{60}$ , синтезированного при 9.5 ГПа и 673 К.

Количественный анализ изображений сколов исследуемого образца (Рис. 3.11) позволяет провести оценку расстояний между центрами кластеров  $C_{60}$  в полимерной цепи и расстояния между цепями. Величина расстояния между центрами молекул в цепи, усредненная по 97 измерениям, составила  $6.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$  (Рис. 3.11a), а между цепями, усредненная по 117 измерениям, –  $7.7 \pm 0.6 \text{ \AA}$  (Рис. 3.11b). Полученное значение межмолекулярных расстояний в 3D полимеризованном состоянии  $C_{60}$  показывает, что оно существенно меньше не только межмолекулярных расстояний в мономерной ГЦК фазе фуллерита  $C_{60}$  при нормальных условиях ( $10.02 \text{ \AA}$ ), но и межмолекулярных расстояний, характерных для любой, орторомбической ( $9.098 \text{ \AA}$ ), тетрагональной ( $9.097 \text{ \AA}$ ) или ромбоэдрической ( $9.204 \text{ \AA}$ ), из полимерных фаз  $C_{60}$ , образующихся за счет реакций (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$ . Данный факт позволяет заключить, что связь молекулярных кластеров в трехмернополимеризованном состоянии  $C_{60}$  может отличаться от типа межмолекулярной связи в 1D и 2D полимерах  $C_{60}$ . Как результат в системе наблюдается резкое возрастание плотности, которая увеличивается от  $1.99 \text{ г/см}^3$ , характерных для плотнейшей из 2D по-

лимерных, ромбоэдрической, фазы, до  $2.6 \pm 0.2$  г/см<sup>3</sup>, по данным пикнометрических измерений, для рассматриваемого 3D полимеризованного состояния C<sub>60</sub>.



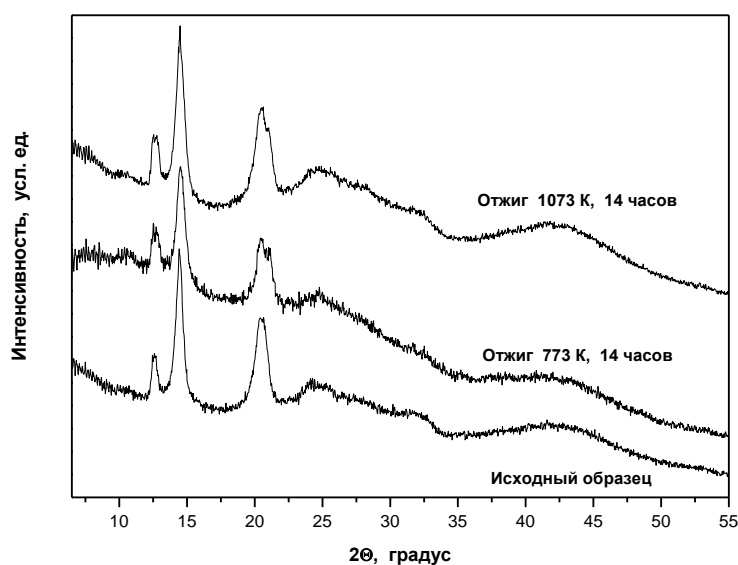
**Рис. 3.11.** Определение межмолекулярного расстояния (а) и расстояния между цепями (б) в трехмернополимеризованном состоянии C<sub>60</sub>, полученном при 9.5 ГПа и 673 К.

Полученные значения межмолекулярных расстояний в цепях и расстояний между цепями позволяют оценить объем, приходящийся на одну молекулу C<sub>60</sub>. В предположении о преобладающем цепном характере соединения молекул в 3D полимеризованном состоянии C<sub>60</sub>, этот объем составит  $6.5 \times 7.7 \times 7.7 = 385.4$  Å<sup>3</sup>, что дает теоретическое значение плотности – 3.1 г/см<sup>3</sup>.

Анализ термической стабильности 3D полимеризованных состояний C<sub>60</sub> при атмосферном давлении показал, что в отличие от кристаллических фаз C<sub>60</sub>, образующихся при давлении ниже 9.0 ГПа, которые полностью деполимеризуются при температурах ~ 550 К, 3D состояния не претерпевают существенных изменений даже в результате их 24 часового отжига в вакуумной камере при 1073 К. На Рис. 3.12 показаны дифрактограмма исходного



образца трехмернополимеризованного состояния  $C_{60}$ , полученного при 9.5 ГПа и 823 К, и дифрактограммы образца после его отжига в вакууме при 773 и 1073 К в течение 14 часов.

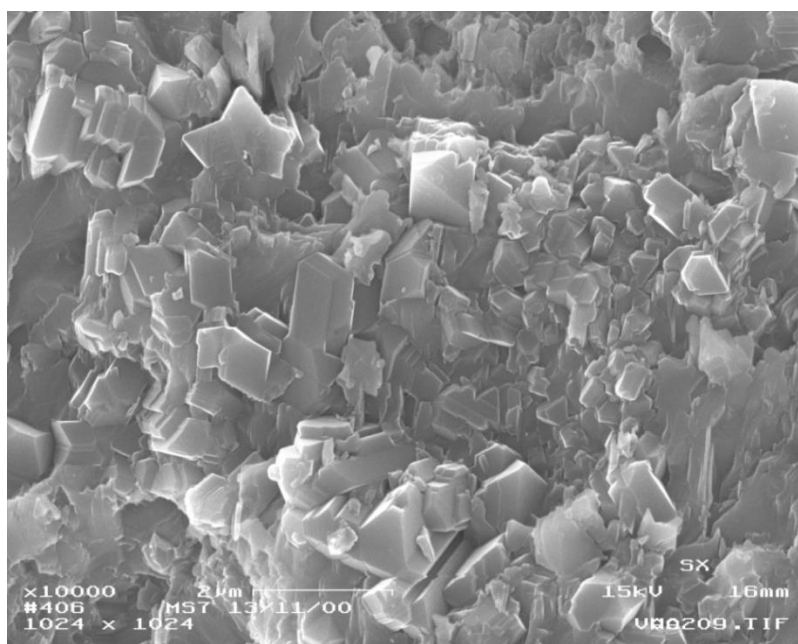


**Рис. 3.12.** Рентгеновские дифрактограммы образца трехмерного полимеризованного состояния  $C_{60}$ , синтезированного при 9.5 ГПа и 823 К, и продуктов его отжига в вакууме при 773 и 1073 К, в течение 14 часов.

Представленные данные свидетельствуют об отсутствии каких-либо качественных изменений структур 3D состояний  $C_{60}$  в результате их отжига. Разрушение образцов, внешне напоминающее серию микровзрывов, возникающую при свечении бенгальского огня, происходило при температурах  $\sim 1400$  К. Столь значительное различие термических свойств полимерных состояний, полученных при давлениях ниже и выше 9.0 ГПа, дает дополнительные основания для предположения о различии, по крайней мере, частичном, типов связей молекул  $C_{60}$  в состояниях высокого давления, образующихся в условиях одномерной, двумерной и трехмерной полимеризации  $C_{60}$ .

Деструкция трехмернополимеризованных состояний  $C_{60}$  при давлении 9.5 ГПа (Рис. 3.6) начинается при температурах  $\sim 923$  К. Как уже отмечалось, характерной особенностью атомных углеродных состояний высокого давления, образующихся в результате деструкции 3D полимеров  $C_{60}$ , является то, что межслоевое расстояние в упаковках

графеновых плоскостей в них оказывается существенно меньше  $3.354 \text{ \AA}$ , расстояния между графеновыми плоскостями в структуре совершенного графита. Это свидетельствует о том, что упаковки графеновых слоев, образующихся внутри жесткой трехмерной углеродной сетки, сохраняющей какое-то время свою общую связность, находятся в сжатом состоянии и после извлечения образцов из камеры высокого давления. Увеличение температуры обработки при этом сопровождается снижением степени сжатия упаковок графеновых слоев. На дифрактограммах образцов, полученных при 9.5 и 15 ГПа (Рис. 3.6), это проявляется в смещении положения максимума диффузной полосы (002) в сторону меньших углов с повышением температуры обработки. Оценка величин давления сжатия, проведенная нами в работе [214] на основании сопоставления полученных значений межслоевых расстояний в графеновых упаковках ( $3.17 \text{ \AA}$ ) и данных по сжимаемости графита, привела к значениям внутренних давлений  $\sim 2.5 \text{ ГПа}$ . Следует заметить, что эти значения внутренних давлений по порядку величин сопоставимы со значениями пределов прочности на растяжение алмаза  $1.3\text{-}2.5 \text{ ГПа}$  [229] и  $4 \text{ ГПа}$  [230].



**Рис. 3.13. СЭМ изображение скола образца, полученного в результате обработки ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  при 15 ГПа и 2173 К.**

Важной особенностью термических превращений атомных углеродных состояний

при давлениях выше 9.0 ГПа является то, что процесс их эволюции с повышением температуры обработки завершается образованием алмаза. На Рис. 3.13 показано электронно-микроскопическое изображение скола алмазного образца, полученного в результате обработки ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  при 15 ГПа и 2173 К.

Как следует из Рис. 3.13, образующиеся алмазы представляют собой хорошо ограниченные кристаллы октаэдрического и кубооктаэдрического габитуса, с характерными линейными размерами  $\sim 0.2\text{--}2.0$   $\mu\text{m}$ . При этом наблюдается образование большого количества двойников.

Анализ полученной  $p$ – $T$  диаграммы превращений  $C_{60}$  показывает возможность вариантов упорядоченной и неупорядоченной полимеризации  $C_{60}$ , с образованием упорядоченных кристаллических и разупорядоченных полимерных фаз  $C_{60}$ .

В первом случае полимеризация  $C_{60}$  осуществляется преимущественно в некоторых выделенных направлениях исходной мономерной ГЦК фазы фуллерита, что приводит к образованию строго упорядоченного типа полимера  $C_{60}$  и формированию на его основе соответствующей (орторомбической, тетрагональной, ромбоэдрической) полимерной фазы  $C_{60}$ . Структурно такая упорядоченная полимеризация исходной мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$  сопряжена со сравнительно небольшими изменениями межмолекулярных расстояний  $C_{60}$  с определенными ближайшими соседями, лежащими на этих выделенных направлениях. Четкая определенность направлений, по которым происходит образование ковалентных связей с соседними молекулами при формировании линейных или двумерных полимеров  $C_{60}$ , приводит к определенному (орторомбическому, тетрагональному или ромбоэдрическому) типу искажения молекулярной ГЦК фазы и понижению ее исходной симметрии, проявляющимися на дифрактограммах в известных вариантах расщепления линий исходной ГЦК фазы  $C_{60}$  и появлении соответствующих дополнительных рефлексов [231].

В случае неупорядоченного, случайного характера полимеризации образование ковалентных связей с любой из 12 ближайших соседних молекул  $C_{60}$  происходит с одинако-

вой вероятностью. В результате упаковка молекул  $C_{60}$ , несмотря на возникающие локальные разупорядочения, в целом сохраняет основные признаки гранецентрированной кубической фазы в силу того, что суммарное значение модуля вектора смещения положений центров молекул  $C_{60}$  остается равным нулю. Возникающие локальные нарушения трансляционной симметрии приводят в этом случае лишь к уширению дифракционных пиков ГЦК фазы и некоторому смещению положения их максимумов, связанному с уменьшением среднего по ансамблю значения межмолекулярного расстояния, реально наблюдаемым в эксперименте. Образующиеся при этом полимерные фазы могут быть объединены в обширный класс “разупорядоченных” ГЦК фаз высокого давления  $C_{60}$ , которые имеют своих представителей среди полимеризованных состояний как на основе низкомолекулярных полимеров  $C_{60}$ , образующихся во всей исследованной области давлений выше 1 ГПа при температурах  $\sim 293\text{--}573$  К, так и высокомолекулярных 3D полимеров  $C_{60}$ , образование которых отмечено в области давлений выше 9 ГПа при температурах  $\sim 573\text{--}1000$  К.

То есть, в определенном смысле поведение мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$  при высоких давлениях представляет собой поведение системы с геометрической фрустрацией. При случайном характере образования ковалентных углерод-углеродных связей с любой из 12 соседних молекул  $C_{60}$  возможно получение многочисленных вырожденных полимеризованных состояний системы, обладающих одинаковой энергией. Очевидно, что такие состояния могут быть получены как на базе твердых растворов низкомолекулярных полимеров, так и высокомолекулярных 3D полимеров  $C_{60}$ .

Исследования превращений фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях показали, что фуллерен  $C_{60}$  является весьма интересным модельным объектом с точки зрения теории полимеров. Согласно этой теории важной характеристикой мономера является его функциональность ( $f$ ) – максимальное число химических связей, в которых способен участвовать данный мономер. Для  $C_{60}$  число ковалентных межмолекулярных связей может быть различным в случаях одномерной, двумерной или трехмерной полимеризации. Согласно

некоторым модельным представлениям функциональность  $C_{60}$  в 3D полимерах гипотетически может достигать значений 52, 56 и даже 60 единиц на молекулу [232]. Характер химического равновесия в системе  $C_{60}$  в условиях полимеризации и, соответственно, состав продуктов превращения, таким образом, должны определяться значениями констант химического равновесия реакций образования и разрыва межмолекулярных связей и функциональностью мономера  $C_{60}$ , которую он проявляет в реакциях того или иного типа полимеризации.

Важной особенностью реакций индуцируемых давлением реакций твердофазной полимеризации  $C_{60}$  оказалось то, что значения функциональности мономера  $C_{60}$  определяются по сути значениями  $p$ ,  $T$  параметров обработки системы. Вследствие этого, варьируя  $p$ ,  $T$  параметры обработки фуллерита  $C_{60}$ , можно получать различные полимеризованные состояния  $C_{60}$ . Так, если допустить, что реакция (2+2) циклоприсоединения является основным типом химического взаимодействия молекул  $C_{60}$ , то при  $f=2$  полимеризованная система  $C_{60}$  должна представлять смесь мономерных и димерных молекул  $C_{60}$ . При  $f=4$  в системе возможно образование линейных и циклических полимеров  $C_{60}$ . Значения  $f=8$  и 12 приводят к появлению двух (T и R) типов слоистых полимеров  $C_{60}$ . Образование 3D полимеров  $C_{60}$ , как правило, происходит при значении функциональности выше 12.

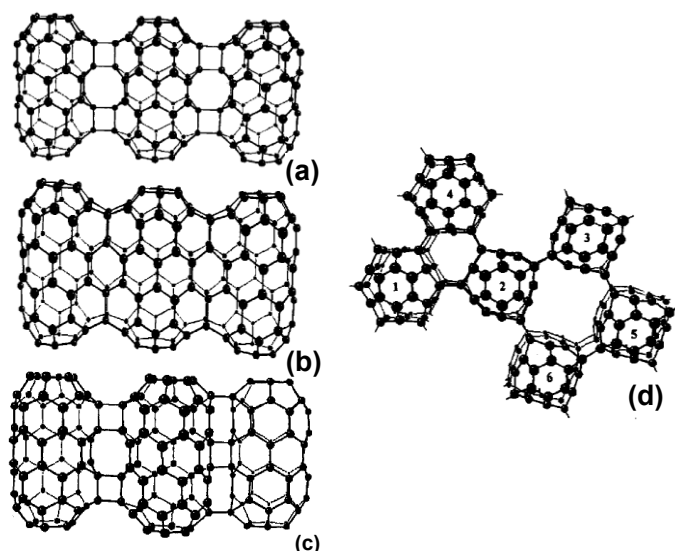
Согласно теории полимеров, объединяющим признаком полимеризованных состояний  $C_{60}$ , образующихся в области давлений до 9 ГПа, является также то, что все они могут быть отнесены к разряду слабых гелей [233]. Отличительной чертой слабых гелей является то, что все мономеры в них связаны в макромолекулы (кластеры химической связи) конечного размера, совокупность которых называют золь-фракцией. С этой точки зрения полимолекулярные упаковки димеров, тримеров, тетрамеров, других низкомолекулярных полимеров, как и упаковки линейных, тетрагонального и ромбоэдрического двумерных полимеров – суть слабые гели. К слабым гелям относятся и полимеризованные состояния  $C_{60}$ , образующиеся при давлениях выше 9 ГПа и температурах ниже  $\sim 600$  К. Но особен-

ностью слабых гелей является их склонность к золь – гель переходам [234], в результате которых значительная доля мономеров оказывается включенной в бесконечную трехмерную сетку химических связей, обозначаемую как гель-фракция. Учитывая сказанное, нижняя горизонтальная и левая вертикальные пунктирные линии, ограничивающие область существования 3D полимеризованных состояний  $C_{60}$  (ГЦК<sub>ВД</sub>-3D) на р–Т диаграмме (Рис. 3.5), могут рассматриваться как линии переходов в гель-фракцию со стороны низко- и, соответственно, высокополимеризованных состояний  $C_{60}$ .

Заметим, что в чистой углеродной системе, каковой является фуллерит  $C_{60}$ , классическая задача о золь – гель переходе [234], т.е. задача об образовании бесконечной ковалентно связанной углеродной сетки, помимо фундаментального, приобретает и большое практическое значение, поскольку трехмерные сетки такого рода образуют особый класс сверхтвердых углеродных материалов. Следует также отметить, что согласно полученной р–Т диаграмме проблема золь – гель переходов в системе на основе фуллерена  $C_{60}$  возникает как на молекулярном, в области стабильности кластера  $C_{60}$  как структурообразующей единицы, так и на атомном уровне, при образовании алмаза на основе продуктов термической деструкции полимеризованных состояний  $C_{60}$ .

В заключении отметим, что, несмотря на то, что нам не удалось получить трехмерные кристаллические полимерные фазы  $C_{60}$  в результате непосредственной термобарической обработки фуллерита, в ряде работ был проведен теоретический анализ структурных моделей такого рода фаз [235, 236].

Так, Чернозатонским с соавторами [235] было предложено описание 3D полимерных структур  $C_{60}$ , образующихся при 9.5 ГПа, 673 К и наблюдавшихся нами в процессе изучения сколов образцов методом атомно силовой микроскопии, основанное на трансформации шарообразных молекул  $C_{60}$  в “бочонки” или баррелены и полимеризации последних (Рис 3.14). Расчет структур из фуллеренов и барреленов проводился методом молекулярной механики (ММ2) по программе ALCHEMY.



**Рис. 3.14.** Структурные модели тримеров из барреленов  $C_{60}$  (а-с) и фрагмента шестичленного полимера на основе барреленов (d) с различными типами межмолекулярных связей [235].

То есть, в работе высказано предположение о возможности изомеризации молекул  $C_{60}$  при давлениях выше 9 ГПа в условиях негидростатического сжатия при  $T > 400$  К, в результате которой из-за перегруппировки 6 атомов в каркасе  $C_{60}$  происходит трансформация икосаэдрического фуллерена в баррелен. Структурной особенностью баррелена является то, что в нем 6 пентагонов размещаются вокруг одного вершинного гексагона, а 6 других – вокруг противоположного гексагона, образуя в промежутке цилиндрический графеновый фрагмент с диаметром 4.7 Å [237]. В работе рассмотрены различные варианты полимеризации барреленов, которые приводят к углеродным структурам с геометрическими параметрами, весьма близкими к наблюдавшимся в нашей работе [218].

В работах [236, 238, 239] авторами были предприняты попытки определения структурных моделей 3D полимерных фаз  $C_{60}$ , образующихся при давлениях выше 9 ГПа, на основе профильного анализа рентгеновских дифрактограмм этих материалов.

Ключевой идеей авторов в процессе моделирования кристаллических 3D полимерных структур было предположение о том, что 3D полимеризация происходит в рамках орторомбической объемноцентрированной ячейки, в которой каждая молекула, расположен-

ная в центре ячейки, способна образовать 8 пар ковалентных углерод-углеродных связей с молекулами  $C_{60}$ , находящимися в 8 вершинах верхней и нижней граней элементарной ячейки. То есть, полагается, что в системе происходит образование ковалентных межмолекулярных связей, ориентированных вдоль объемных диагоналей элементарной ячейки. При этом отличительной чертой данного типа связей является то, что они образуются не за счет реакции (2+2), а за счет реакций (3+3) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$ . Зависимость рентгеновских дифрактограмм 3D полимеризованных состояний  $C_{60}$  от температур обработки в области давлений 9–15 ГПа, наблюдаемая в настоящей работе и работах других авторов [240-243], объясняется существованием 3 типов 3D полимерных фаз  $C_{60}$ , различающихся характером связей молекул  $C_{60}$  в XY плоскостях элементарных ячеек.

Первая, условно, низкотемпературная модель 3D полимерной фазы  $C_{60}$ , характеризуется наличием одномерной полимеризации  $C_{60}$  по типу (2+2) циклоприсоединения вдоль оси X (вектора a) элементарной ячейки и отсутствием полимеризации вдоль оси Y (вектора b). Второй тип структурной модели предполагает, что полимеризация молекул  $C_{60}$  в базовой XY плоскости протекает только вдоль оси Y (в направлении вектора b). При этом полагается, что соединение молекул  $C_{60}$  в формирующемся линейном полимере происходит не за счет обычных циклов, возникающих при (2+2) циклоприсоединении, а за счет обобщенного четырехчленного углеродного кольца. Подобный тип связи молекул  $C_{60}$  (тип «О» связи) был предложен в свое время Осавой с коллегами [244] в рамках анализа возможных структур димерных молекул  $(C_{60})_2$ . Третий тип модели сверхтвердой 3D полимерной структуры  $C_{60}$  представляет комбинацию первой и второй моделей, и предполагает, что молекулы  $C_{60}$ , входящие в ячейку, связаны вдоль оси X обычными углеродными циклами, образующимися в результате (2+2) циклоприсоединения, а вдоль оси Y – обобщенными четырехчленными циклами.

Предложенные структурные модели кристаллических 3D полимерных фаз  $C_{60}$  представляются вероятными, однако окончательное заключение о возможности их суще-



ствования можно будет сделать только после получения качественных монокристаллических образцов данных фаз и проведения соответствующего рентгено-структурного анализа, однозначно подтверждающего соответствие структур реально существующих 3D полимеризованных состояний  $C_{60}$  приведенным структурным моделям.

Базируясь на результатах приведенного структурного моделирования, в работах [239, 240] тем не менее предложен вариант неравновесной  $p$ – $T$  диаграммы с более детализированным, по сравнению с данной работой, фрагментом диаграммы в области средних температур в районе 10–15 ГПа.

Детальные исследования взаимосвязи структуры и свойств метастабильных углеродных фаз, образующихся в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  при давлении 12.5 ГПа и различных температурах, выполненные Бражкиным с соавторами в серии работ [242, 243, 245, 246], также привело их к заключению, что идентификация ОЦК кристаллической фазы в области 3D полимеризованных состояний  $C_{60}$  в [239, 240], выполненная на основе анализа порошковых дифрактограмм, содержащих несколько уширенных рефлексов, недостаточно обоснована.

Дополнительным подтверждением принадлежности экспериментально наблюдаемых 3D полимеризованных состояний  $C_{60}$  к разряду разупорядоченных ГЦК фаз высокого давления стали результаты рентгеновских синхротронных исследований 3D полимеров  $C_{60}$ , образующихся при давлениях 12.5 и 14.3 ГПа, полученные в работе [247] непосредственно под давлением,

### ***Заключение***

- В результате изучения поведения фуллерита  $C_{60}$  в условиях комбинированного воздействия давления и высоких сдвиговых деформаций при комнатной температуре обнаружены 4 фазовых перехода при давлениях  $<0.5$ ,  $2.3\pm 0.3$ ,  $6.0\pm 0.5$  и  $18\pm 2$  ГПа, связанных с переходом исходной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  в ориентационно-упорядоченную ПК

фазу, переходом ПК фазы фуллерита  $C_{60}$  в стеклообразное состояние и процессами индуцируемой высокими давлениями и сдвиговыми деформациями низкомолекулярной, а затем трехмерной высокомолекулярной полимеризации  $C_{60}$ . В работе однозначно установлено, что продуктом превращения фуллерита  $C_{60}$  при комнатной температуре при давлениях 20–40 ГПа в условиях высоких сдвиговых деформаций является не алмаз, а трехмернопolyмеризованное состояние  $C_{60}$ .

- Впервые экспериментально показана возможность образования при высоких давлениях трехмернопolyмеризованных состояний  $C_{60}$ , обладающих твердостью, сопоставимой с твердостью алмаза. При этом установлено, что индуцируемая давлением полимеризация фуллерита  $C_{60}$  при комнатной температуре в негидростатических условиях носит неупорядоченный характер и не приводит к образованию кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ .

- На основе комплексных исследований углеродных материалов, образующихся в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  при различных давлениях и температурах, построена р–Т диаграмма превращений  $C_{60}$  в области давлений до 15 ГПа и температур до 2200 К.

Используя в качестве критерия характер основного структурообразующего элемента: атом, молекула, полимолекулярный кластер, осуществлена классификация углеродных состояний высокого давления, образующихся в результате термобарической обработки фуллерита  $C_{60}$ , среди которых выделяются чистомолекулярные (М), полимолекулярные (Мр) и атомные (А) состояния, и определены р–Т области существования этих состояний.

- Показано, что индуцируемая высокими давлениями и температурами твердотельная полимеризация  $C_{60}$  может сопровождаться образованием как кристаллических (орторомбической, тетрагональной, ромбоэдрической), так и разупорядоченных (ГЦК высокого давления) полимерных фаз  $C_{60}$ . При этом обнаружено качественное различие продуктов полимеризации  $C_{60}$  и продуктов их термической деструкции при давлениях ниже и выше

9 ГПа, связанное с переходом системы при давлениях выше 9 ГПа из состояний слабых гелей, в которых все мономерные молекулы связаны в макромолекулы (кластеры химической связи) конечного размера, в состояния гель-фракции, характеризующиеся наличием бесконечных сеток химических связей на основе трехмернополимеризованных молекул  $C_{60}$ , формирующих отдельный класс сверхтвердых углеродных материалов.

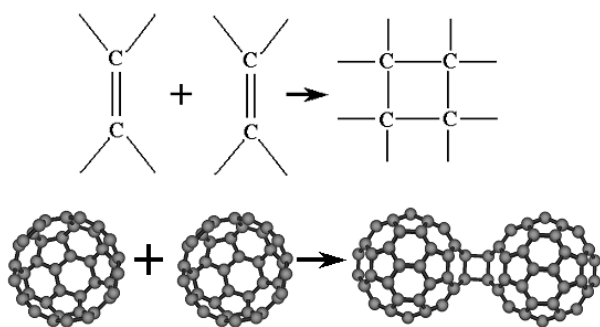
- Проведено исследование термической стабильности димеризованного состояния, 1D (орторомбической) и 2D (тетрагональной, ромбоэдрической) полимерных фаз  $C_{60}$ , представляющих различные варианты полимерных золь-фракций  $C_{60}$ , и трехмернополимеризованных состояний  $C_{60}$ , выявившее повышенную термическую устойчивость гель-фракции  $C_{60}$  по сравнению с различными образцами золь-фракций.

## ГЛАВА 4. Индуцируемая давлением димеризация $C_{60}$

Наличие ненасыщенных углеродных связей в молекуле фуллерена  $C_{60}$  приводит к тому, что реакции полимеризации являются характерным типом химических реакций в системах на основе  $C_{60}$ . При этом, в зависимости от состава исследуемых систем и условий обработки, возможно образование различных полимерных состояний  $C_{60}$ .

В случае фуллеридов  $MeC_{60}$  ( $Me = K, Rb, Cs$ ), кристаллических фаз  $C_{60}$ , интеркалированных щелочными металлами, представляющих собой системы с переносом заряда, быстрая закалка образцов ГЦК фаз  $KC_{60}$  и  $RbC_{60}$  от 473 К до температуры  $\sim 100$  К приводит к образованию отрицательно заряженных димерных молекул  $(C_{60})_2^{-2}$  с  $C_i$  симметрией, в которых молекулы  $C_{60}$  связаны между собой одинарной С–С связью [248-250].

В системах без переноса заряда, т.е. чистых кристаллических фазах  $C_{60}$ , являющихся объектом настоящего исследования, полимеризация осуществляется прежде всего за счет реакции (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$ , показанной схематически на Рис. 4.1. Образующиеся при этом нейтральные димерные молекулы  $(C_{60})_2$  имеют симметрию ( $D_{2h}$ ), а отдельные молекулы  $C_{60}$  связаны в них между собой четырех-членным углеродным циклом.



**Рис. 4.1.** Механизм реакции (2+2) циклоприсоединения и образование димерной молекулы  $(C_{60})_2$ .

Согласно Рис.4.1, димеризация  $C_{60}$ , сопровождающаяся образованием нейтральной димерной молекулы  $(C_{60})_2$ , представляет собой единичный акт реакции (2+2) циклоприсо-

единения  $C_{60}$ . По этой причине исследование димеризации, как первичного элементарного акта процессов полимеризации  $C_{60}$ , представляло собой интерес и выполнено в работе наиболее тщательно.

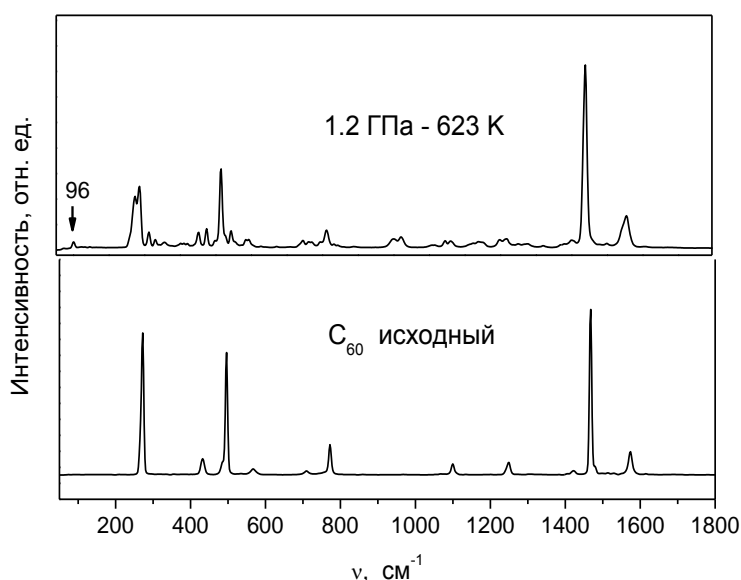
#### 4.1. Кинетика индуцируемой давлением твердофазной димеризации $C_{60}$

Впервые предположение о возможности полимеризации  $C_{60}$  за счет реакций (2+2) циклоприсоединения в результате фотоиндуцируемых превращений  $C_{60}$  было высказано Рао с соавторами [181] на основе сравнительного изучения растворимости, масс-спектров и колебательных характеристик пленочных образцов ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  до и после их облучения в видимом и ультрафиолетовом диапазонах спектра.

Следует заметить, что задача идентификации полимерных состояний  $C_{60}$ , предполагающая определение как молекулярного фракционного состава продукта полимеризации, т.е. структуры и относительного содержания различных полимерных молекул, так и типа молекулярной упаковки этих молекул, решается однозначно при наличии монокристаллических образцов полимерных фаз. В этом случае, имевшем, в частности, место при изучении полимеризованных состояний  $C_{60}$ , образующихся при закалке кубических фаз фуллеридов  $MeC_{60}$  [248-250], методы рентгеновской дифракции позволяют полностью решить задачу структурного анализа, т.е. довести ее до уровня определения координат каждого атома, входящего в структуру полимолекулярной фазы. При этом автоматически определяется и структура полимерной молекулы.

В отсутствии монокристаллических образцов задача идентификации полимеризованных состояний существенно усложняется и для ее решения уже необходимо сочетание методов молекулярной колебательной спектроскопии и рентгеновской дифракции. Колебательная спектроскопия в таком случае позволяет получить информацию о строении полимерных молекул, являющихся основным структурообразующим элементом фазы, рентгеновская дифракция – информацию о характере упаковки этих полимерных молекул в твердой фазе. Важными этапами идентификации полимеризованных состояний при этом

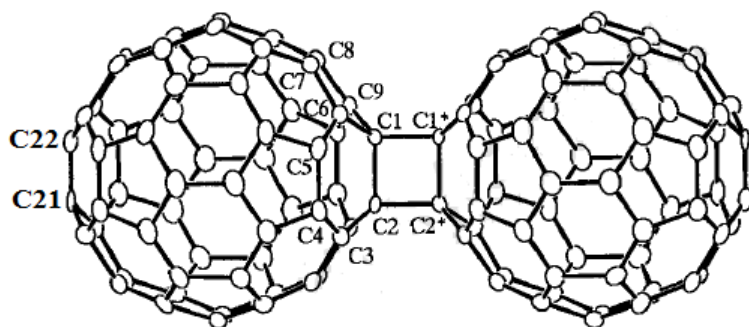
становится моделирование и сравнительный анализ экспериментальных и расчетных (модельных) колебательных спектров и рентгеновских дифрактограмм. Именно на основании сравнительного анализа расчетных ИК и КР спектров нейтральных димерных молекул  $(C_{60})_2$  [185, 186, 251] и спектров углеродных материалов, полученных в результате обработки ГКЦ фазы фуллерита  $C_{60}$  при 1.2 ГПа и температурах 623 и 723 К нами была предположена возможность образования димерных молекул  $(C_{60})_2$  в индуцируемых давлением твердофазных превращениях фуллерита  $C_{60}$  [219]. Согласно расчетам колебательных спектров димеров  $(C_{60})_2$ , выполненных с использованием различных методов [185, 186, 251], образование димерных молекул должно сопровождаться появлением в КР спектре низкочастотной колебательной моды, в районе  $89-92\text{ см}^{-1}$ , относящейся к межшаровым колебаниям молекулы димера, и смягчением  $A_g(2)$  моды индивидуальной молекулы  $C_{60}$ , соответствующей  $1468\text{ см}^{-1}$  [115]. Как следует из Рис. 4.2, в КР спектре образца, полученного нами в результате обработки ГКЦ фазы  $C_{60}$  при 1.2 ГПа и температуре 623 К, действительно наблюдается появление выраженной линии при  $96\text{ см}^{-1}$  и смягчение  $A_g(2)$  моды молекулы  $C_{60}$  от  $1468$  до  $1462\text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 4.2.** Спектры комбинационного рассеяния исходного фуллерита  $C_{60}$  и продукта его обработки при 1.2 ГПа и 623 К.

На этом основании и было сделано предположение о возможности димеризации молекул  $C_{60}$  при высоких давлениях. Аналогичным образом в работе [252] сделано за-

ключение о возможности образования молекул  $(C_{60})_2$  в процессах фотоиндуцируемых превращений ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  при температурах  $\sim 380$  К. Детальное определение структуры димерной молекулы  $(C_{60})_2$  и однозначное определение набора ее колебательных частот стало возможно позднее, после получения чистых димерных образцов кристаллосольватов  $(C_{60})_2$  с о-дихлорбензолом на основе механохимических реакций фуллерита  $C_{60}$  с цианидом калия [253, 254]. Согласно данным, полученным в работе [253] и представленным на Рис. 4.3, образование циклобутанового кольца в результате димеризации приводит к существенной деформации молекулярного кластера, возникновению в структуре неэквивалентных атомных позиций и, как следствие, появлению заметных различий в длинах одинарных и двойных связей в зависимости от их местоположения в димерной молекуле. Максимальное значение длины одинарной связи в кластере  $C_{60}$  ( $1.581 \text{ \AA}$ ) достигается для связи  $C1-C2$ , в то время как длина межмолекулярной связи  $C1-C1^*$  ( $C2-C2^*$ ) оказывается меньше и составляет  $1.575 \text{ \AA}$ , при этом кластер  $C_{60}$  несколько вытягивается вдоль направления димеризации. Димеризация  $C_{60}$ , естественно, сопровождается и существенным изменением углов между различными углерод-углеродными связями по сравнению с мономерной молекулой  $C_{60}$ .



**Рис. 4.3.** Структура димерной молекулы  $(C_{60})_2$ . Длины выделенных связей и углов, согласно [253], составляют:  $C1-C1^* - 1.575$ ,  $C1-C2 - 1.581$ ,  $C2-C3 - 1.530$ ,  $C3-C4 - 1.374$ ,  $C4-C5 - 1.468$ ,  $C5-C6 - 1.358$ ,  $C6-C1 - 1.528$ ,  $C7-C8 - 1.457 \text{ \AA}$ ;  $C2-C1-C6 - 115.4$ ,  $C2-C1-C9 - 115.2$ ,  $C6-C1-C9 - 100.7$ ,  $C2-C1-C1^* - 90.3$ ,  $C1-C2-C2^* - 89.7^\circ$ . Условный «диаметр» кластера по направлению  $C1-C21$  составляет  $7.354 \text{ \AA}$ .

Появление четких критериев идентификации димерных молекул  $(C_{60})_2$  в продуктах полимеризации фуллерита, на основе колебательных спектров, в свою очередь позволило провести более детальное исследование индуцируемой давлением димеризации  $C_{60}$ .

В работах [221, 222, 255-257] мы рассмотрели вопросы, связанные с определением  $p$ - $T$  областей существования димерных молекул  $(C_{60})_2$  и кинетикой их образования при высоких давлениях и температурах.

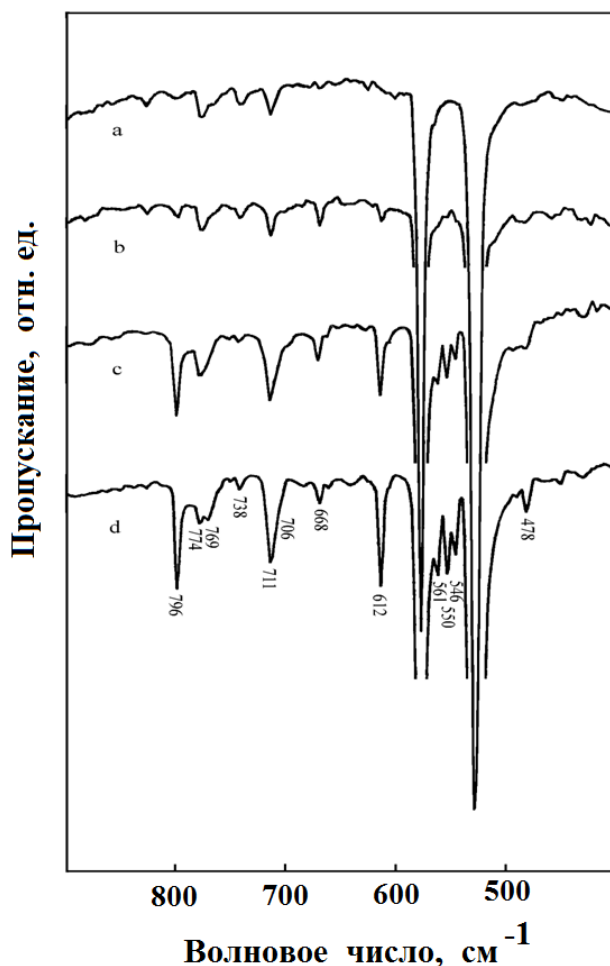
С этой целью было проведено систематическое изучение углеродных состояний, образующихся при различных температурах и временах обработки для ряда изобарических сечений  $p$ - $T$  диаграммы. Наиболее детально исследовалась эволюция рентгеновских дифрактограмм, ИК и КР спектров исходного фуллерита  $C_{60}$  для трех изобарических сечений при 1.5, 4.0 и 6.0 ГПа в диапазоне температур 293–623 К и временах изотермической выдержки от 1 до 100000 секунд. Синтез различных состояний высокого давления осуществлялся на КВД «Максим» и «Тороид» в условиях квазигидростатического и гидростатического сжатия. Основной объем исследований проведен с использованием в качестве исходного материала поликристаллического порошка ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ . В ряде экспериментов в качестве исходного материала использованы монокристаллы ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ . Экспериментальная процедура заключалась в нагружении КВД при комнатной температуре до заданной величины давления, последующем нагреве и изотермической выдержке образца при определенной температуре и фиксированном значении нагрузки в течение необходимого времени, быстром охлаждении КВД с начальной скоростью  $\sim 400$  К/с и разгрузке КВД при комнатной температуре со скоростью  $\sim 0.1$  ГПа/мин. Полученные образцы извлекались из КВД и исследовались затем при нормальных условиях. Рентгеновские исследования образцов проводились с использованием дифрактометра INEL CPS 120 на  $Cu K_{\alpha 1}$  излучении. Спектры КР регистрировались на спектрометре Brucker FT Raman RFS100 с использованием частоты 1064 нм Nd : YAG лазера в качестве источника возбуждения. ИК спектры образцов, представлявших собой таблетки из КВг



толщиной 0.1 мм, содержащие 3 вес.% исследуемого материала высокого давления, изучались на спектрофотометре Specord M80 (Karl Zeiss).

Полученные зависимости рентгеновских дифрактограмм, ИК и КР спектров от давления, температуры и времени обработки показали, что ИК спектроскопия является наиболее эффективным инструментом регистрации димерных молекул  $(C_{60})_2$  в продуктах полимеризации фуллерита  $C_{60}$ .

На Рис. 4.4 приведены фрагменты ИК спектров исходной ГЦК фазы  $C_{60}$  и образцов, полученных в результате ее обработки в течение 1000 секунд при 1.5, 4.0, 6.0 ГПа и комнатной температуре, в интервале частот  $400-900\text{ см}^{-1}$ , наиболее чувствительном к межшаровым колебаниям в димерной молекуле.



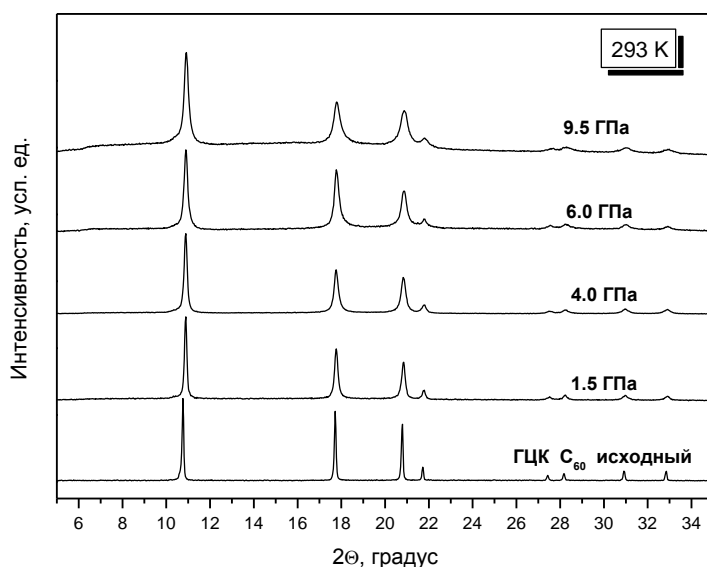
**Рис. 4.4.** ИК спектры исходного фуллерита  $C_{60}$  (а) и образцов, полученных в результате обработки фуллерита при температуре 293 К и давлениях 1.5 (b), 4.0 (c) и 6.0 (d) ГПа.

Как следует из рисунка, наблюдаемая в спектре исходного фуллерита (Рис. 4.4а) слабая широкая полоса при  $796\text{ см}^{-1}$  запрещенного по симметрии в молекуле  $C_{60}$  колебания уже при давлении обработки 1.5 ГПа (Рис. 4.4b) оформляется в линию, достигающую  $1/3$  интенсивностей соседних запрещенных мод. В спектре также появляется линия при  $612\text{ см}^{-1}$ . 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. Появление колебания при  $612\text{ см}^{-1}$ , не имеющего аналога в молекуле  $C_{60}$ , говорит об образовании новых ковалентных связей. Сравнение этих результатов с данными работы [254] показывает, что основные особенности полученных спектров можно объяснить образованием димера, яркими характеристическими линиями которого являются линии при  $796$  и  $478\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, индуцируемая давлением димеризация  $C_{60}$  имеет место даже при комнатной температуре. Из Рис. 4.4 следует также, что содержание димера в рассматриваемых образцах определяется давлением обработки.

Спектры КР не столь чувствительны к происходящим в системе изменениям, поскольку линия  $96\text{ см}^{-1}$ , 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  $293\text{ К}$  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  $259, 296, 515, 945, 971, 1462\text{ см}^{-1}$  и др.), однозначное заключение о наличии димера в образцах, полученных при комнатной температуре, на основании КР спектров трудно сделать даже для образца, обработанного при 6.0 ГПа и содержащего по данным ИК поглощения  $\sim 20\%$  мол.  $(C_{60})_2$ .

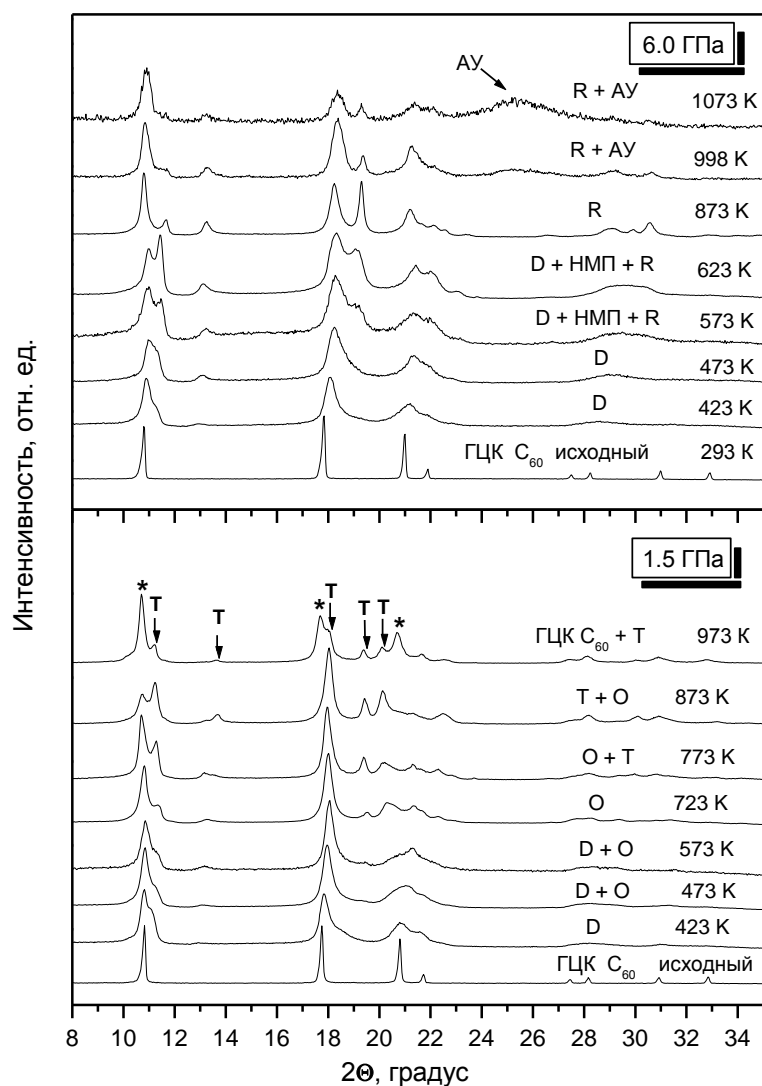
Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при различных давлениях

при комнатной температуре (Рис. 4.5), 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.



**Рис. 4.5. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм исходного фуллерита  $C_{60}$  и образцов, полученных в результате обработки фуллерита при комнатной температуре и различных давлениях.**

Температурные зависимости рентгеновских дифрактограмм образцов, полученных при 1.5 и 6.0 ГПа и временах изотермической выдержки 1000 секунд, приведенные на Рис. 4.6 наглядно показывают, что повышение температуры обработки сопровождается существенными изменениями структуры дифрактограмм.



**Рис. 4.6.** Фрагменты рентгеновских дифрактограмм исходного фуллерита C<sub>60</sub> и образцов, полученных в результате его обработки при давлениях 1.5 и 6.0 ГПа, различных температурах и времени изотермической экспозиции 1000 с. (D – димеризованное состояние, O, R – орторомбическая и ромбоэдрическая полимерные фазы C<sub>60</sub>, НМП – низкомолекулярные полимеры C<sub>60</sub>, АУ – атомные углеродные состояния на основе двумерноупорядоченного углерода.)

При температурах ниже 423 К дифрактограммы сохраняют в целом черты, присущие кубической структуре, за исключением появления ассиметричного уширения основных пиков. При температурах обработки выше 423 К наблюдается расщепление кубических пиков (111), (220) и появление диффузной линии в районе 12–13°, свидетельствующие о формировании в образцах более сложных полимерных состояний. При давлении 1.5 ГПа в области температур 423–723 К таким состоянием является орторомбическая (O) фа-

за  $C_{60}$ , представляющая собой упаковку цепных (1D) полимеров  $C_{60}$ , при давлении 6.0 ГПа – ромбоэдрическая (R) фаза  $C_{60}$ , являющаяся упаковкой двумерных (2D) полимеров  $C_{60}$  с псевдогексагональной геометрией слоя. При температурах выше 723 К О фаза превращается в тетрагональную (Т) фазу  $C_{60}$ , представляющую собой упаковку еще одного варианта двумерного полимера  $C_{60}$  с псевдотетрагональной геометрией слоя. При температуре 973 К наблюдается деполимеризация Т фазы с образованием мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$ , рефлексы которой отмечены звездочками на Рис. 4.6. Процесс термического разложения R полимерной фазы  $C_{60}$  при 6.0 ГПа и температурах выше 873 К, согласно рентгеновским данным сопровождается частичным разложением молекулярных кластеров  $C_{60}$  и образованием фрагментов графеновых слоев углерода, о чем свидетельствует появление широкой диффузной полосы в районе  $2\theta$ .

Аналогичная картина эволюции системы прослеживается и на основании температурных зависимостей ИК и КР спектров. В целом же полученные температурные зависимости показали, что при временах изотермической выдержки 1000 секунд образование димеризованных состояний  $C_{60}$  на основе ГЦК фазы  $C_{60}$  наблюдается во всей исследованной области давлений 1-15 ГПа в диапазоне температур от 293 до 550 К. При этом, наблюдавшиеся димеризованные состояния представляли собой не чистую димерную фазу  $(C_{60})_2$ , а некие последовательности твердых молекулярных растворов с различным содержанием мономерных, димерных и более сложных полимерных молекул.

Повышение температуры обработки сопровождается дальнейшим повышением степени полимеризации системы, приводящей в области умеренных температур к образованию орторомбической (при 1.5 ГПа) и соответственно ромбоэдрической (при 6.0 ГПа) полимерных фаз  $C_{60}$ .

С целью изучения возможности получения чистой димерной фазы  $(C_{60})_2$  на основе индуцируемой давлением димеризации мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$  в работе было проведено изучение кинетики димеризации для ряда изобарических сечений  $p$ – $T$  диаграммы.

Экспериментальная часть работы заключалась в синтезе димеризованных состояний системы при разных температурах и различных временах изотермической выдержки от 1 до 50000 секунд для ряда фиксированных значений давления в диапазоне 1.5–9.5 ГПа, выделении состояний высокого давления при нормальных условиях путем их закалки под давлением и их последующем анализе методами колебательной спектроскопии и рентгеновской дифракции.

На Рис. 4.7–4.9 в качестве иллюстрации приведены зависимости ИК спектров и рентгеновских дифрактограмм от времени обработки для серий образцов, полученных при 1.5 и 6.0 ГПа и температуре 423 К.

На Рис. 4.10 представлена соответствующая зависимость КР спектров для образцов, полученных при 1.5 ГПа – 423 К и различных временах изотермической выдержки.

Анализ полученных данных показывает, что температурно-временные зависимости ИК спектров являются наиболее качественной базой для прямого экспериментального определения основных кинетических характеристик (значений энергии активации и предэкспоненциального множителя) индуцируемой давлением димеризации  $C_{60}$ .

Наиболее полно в работе исследована кинетика димеризации  $C_{60}$  при 1.5 ГПа. Особый интерес к этой области давления связан с тем, что при данном давлении, наряду с определением кинетических характеристик, возможно изучение влияния структуры исходной мономерной фазы  $C_{60}$  на процессы твердофазной димеризации.

Согласно фрагменту  $p$ – $T$  диаграммы  $C_{60}$  (Рис. 4.11), построенному по данным экспериментальных работ [24, 26, 30, 34, 122, 123, 167, 169, 223, 258], можно предположить, что при 1.5 ГПа температура перехода между ПК и ГЦК фазами фуллерита составляет ~ 420 К.

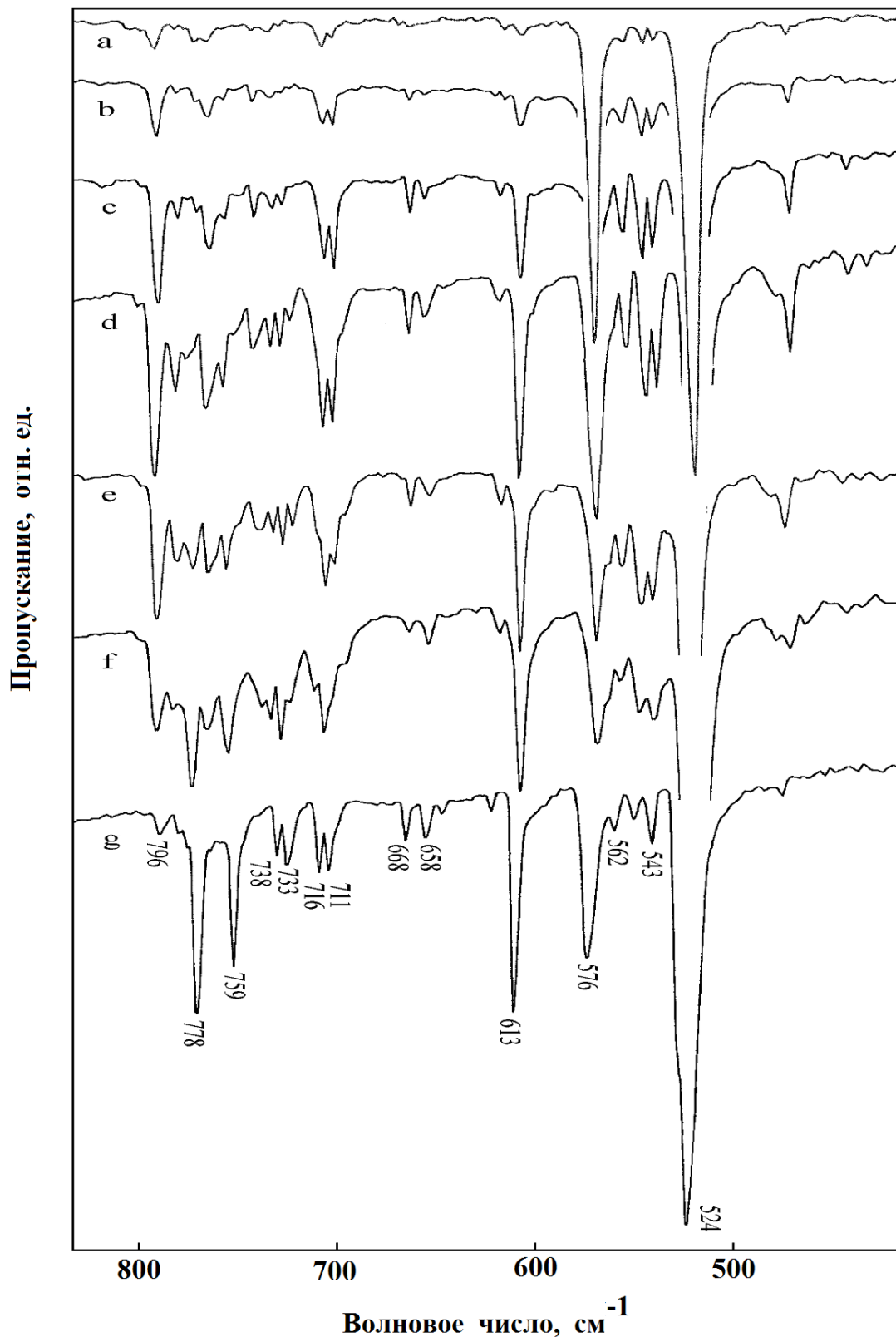


Рис. 4.7. ИК спектры образцов, полученных в результате обработки фуллерита C<sub>60</sub> при 1.5 ГПа, 423 К, временах изотермической выдержки: 1 (а), 10 (б), 100 (с), 1000 (д), 10000 (е), 50000 (ф) секунд, и образца орторомбической полимерной фазы C<sub>60</sub>(г) .

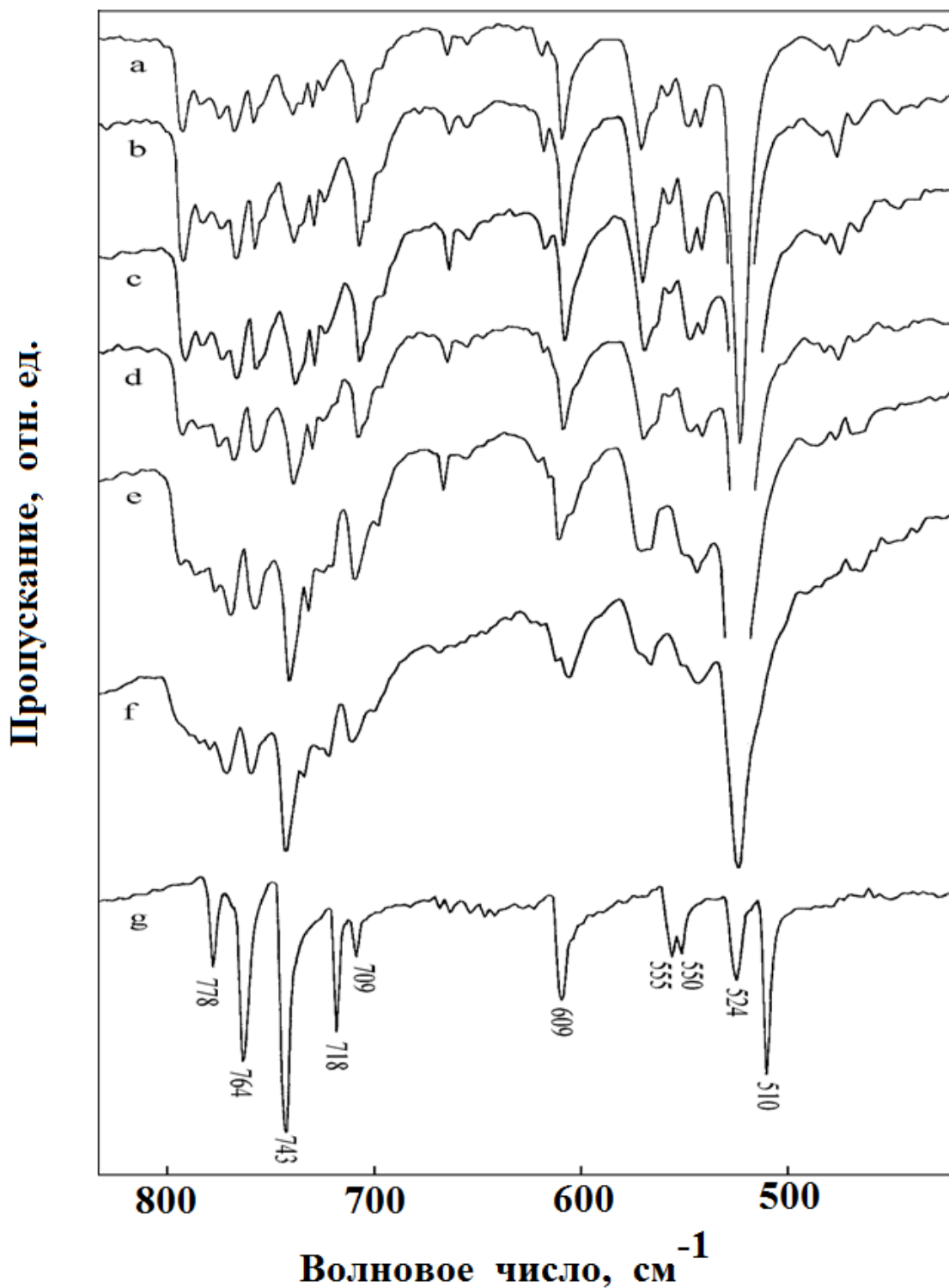
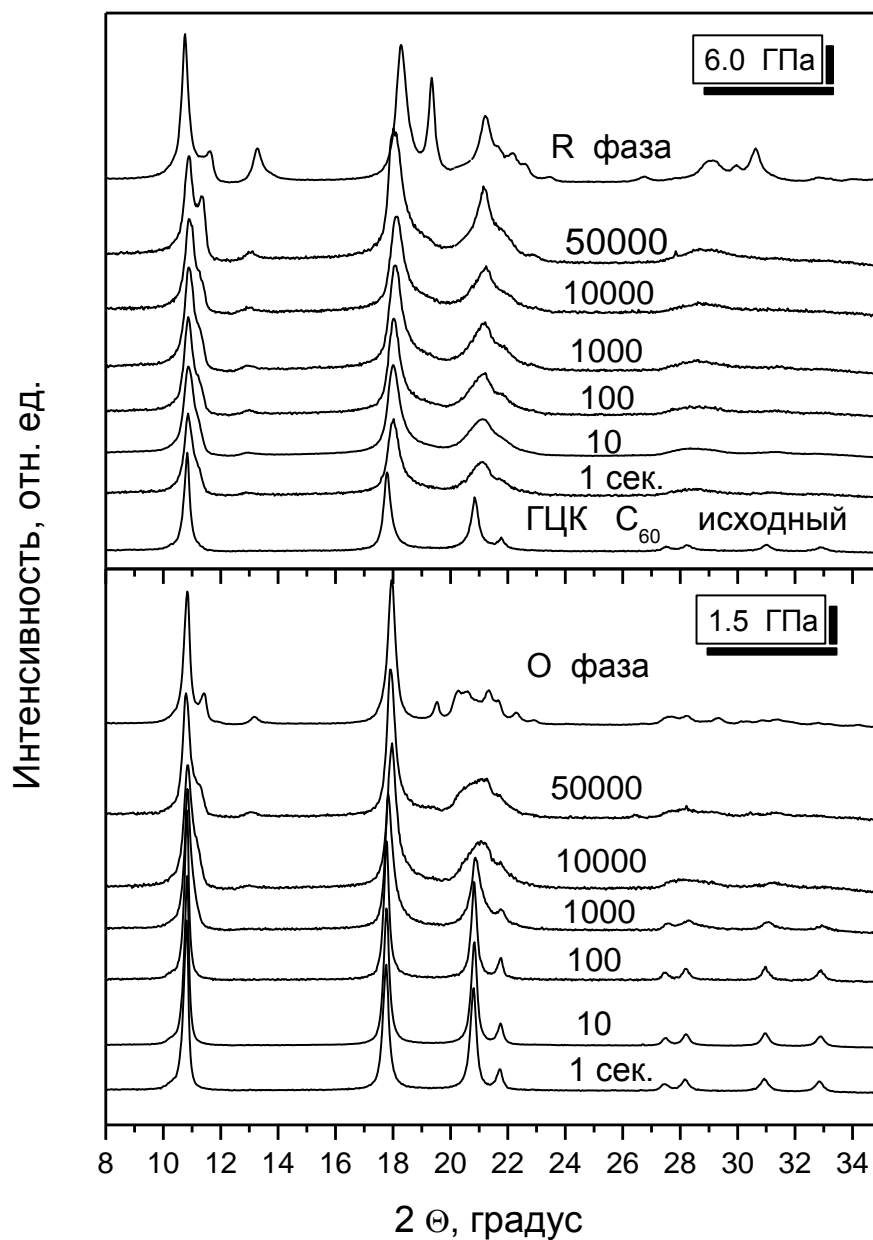


Рис. 4.8. ИК спектры образцов, полученных в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  при 6.0 ГПа, 423 К, временах изотермической выдержки: 1 (a), 10 (b), 100 (c), 1000 (d), 10000 (e), 50000 (f) секунд, и образца ромбоэдрической полимерной фазы  $C_{60}$  (g).





**Рис. 4.9.** Рентгеновские дифрактограммы исходного фуллерита  $C_{60}$  и образцов, полученных в результате его обработки при 1.5 и 6.0 ГПа, 423 К и различных временах изотермической выдержки от 1 до 50000 секунд. На рисунке также приведены рентгеновские дифрактограммы орторомбической и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$ .

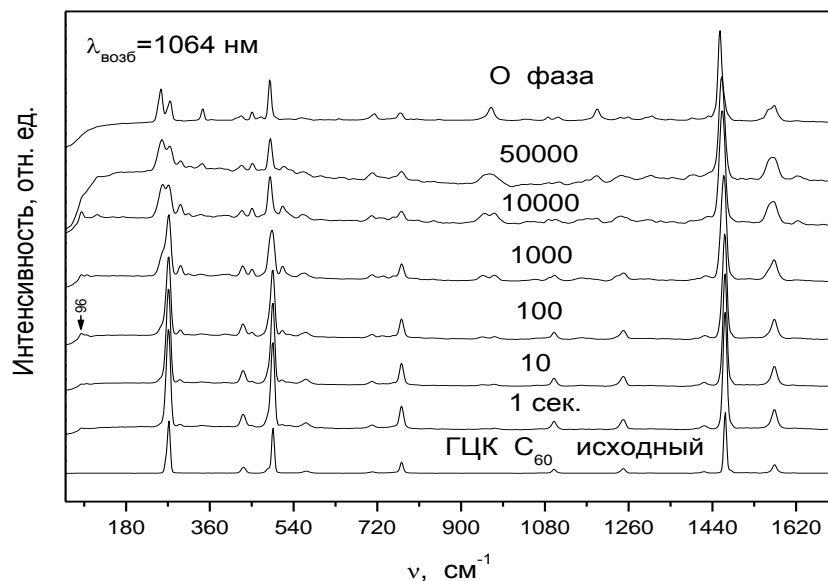


Рис. 4.10. КР спектры исходного фуллерита  $C_{60}$  и образцов, полученных в результате его обработки при 1.5 ГПа, 423 К и различных временах изотермической выдержки от 1 до 50000 секунд. Справочно на рисунке также приведен КР спектр орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$ .

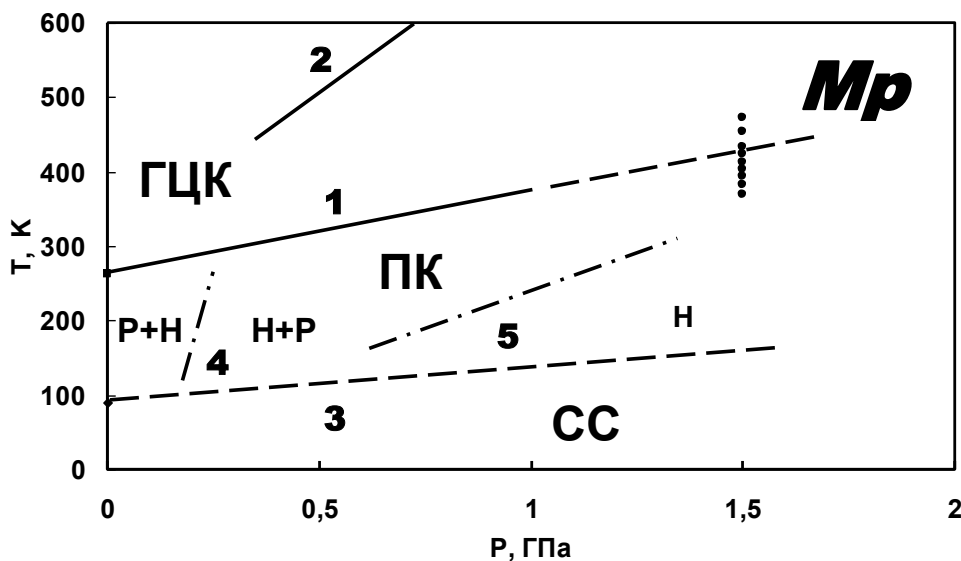


Рис. 4.11. Фрагмент фазовой диаграммы  $C_{60}$ . Линии фазового равновесия мономерной ГЦК с мономерной ПК фазой [26, 122] и полимеризованными (Мр) состояниями  $C_{60}$  [123] обозначены цифрами 1 и 2. Линия 3 соответствует линии фазового равновесия между ориентационно-упорядоченными (Р, Н) и стеклообразными состояниями [30, 167, 169]. Линия 4 отвечает значениям р,Т параметров, при которых отношение долей Р и Н ориентаций молекул  $C_{60}$  в системе равно 1 (Р/Н=1) [167, 223]. Линия 5 означает линию равновесия между областями существования смешанных Н и Р и только Н ориентаций [34, 167]. Черными кружками отмечены р,Т параметры синтеза димеризованных состояний  $C_{60}$ .

Следуя этой оценке, кинетические исследования проводились в температурном диапазоне 373–473 К, простирающемся на 50 К в области существования как ПК, так и ГЦК фаз  $C_{60}$ . То есть, синтез димеризованных состояний системы осуществлялся при температурах 373, 383, 393, 403, 413, 423, 433, 453, 473 К, отмеченных черными кружками на Рис. 4.11.

ИК спектры образцов, представленные на Рис. 4.7, наглядно демонстрируют изменения интенсивности полос поглощения молекул  $(C_{60})_2$  при 796, 478  $cm^{-1}$  и др. [253-255], что позволяет построить кинетические кривые, характеризующие реакцию димеризации. Временные зависимости оптической плотности аналитической полосы димерной молекулы, в качестве которой выбрана полоса при 796  $cm^{-1}$ , для различных температур образцов, полученных при 1.5 ГПа, показаны на Рис. 4.12.

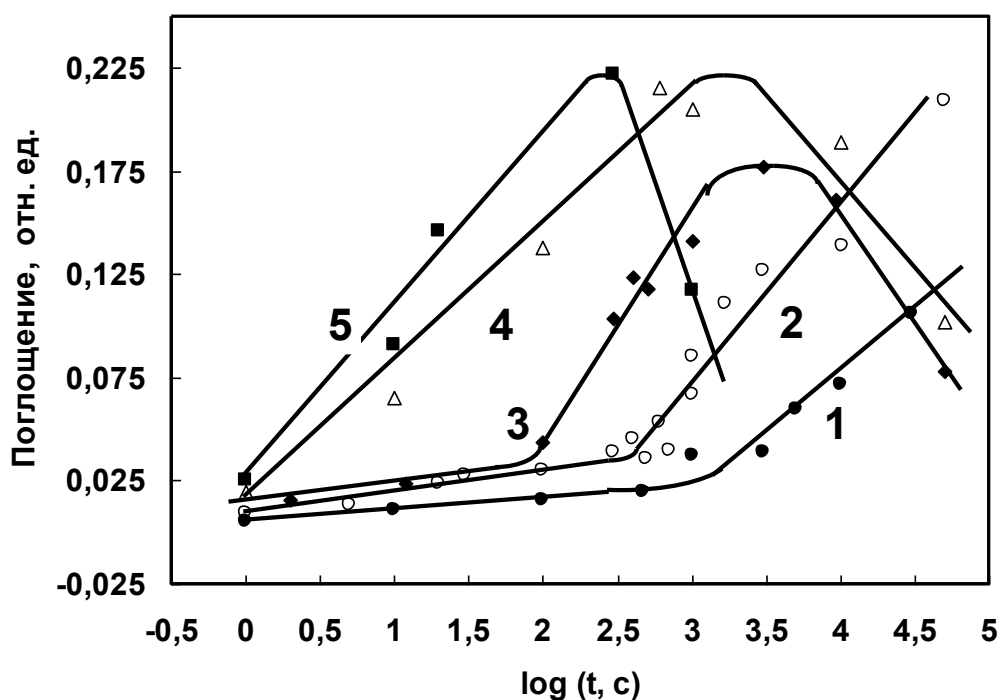


Рис. 4.12. Зависимости оптической плотности аналитической полосы молекулы  $(C_{60})_2$  от логарифма времени изотермической выдержки для образцов, полученных в результате обработки фуллерита при 1.5 ГПа и температурах: 373 (1), 393 (2), 413 (3), 423 (4) и 453 К (5).

Приведенные кинетические кривые указывают на различие механизмов димеризации  $C_{60}$  при температурах выше и ниже 423 К. Кривые в области температур ниже 423 К,

отвечающей, согласно данным Рис. 4.11, области существования ПК фазы  $C_{60}$ , характеризуются выраженным периодом индукции и имеют вид S-образных кривых, типичных для автокаталитических реакций. При температурах выше 423 К, соответствующих области существования ГЦК фазы фуллерита, период индукции отсутствует, и образование значительных количеств  $(C_{60})_2$  наблюдается уже в первые секунды изотермической выдержки. Следует также отметить наличие максимумов на кинетических кривых, которые свидетельствуют о том, что при указанных  $p$ ,  $T$  параметрах обработки фуллерита димер является не конечным, а промежуточным продуктом превращения на пути образования линейных полимеров  $C_{60}$ . На присутствие последних в образцах, полученных при длительных временах обработки, указывает появление в ИК спектрах (Рис. 4.7) полос поглощения при  $778$  и  $759\text{ см}^{-1}$ , характерных для орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  [222, 255].

Учитывая отмеченные особенности кинетических кривых, определение константы скорости проводилось на участках, исключаящих периоды индукции и области с детектируемым содержанием линейных полимеров  $C_{60}$ . По этой причине из анализа целиком исключены данные, полученные при температуре 473 К.

Содержание димерных молекул в образцах определяли на основании измерения оптической плотности аналитической полосы, которую затем нормировали на оптическую плотность данной полосы в таблетке, содержащей известное количество чистого димера  $(C_{60})_2$ . Образец последнего, полученный в результате механохимической реакции [259], был любезно предоставлен нам профессором К. Комацу. Указанная процедура позволила получить значения степеней превращения ( $\alpha$ ) для реакции



при различных температурах и временах изотермической выдержки. Дальнейшая обработка полученных данных проведена в предположении, что индуцируемая давлением димеризация является необратимой реакцией второго порядка. В этом случае интегральная форма кинетического уравнения имеет вид:

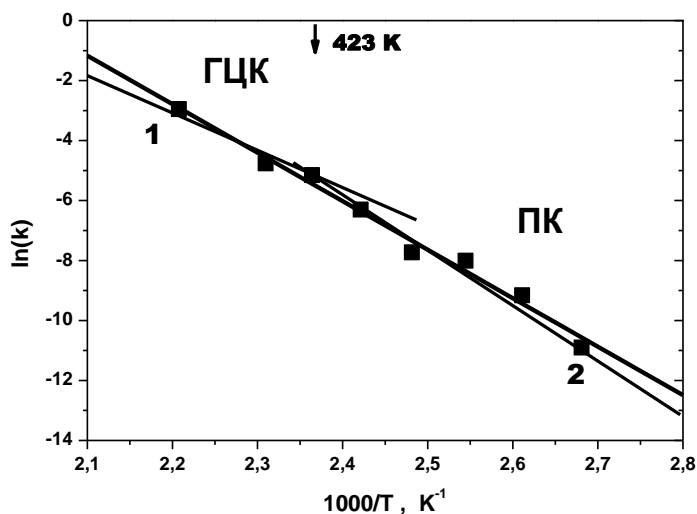
$$kt = \alpha / (1 - \alpha), \quad (2)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $t$  – время обработки. Рассчитанные значения константы скорости реакции димеризации  $C_{60}$  при 1.5 ГПа и различных температурах приведены в таблице 4.1.

**Таблица 4.1. Значения константы скорости реакции твердофазной димеризации  $C_{60}$  при 1.5 ГПа.**

Т, К	$k, c^{-1}$
373	$1.8 \cdot 10^{-5}$
383	$1.0 \cdot 10^{-4}$
393	$3.3 \cdot 10^{-4}$
403	$4.4 \cdot 10^{-4}$
413	$1.8 \cdot 10^{-3}$
423	$5.8 \cdot 10^{-3}$
433	$8.5 \cdot 10^{-3}$
453	$5.2 \cdot 10^{-2}$

Зависимость логарифма константы скорости, рассчитанной для различных температур по уравнению (2), от обратной температуры приведена на Рис. 4.13.



**Рис. 4.13. Зависимость логарифма константы скорости димеризации  $C_{60}$  при 1.5 ГПа от обратной температуры. Широкая сплошная линия соответствует варианту обработки экспериментальных данных во всем исследованном диапазоне температур, тонкие сплошные линии 1 и 2 отвечают вариантам обработки в рамках двух отдельных температурных диапазонов 373–413 и 423–453 К.**

Черные квадраты представляют экспериментальные данные, прямые линии – результат их обработки по методу наименьших квадратов. Используя уравнение Аррениуса

$$k = A \exp(-Ea/RT), \quad (3)$$

были определены значения предэкспоненциального множителя и энергия активации димеризации  $C_{60}$ , которые в варианте обработки экспериментальных данных на всем исследованном диапазоне температур (широкая сплошная линия на Рис. 4.13) составили:

$$A = (1.74 \pm 0.24) \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} \quad \text{и} \quad E_{a(\text{dim})} = 134 \pm 6 \text{ кДж/моль.}$$

Хотя экспериментальные данные, представленные на Рис. 4.13, не несут явных свидетельств изменения механизма превращения при переходе из ПК в ГЦК фазу, они были также обработаны отдельно, в рамках двух температурных диапазонов 373–420 и 420–453 К (тонкие сплошные линии на Рис. 4.13). Полученные таким образом оценки величин энергий димеризации  $C_{60}$  в ПК и ГЦК фазах фуллерита составили соответственно  $137 \pm 16$  и  $121 \pm 22$  кДж/моль. Узость температурных интервалов и малое число экспериментальных точек определяют невысокую точность этих оценок, хотя можно отметить, что разность значений  $E_a$  (ПК) и  $E_a$  (ГЦК), учитывая величины ошибок измерений, неплохо согласуется со значением энтальпии фазового перехода между ПК и ГЦК фазами, составляющей при атмосферном давлении  $\sim 9$  кДж/моль [154].

Сравнение полученного в работе результата с литературными данными свидетельствует о том, что величина энергии активации реакции (1) намного превышает значение 38.6 кДж/моль, определенное Солдатовым и др. [260] в качестве  $E_a$  индуцируемой давлением полимеризации  $C_{60}$ . Хотя наше значение  $E_{a(\text{dim})}$  остается существенно меньше его теоретической оценки 400.4 кДж/моль, полученной Озаки с соавторами [261], оно уже неплохо согласуется с ранее выполненными экспериментальными и некоторыми теоретическими определениями энергии активации реакции диссоциации димерной молекулы [262–264].

Качественные различия кинетических кривых реакции димеризации в ПК и ГЦК фазах свидетельствуют о том, что молекулярная ориентация и подвижность молекул  $C_{60}$  в решетке фуллерита влияют на индуцируемую давлением полимеризацию так же, как и на фотополимеризацию  $C_{60}$ . Однако, если в случае фотополимеризации переход из ГЦК в ПК

фазу сопровождается подавлением полимеризации [265], то при индуцируемых давлением превращениях димеризации в ПК фазе протекает как автокаталитическая реакция. Причиной этого может быть различное содержание двух, так называемых Р и Н, ориентационных состояний [122, 123] в ПК фазе фуллерита в условиях индуцируемой давлением полимеризации и фотополимеризации при 1 атм. Поскольку основным топохимическим условием реакции (2 + 2) циклоприсоединения является близость и параллельность расположения двойных углеродных связей соседних молекул  $C_{60}$ , то, очевидно, что Р ориентация, при которой двойная связь одной молекулы располагается напротив центра пентагонального цикла другой, представляет наиболее неблагоприятную для полимеризации ориентацию. Повышенное содержание Р ориентаций в ПК фазе при атмосферном давлении ~ 60% вблизи верхней температурной границы существования фазы и 84% вблизи ее нижней границы при 90 К [123] и является, вероятно, причиной появления «температурного порога фотополимеризации» [252, 265]. Повышение давления приводит к увеличению содержания Н ориентаций в ПК фазе, и при давлениях ~ 1.5 ГПа ее содержание становится близким к 100% [34, 167, 258, 266] (Рис. 4.11). И хотя Н ориентация также не является оптимальной для протекания реакции, возникновение, в результате случайных термоактивируемых актов, взаимных ориентаций молекул, благоприятных для димеризации, в том случае становится значительно более вероятным. Появление же димерных молекул приводит к локальному разупорядочению ПК фазы и «катализирует» дальнейшее течение реакции. Начиная с некоторого момента, процесс становится подобным процессу димеризации в ГЦК фазе.

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что димеризация ГЦК фазы  $C_{60}$  при высоких давлениях, по крайней мере при температурах выше 293 К, не приводит к образованию чистой димерной фазы, обладающей собственной областью стабильности на р–Т диаграмме, поскольку димер  $(C_{60})_2$  оказывается не конечным, а промежуточным продуктом превращения. Следует отметить, что в данной работе нам не

удалось получить димеризованные состояния (DC) с содержанием димера выше 90% моль. посредством индуцируемой давлением димеризации мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$ . Тем не менее, в работах [267, 268] были рассмотрены теоретические модели чистых димерных фаз и димеризованных состояний, реально получаемых в результате твердофазной димеризации  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах, на которых мы остановимся в следующем разделе.

## **4.2. Структура димеризованных состояний $C_{60}$**

### **4.2.1. Структурные модели кристаллических упаковок димерных молекул $(C_{60})_2$**

Важным аспектом работ, связанных с изучением молекулярных кристаллов на основе мономерных и полимерных молекул  $C_{60}$ , является теоретическое предсказание кристаллической структуры, физических и химических свойств этих новых типов углеродных материалов. Корректное предсказание структуры и свойств новых материалов позволяет более четко представить природу внутренних взаимодействий в таких сложных системах, как системы на основе  $C_{60}$ .

Первая попытка предсказания кристаллической структуры конденсированной фазы, на основе данных о строении молекулы  $C_{60}$ , естественно, была связана с предсказанием структуры мономерной фазы  $C_{60}$  при 0 К с использованием Леннард-Джонсовского потенциала атом-атомных взаимодействий [138]. Она привела к орторомбической структуре, которая не получила экспериментального подтверждения. Как отмечалось ранее, низкотемпературная фаза  $C_{60}$  является простой кубической фазой с симметрией  $Pa\bar{3}$ , в которой молекулы  $C_{60}$  находятся в двух ориентационных состояниях, одно из которых (P) энергетически более стабильно, чем второе (H) [123]. В последующих работах было установлено, что только атом-атомные взаимодействия Леннард-Джонсовского типа не позволяют корректно описать характер ориентационного упорядочения в чистом  $C_{60}$  и были предложены модели потенциалов взаимодействия, дополненные членами, учитывающими электростатические взаимодействия систем точечных зарядов, размещенных тем или иным образом на молекуле  $C_{60}$  [139, 269, 270]. В частности, в модели предложенной Лу с соав-



торами [139], отрицательные электростатические заряды  $-2q$  размещались в середине 30 двойных  $C=C$  связей, а положительные заряды  $+q$  – в центрах 60 одинарных  $C-C$  связей. Используя данную модель потенциала, Дзябченко с соавторами [271, 272] провели глобальный поиск энергетических минимумов в системе  $C_{60}$  для ряда пространственных групп наиболее характерных для органических кристаллов.

В результате было показано, что структура кристаллической фазы, отвечающая глобальному минимуму энергии при 0 К, в данном случае совпадает по пространственной группе симметрии, параметрам решетки и ориентации молекул с экспериментально наблюдаемым низкотемпературным Р состоянием. Данная модель потенциала позволила правильно описать зависимость структуры фуллерита  $C_{60}$  от давления и предсказала величину давления (0.6 ГПа) точки Р – Н перехода, которая оказалась близка к экспериментально наблюдаемой аномалии в поведении модуля сжатия [273]. Более того, при давлениях ( $\sim 4.0$  ГПа) в системе был предсказан еще один фазовый переход из  $Pa\bar{3}$  – Н состояния в гипотетическую орторомбическую фазу с симметрией  $Cmca$ , обладающую наивысшей плотностью [143]. Интересно отметить, что эта структура не имеет энергетического минимума в отсутствии давления. Однако экспериментально данная структура мономерной фазы пока не обнаружена, хотя не исключено, что она существует под давлением в области низких температур, при которых димеризация системы не происходит.

Учитывая успешность предсказания кристаллической структуры мономерной фазы  $C_{60}$  с помощью программ расчета энергий молекулярных упаковок (PMC – Packing of Molecules in Crystals) [274, 275] и сравнения кристаллических структур (CRYCOM) [276], развитых А.В. Дзябченко, эти программы были использованы для определения энергетически наиболее стабильных кристаллических упаковок димерных молекул  $(C_{60})_2$  [267].

Учитывая то, что процессы индуцируемой давлением димеризации происходят в рамках мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$ , полагалось, что упорядоченные димерные структуры образуются в результате парных взаимодействий молекул  $C_{60}$  вдоль диагоналей кубиче-

ских граней ГЦК решетки. Из множества возможных вариантов кристаллических упаковок димерных молекул для энергетического анализа был отобран ряд упаковок (Рис. 4.14), которые достаточно полно отражают разнообразие ближайшего молекулярного окружения, возможного в димерных структурах.

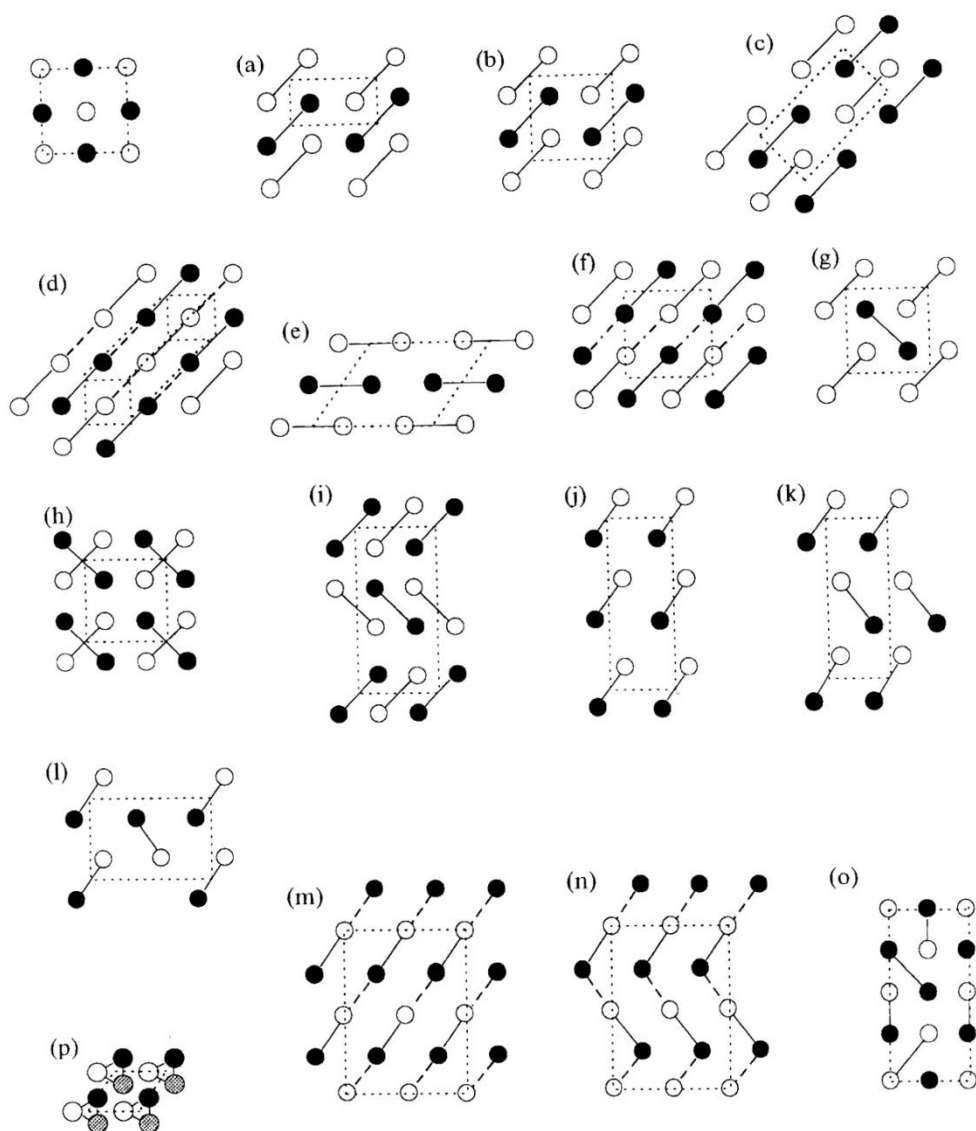
Энергии кристаллических упаковок  $(C_{60})_2$  рассчитывались с использованием эмпирического межмолекулярного потенциала и минимизировались относительно параметров решетки в условиях фиксированной формы молекулы. Было принято, что молекулярная структура  $(C_{60})_2$  имеет симметрию  $D_{2h}$  и состоит из двух неискаженных  $C_{60}$  сеток с  $I_h$  симметрией. Длины двойных и одинарных углеродных связей в кластерах  $C_{60}$  полагались равными 1.39 и 1.45 Å, межмолекулярное расстояние – 9.091 Å, согласно данным, полученным для кристаллосольвата димера  $(C_{60})_2$  [253]. Таким образом, в принятой модели молекулы димера игнорировались искажения структуры в области четырехчленного углеродного цикла, связующего молекулы  $C_{60}$ .

Потенциал межмолекулярного взаимодействия для молекул  $(C_{60})_2$  полагался идентичным потенциалу, использовавшемуся при изучении структуры молекулярных упаковок мономерных молекул  $C_{60}$  [139]. То есть, ван-дер-ваальсовское взаимодействие углеродных атомов  $C \cdots C$  описывалось с помощью потенциала типа Леннарда-Джонса:

$$V(r) = \varepsilon [2 (\rho/r)^6 - (\rho/r)^{12}]$$

При этом полагалось, что величина минимальной энергии  $\varepsilon = -0.0722$  ккал/моль для равновесного расстояния  $\rho = 3.7$  Å. Кулоновское взаимодействие моделировалось эффективными зарядами – 0.5 и + 0.25 заряда электрона, размещавшихся в центрах двойных и одинарных углерод-углеродных связей.

РМС программа служит для расчета оптимальных упаковок молекул посредством минимизации энергии решетки относительно 6 постоянных решетки и 6N молекулярных параметров N независимых молекул, составляющих кристаллическую структуру. Из 6 молекулярных параметров 3 определяют координаты центра тяжести молекулы, выраженные



**Рис. 4.14.** Схематические рисунки гипотетических упаковок димерных молекул  $(C_{60})_2$ . Пустые и черные кружки соответствуют положениям молекул с координатами  $u$  равными 0 и  $1/2$ .

в долях параметров ячейки, 3 другие являются углами Эйлера  $\phi$ ,  $\theta$ ,  $\psi$ , описывающими положение молекул относительно осей кристалла. Детали работы программы PMS описаны в работе [267]. На финальной стадии поиска глобального минимума энергии полученные результаты анализировались с помощью программы CRYCOM, которая позволяла идентифицировать эквивалентные минимумы и определить пространственную группу симметрии выделенных структур.

В таблице 4.2. представлены структурные и энергетические характеристики при нулевом давлении 11 наиболее стабильных гипотетических кристаллических димерных фаз, образование которых предположительно возможно в процессах упорядоченной димеризации гексагональной плотно упакованной (ГПУ) (I) и гранецентрированной кубической (ГЦК) (II-XI) мономерных фаз  $C_{60}$ .

**Таблица 4.2. Структурные и энергетические характеристики гипотетических кристаллических упаковок димерных молекул ( $C_{60}$ )<sub>2</sub> [267].**

Упаковки	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$Pbca$	$P2_1/a$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P3_1$	$P\bar{1}$	$P3_1$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$Cmca$
$E_{tot}$ (ккал/моль)	-79.25	-78.49	-77.96	-77.78	-77.47	-77.22	-77.13	-77.10	-77.00	-76.93	-76.52
$E_{coil}$ (ккал/моль)	-3.95	-6.21	-1.50	-2.60	-2.30	-3.95	-3.54	-3.82	-1.65	-4.74	0.54
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	1.832	1.817	1.836	1.829	1.832	1.816	1.817	1.817	1.832	1.810	1.838
Параметры решетки (Å, град.)											
$a$	9.92	13.97	17.04	9.93	9.73	9.84	9.93	9.85	13.56	13.86	13.62
$b$	9.69	13.71	9.67	9.73	13.55	9.84	9.88	9.85	13.65	13.86	13.87
$c$	15.76	27.52	19.04	19.78	19.84	47.13	19.77	47.03	14.12	13.78	27.58
$\alpha$	92.6	90.0	90.0	59.4	90.0	90.0	58.6	90.0	89.0	90.0	90.0
$\beta$	87.2	90.0	123.8	57.5	92.62	90.0	57.5	90.0	90.0	93.2	90.0
$\gamma$	120.3	90.0	90.0	59.1	90.0	120.0	58.6	120.0	90.0	90.0	90.0

Согласно полученным данным различия энергий кристаллических упаковок димерных молекул, относящихся к различным пространственным группам симметрии, ограничены несколькими ккал/моль. При этом наиболее стабильной оказывается димерная фаза, восходящая к мономерной ГПУ фазе  $C_{60}$ . Несмотря на то, что димерная фаза представляется фазой высокого давления  $C_{60}$ , даже среди фаз II-XI (Таблица 4.2), производных от одной и той же мономерной ГЦК фазы фуллерита, не наблюдается строгого соответствия между значениями плотности и энергии решетки. Так, плотность наиболее стабильной в этом классе упаковок структуры II ( $Pbca$ ,  $E_{tot} = -78,49$  ккал/моль) оказывается ниже плотности наименее стабильной димерной фазы XI ( $Cmca$ ,  $E_{tot} = -76,52$  ккал/моль). Под давле-

нием относительная стабильность структур II–XI существенно изменяется. Согласно проведенной в работе [267] оценке изменений значений энтальпии ( $H=E+pV$ ) в области давлений до 3.0 ГПа, димерная фаза II с симметрией  $Pbca$ , характеризующаяся минимальным значением энергии решетки при нулевом давлении уже при давлении 0.5 ГПа теряет это преимущество. При давлении 2.0 ГПа наиболее стабильной становится плотнейшая при нулевом давлении димерная фаза XI с симметрией  $Cmca$ .

Сопоставление плотности и энергий кулоновского взаимодействия ( $E_{\text{coul}}$ ) различных структур показывает, что высокие значения  $E_{\text{coul}}$ , как правило, характерны для структур с пониженной плотностью. Этот факт позволяет предположить, что электростатические силы ориентируют молекулы  $(C_{60})_2$  способом, который не позволяет им заполнить пространство наиболее плотным образом.

#### **4.2.2. Структурные модели разупорядоченных упаковок димерных молекул $(C_{60})_2$**

Несмотря на то, что теоретический анализ позволяет выделить несколько достаточно устойчивых кристаллических упаковок димерных молекул  $(C_{60})_2$ , получить эти фазы до сих пор не удалось.

Согласно нашим экспериментальным данным димеризованные состояния, полученные в результате индицируемых давлением и температурой превращений ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ , представляют собой упаковку димерных молекул разупорядоченную по положению и ориентации димеров, но близкую в среднем к ГЦК решетке исходной мономерной фазы фуллерита.

Анализ рентгеновских дифрактограмм димеризованных состояний  $C_{60}$ , полученных в результате индуцируемых давлением и температурой превращений мономерной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  (Рис. 4.5–4.6), показывает, что они подобны дифрактограммам исходной мономерной ГЦК фазы. Различие их связано с уширением дифракционных пиков мономерной ГЦК фазы и некотором смещении их положения в сторону больших углов. Эти результаты можно проинтерпретировать как образование разупорядоченной ГЦК фазы

$C_{60}$ , в которой каждая молекула  $C_{60}$  смещена из точной позиции в исходной ГЦК решетке в направлении одной из 12 ближайших соседних молекул  $C_{60}$  за счет образования с ней димерной молекулы  $(C_{60})_2$ . Эти смещения происходят вдоль эквивалентных [110] направлений исходной ГЦК решетки. Величина смещения может быть оценена как  $S = (d_1 - d_2)/2$ , где  $d_1$  – расстояние между ближайшими соседними молекулами в мономерной ГЦК фазе, а  $d_2$  – расстояние между молекулами в димере  $(C_{60})_2$ . При  $d_1 = 10.02$  и  $d_2 = 9.091$  Å получаем, что величина смещения  $S$  составляет  $\sim 0.46$  Å.

При атмосферном давлении димеризованное состояние термодинамически менее стабильно, чем мономерное. Под давлением димер становится более стабильным, чем мономерное состояние, в силу меньшего объема. Однако, ввиду того, что димеризация соседних молекул  $C_{60}$  исходной ГЦК фазы фуллерита под давлением может происходить в любом из 12 эквивалентных направлений, димеризованные состояния системы, образующиеся в условиях гидростатического или квазигидростатического сжатия, представляют собой упаковки молекул координационно и ориентационно разупорядоченные, т.е. в системе возникает разупорядочение как по положению центров кластеров  $C_{60}$ , так и ориентации димеров  $(C_{60})_2$ . Но поскольку смещения положений центров кластеров  $C_{60}$  носят случайный характер и относительно невелики ( $\sim 0.46$  Å) по сравнению с диаметром самого фуллерена (7.1 Å), то в среднем образующиеся молекулярные упаковки становятся подобны разупорядоченной ГЦК решетке исходной мономерной фазы фуллерита, о чем и свидетельствуют данные рентгеновской дифракции.

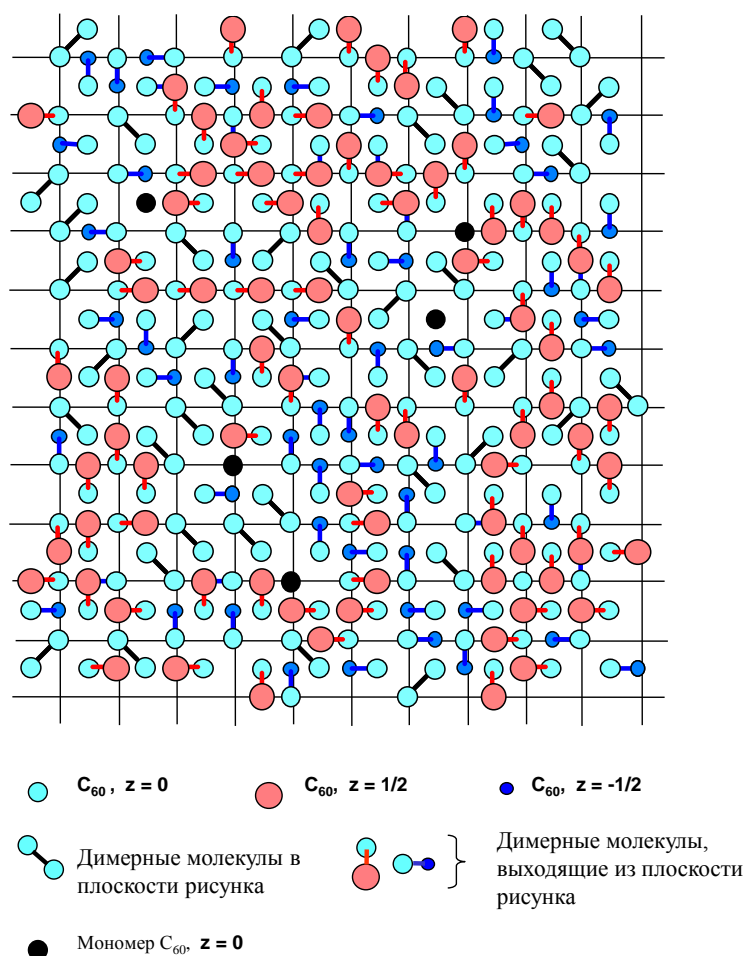
Кроме того, в ходе наших исследований кинетики димеризации  $C_{60}$  под давлением было установлено, что димеризованные состояния практически никогда не являются чистыми димерными фазами. Молекулярно-фракционный анализ продуктов димеризации ГЦК фазы  $C_{60}$  показал, что фактически они представляют собой некие последовательности полимолекулярных смесей мономерных, димерных, тримерных и других низкомолекулярных полимеров  $C_{60}$  различного состава. Со структурной точки зрения их можно пред-

ставить как твердые растворы: в начале – димера в мономере, затем – мономера в димере, далее – тримера и более высоких полимеров в димере. Можно также предположить, что в такого рода системе возможно образование небольших кластеров из структурно упорядоченных димерных молекул. Образованию таких упорядоченных кластеров могут способствовать некие благоприятные для упорядоченной димеризации локальные распределения напряжений в образце в условиях квазигидростатического сжатия системы.

Однозначное определение структурной организации димеризованных состояний  $C_{60}$  на сегодняшний день представляет собой сложную задачу. В работе [268] нами была предпринята попытка построения структурной модели разупорядоченной димерной решетки на основании сравнительного анализа распределения интенсивностей пиков рентгеновской дифракции и диффузного рассеяния образцов, полученных в результате димеризации монокристаллов ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  при давлении 1.5–6.0 ГПа в области температур 423–558 К, и некоторых моделей разупорядоченных димеризованных состояний.

Модели димеризованных состояний строились на основе анализа процесса димеризации модельного ГЦК кристалла  $C_{60}$ . Полагалось, что димеризация  $C_{60}$  происходит случайным образом с одним из ближайших соседей, расположенном на [110] направлениях ГЦК решетки, при этом образующиеся димерные молекулы исключались из последующих актов полимеризации. Межмолекулярное расстояние в димерной молекуле  $(C_{60})_2$  полагалось равным 9.10 Å. Параметр «а», образующейся ГЦК решетки разупорядоченной димерной фазы, принимался равным 13.85 Å, усредненному значению параметра «а» для изучавшихся димеризованных состояний. Соотношение объемов, приходящихся на молекулу  $C_{60}$ , в исходной мономерной ГЦК фазе фуллерита и димеризованном состоянии в таком случае составляло  $711 \text{ \AA}^3$  к  $664 \text{ \AA}^3$ , т.е. изменение объема системы в результате димеризации было ~ 6.6%. Интересно отметить, что использованная процедура получения модельного кристалла димеризованного состояния  $C_{60}$  не позволяет получить кристалл со

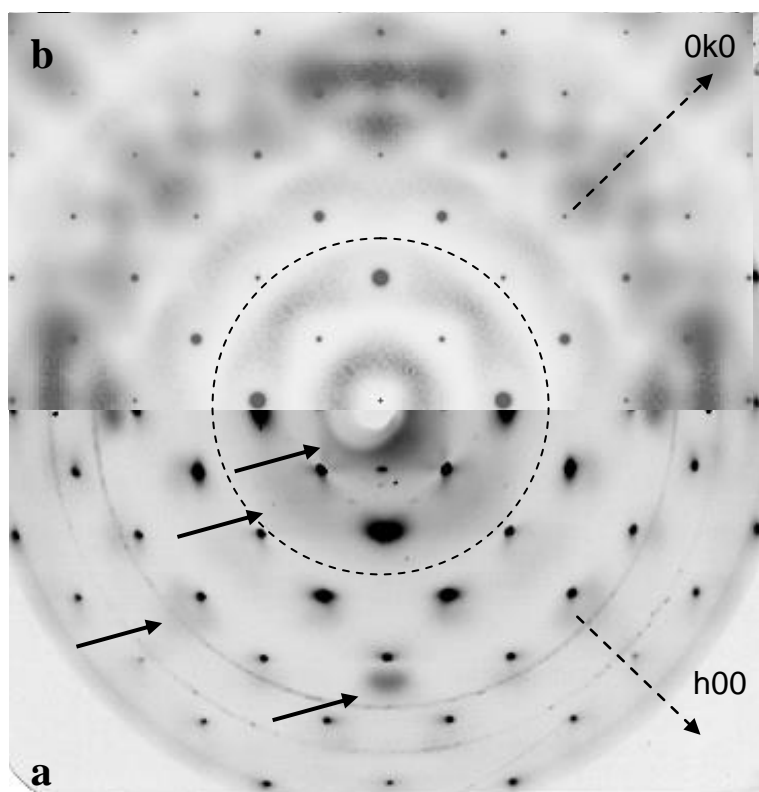
100% содержанием димера, так как в нем всегда сохраняется некоторое количество (~ 3.5%) мономерных молекул  $C_{60}$ , не участвующих в димеризации, поскольку все молекулы  $C_{60}$ , составлявшие их ближайшее окружение, оказывались в димерном состоянии. На Рис. 4.15 представлена картина распределения димерных молекул для одного из состояний модельного кристалла димеризованного состояния.



**Рис. 4.15.** Распределение димерных молекул  $(C_{60})_2$  и не прореагировавших мономерных молекул  $C_{60}$  в (001) плоскости модельного кристалла димеризованного состояния.

На Рис. 4.16 показаны расчетная дифрактограмма этого модельного кристалла и экспериментальная дифрактограмма образца димеризованного состояния, полученного в результате обработки монокристалла мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$  при 1.8 ГПа и 450 К.





**Рис. 4.16.** Экспериментальная ( $\text{CuK}_\alpha$ ) рентгеновская дифрактограмма (а) кристалла димеризованного состояния, образующегося при 1.8 ГПа и 450 К, и расчетная дифрактограмма (б) модельного кристалла разупорядоченного димеризованного состояния, полученные для ориентации кристалла, при которой направление падающего рентгеновского луча совпадает с  $[001]$  направлением кубического кристалла. Стрелками показаны некоторые пятна диффузного рассеяния.

Согласно Рис. 4.16, приведенные дифракционные картины представляют распределение дифракционных пиков, соответствующих гранецентрированной кубической решетке, и пятен диффузного рассеяния, связанных с различными типами разупорядочения димерных молекул, среди которых выделяются координационное, ориентационное (по направлениям осей димерных молекул) и вращательное, относящееся к различным возможным ориентациям димерных молекул относительно оси 2-ого порядка, проходящей через центры обоих кластеров  $\text{C}_{60}$ . Сравнения экспериментальной и расчетной дифракционной картин показывает их соответствие на качественном уровне. Хотя на количественном уровне видно их некоторое различие, связанное, судя по всему, с индивидуальными особенностями конкретного образца димеризованного состояния, определяемыми условиями его синтеза, и несовершенством предложенной модели, построенной на базе только

димерных и мономерных молекул  $C_{60}$ . Введение в рассматриваемую модель некоторой доли тримеров  $C_{60}$  позволяет несколько повысить качество соответствия экспериментальной и расчетной рентгеновских диаграмм. Хотя очевидно, что полное совпадение рентгеновских диаграмм требует точного знания молекулярного фракционного состава продукта полимеризации  $C_{60}$ .

### *Заключение*

- На основании сравнительного анализа расчетных колебательных спектров молекул  $(C_{60})_2$  и колебательных спектров состояний высокого давления фуллерита  $C_{60}$  впервые показана возможность индуцируемой давлением твердофазной димеризации молекул фуллерена в условиях ГЦК и ПК фаз фуллерита  $C_{60}$ .
- В результате изучения колебательных спектров димеризованных состояний  $C_{60}$  определены характеристические линии димерной молекулы  $(C_{60})_2$  в ИК ( $796$  и  $478$   $cm^{-1}$ ) и КР ( $96$  и  $1462$   $cm^{-1}$ ) спектрах, пригодные для использования в качестве аналитических линий димера  $(C_{60})_2$ . При этом наиболее удобной для количественного анализа содержания димерных молекул  $(C_{60})_2$  в образцах является линия ИК спектра при  $796$   $cm^{-1}$ .
- Исследованы зависимости содержания димера  $(C_{60})_2$  в продуктах обработки фуллерита от давления и температуры при фиксированных временах изотермической выдержки  $1000$  сек, которые свидетельствуют о том, что димеризация  $C_{60}$  в условиях квазигидростатического сжатия имеет место уже при комнатной температуре по всей области давлений выше  $\sim 1.0$  ГПа. При этом, по крайней мере при температурах выше  $400$  К, димеризация не приводит к формированию чистой димерной фазы, поскольку димеризованное состояние оказывается промежуточным продуктом превращения на пути образования различных высокомолекулярных состояний. Повышение времени изотермической выдержки с определенного момента 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 полимерных фаз  $C_{60}$ .

- Методами колебательной спектроскопии исследована кинетика димеризации фуллерена  $C_{60}$  при давлении 1.5 ГПа в интервале температур 373–473 К. Кинетические кривые образования димера  $(C_{60})_2$  получены с использованием его аналитической полосы при  $796\text{ см}^{-1}$  в инфракрасных спектрах. В предположении о том, что индуцируемая давлением димеризация  $C_{60}$  является необратимой реакцией второго порядка, определены константы скорости реакции при различных температурах, а также значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, которые составили  $134\pm 6$  кДж/моль и  $(1.74 \pm 0.24) \cdot 10^{14}\text{ с}^{-1}$ . Обсуждены особенности реакций твердофазной димеризации молекул  $C_{60}$  в простой кубической и гранецентрированной кубической фазах фуллерита.
- В рамках анализа структурных моделей гипотетической чистой димерной фазы  $C_{60}$  с помощью программы расчета молекулярных состояний, развитой А.В. Дзябченко, проведена оценка значений полных энергий ( $E_{\text{tot}}$ ) различных типов кристаллических упаковок димерных молекул  $(C_{60})_2$  и исследована их относительная стабильность в зависимости от давления.
- На основании сравнительного анализа распределения интенсивностей пиков рентгеновской дифракции и диффузного рассеяния образцов димеризованных состояний  $C_{60}$ , полученных в результате обработки монокристаллов ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  при давлении 1.5–6.0 ГПа в области температур 423–558 К, и моделей разупорядоченных димеризованных состояний предложена структурная модель реально наблюдаемых состояний высокого давления на основе димерных молекул  $(C_{60})_2$ , которые представляют собой координационно и ориентационно разупорядоченные упаковки димеров  $(C_{60})_2$  с примесью различных количеств мономерных и тримерных молекул  $C_{60}$ .

## ГЛАВА 5. Кристаллические полимерные фазы C<sub>60</sub>: получение, идентификация, определение структуры

### 5.1. Орторомбическая полимерная фаза C<sub>60</sub>

#### 5.1.1. Получение однофазных поликристаллических образцов орторомбической полимерной фазы C<sub>60</sub>. Структурные модели орторомбической фазы

Как уже отмечалось, впервые возможность образования орторомбической полимерной фазы C<sub>60</sub> в результате обработки ГЦК фазы фуллерита C<sub>60</sub> при высоких давлениях и температурах была отмечена в работе Нунеса-Регуэиро с соавторами [32]. В результате анализа рентгеновской дифрактограммы состояния высокого давления, полученного при 8 ГПа и 573 К (Рис. 1.21е), авторы идентифицировали его как орторомбическую (О) полимерную фазу C<sub>60</sub>, представляющую собой упаковку линейных полимеров C<sub>60</sub> с симметрией типа *Immm*.

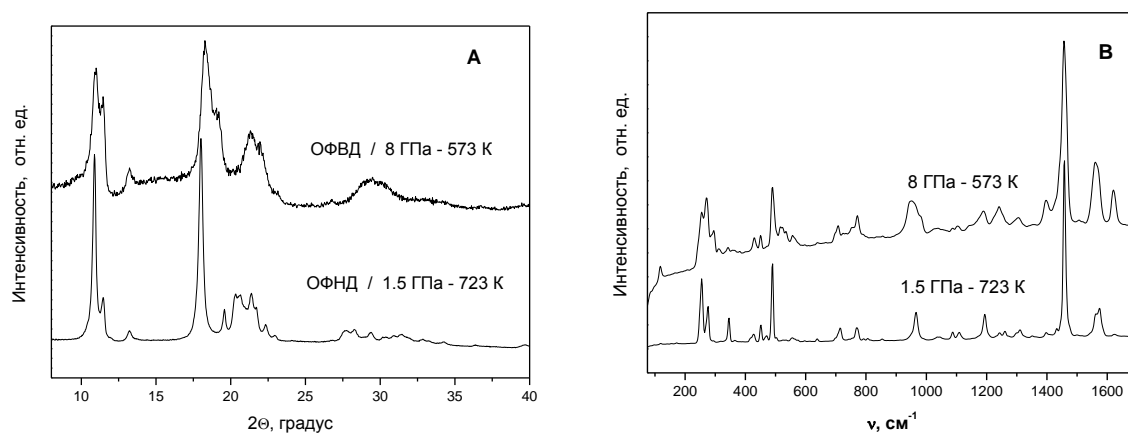
Позднее те же авторы пришли к заключению, что О фаза C<sub>60</sub> образуется во всем диапазоне давлений 4–8 ГПа при температурах ~ 473–573 К [277]. Однако в ходе наших исследований [222, 278, 279] было установлено, что образцы, полученные при 1.5 ГПа и 723 К, также содержат О фазу с параметрами ячейки (Таблица 5.1), отличными от предложенных в [32]. Обнаружение в системе двух О фаз, условно обозначенных как орторомбические фазы высокого (ОФВД) и низкого (ОФНД) давлений, потребовало более детального изучения этих двух состояний.

**Таблица 5.1. Параметры ячеек орторомбических фаз, полученных в работе [32] и настоящем исследовании.**

Фаза	<i>a</i> (нм)	<i>b</i> (нм)	<i>c</i> (нм)	<i>V</i> (нм <sup>3</sup> )	Ссылка
О (ОФВД)	0.926	0.988	1.422	0.650	[32]
О' (ОФНД)	0.9098	0.983	1.472	0.658	Наст. работа [279]
О <sup>a</sup>	0.929	0.981	1.408	0.641	Наст. работа [279]

<sup>a</sup> Данные образца, полученного нами при 8 ГПа – 573 К, отвечающих, согласно [32], области существования орторомбической полимерной фазы C<sub>60</sub>.

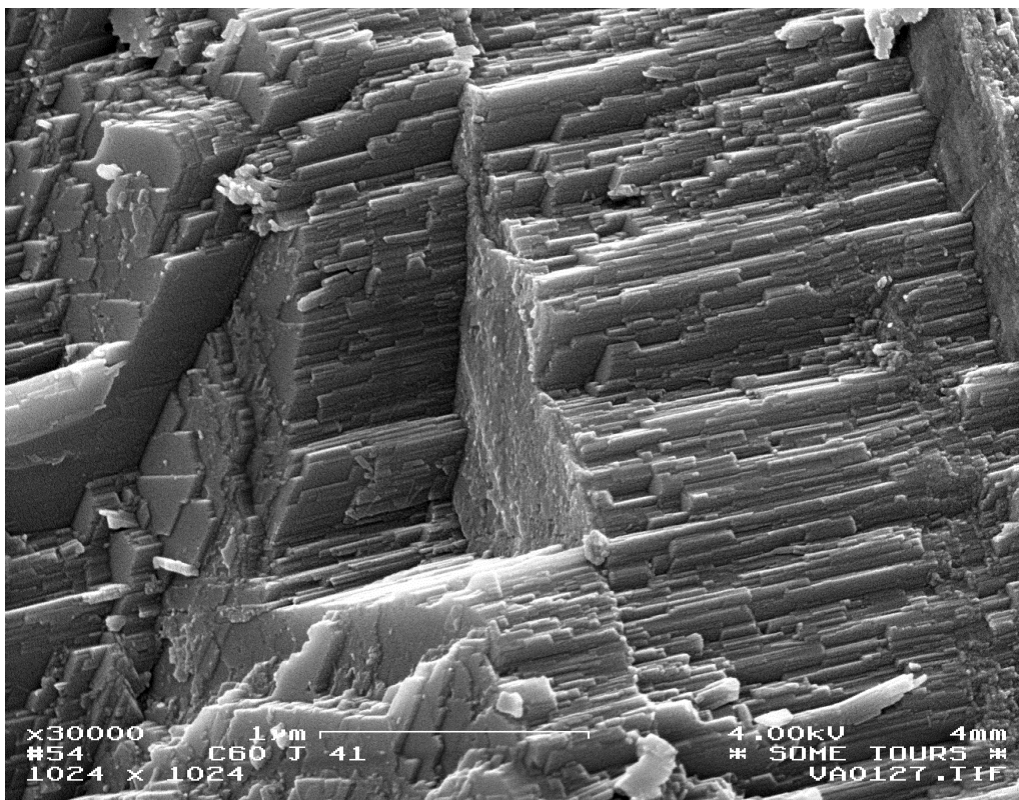
На Рис. 5.1 представлены рентгеновские дифрактограммы и КР спектры образцов, полученных при 8 ГПа и температуре 573 К (ОФВД) и 1.5 ГПа и температуре 723 К (ОФНД).



**Рис. 5.1.** Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (А) и КР спектры (В) образцов, полученных при 8 ГПа-573 К и 1.5 ГПа-723 К и рассматриваемых в качестве образцов орторомбической фазы высокого и низкого давления [279].

Представленные дифрактограммы, КР спектры и данные Таблицы 5.1 наглядно свидетельствуют о качественном различии структурных и колебательных характеристик образцов орторомбических фаз высокого и низкого давления. Согласно Рис. 1.21 и 5.1, дифрактограмма ОФНД содержит большее число пиков, причем сами пики значительно уже. Индексирование дифрактограммы ОФНД по одиннадцати хорошо разрешенным пикам с помощью программы DICVOL-91 [280] дало орторомбическую объемно-центрированную (*Immm*) ячейку с параметрами:  $a = 0.9098(6)$ ,  $b = 0.983(1)$ ,  $c = 1.472(2)$  нм, содержащую две молекулы  $C_{60}$ . Расчетная дифрактограмма, построенная с помощью программы LAZY ROUTINE на основе геометрии полимерной цепи  $C_{60}$ , предложенной в работе [281], обнаружила удовлетворительное согласие с экспериментальной кривой, свидетельствующее о правильности определения метрики решетки.

Электронно-микроскопические изображения сколов полученных образцов О фазы (Рис. 5.2) наглядно подтверждают тот факт, что именно линейные углеродные волокна являются структурообразующим элементом данной полимерной фазы  $C_{60}$ .

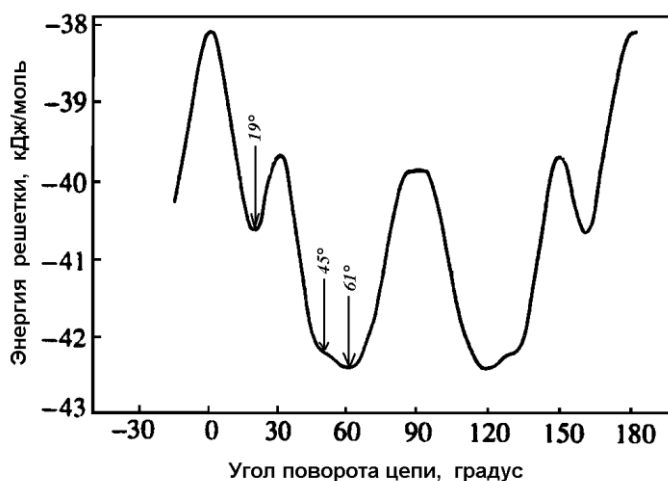


**Рис. 5.2.** Электронно-микроскопическое изображение скола образца орторомбической (ОФНД) полимерной фазы  $C_{60}$ .

Однако уточнение структурной модели О фазы оказалось довольно сложной задачей из-за явления ориентационной политипии, обусловленного возможностью существования нескольких вариантов кристаллических упаковок из одних и тех же полимеров  $C_{60}$ , отличающихся характером их взаимной ориентации. В случае упаковок линейных полимеров  $C_{60}$  это различие связывается с возможным различием углов поворота полимерных цепей вокруг своей оси и, соответственно, относительно кристаллографических осей.

Наша первая попытка экспериментального определения ориентаций полимерных цепей, обусловленных поворотом цепи вокруг своей оси и приводящих в случае отличия угла поворота от  $0$  до  $90^\circ$  к изменению пространственной группы  $Immm$  на  $Pmnn$ , принятая в работе [278], не дала определенного результата. Последнее связано со сравнительно малой чувствительностью дифракционной картины к повороту цепей и качеством первых образцов, не позволившим получить рентгеновскую дифрактограмму с большим числом 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 RMS [142, 144]. 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. Задачей расчета было определение угла поворота, отвечающего оптимальной упаковке цепей. В результате было установлено, что энергетически наиболее выгодной является упаковка с углом поворота  $61^\circ$ , то есть с симметрией  $Pmnn$  (Рис. 5.3).

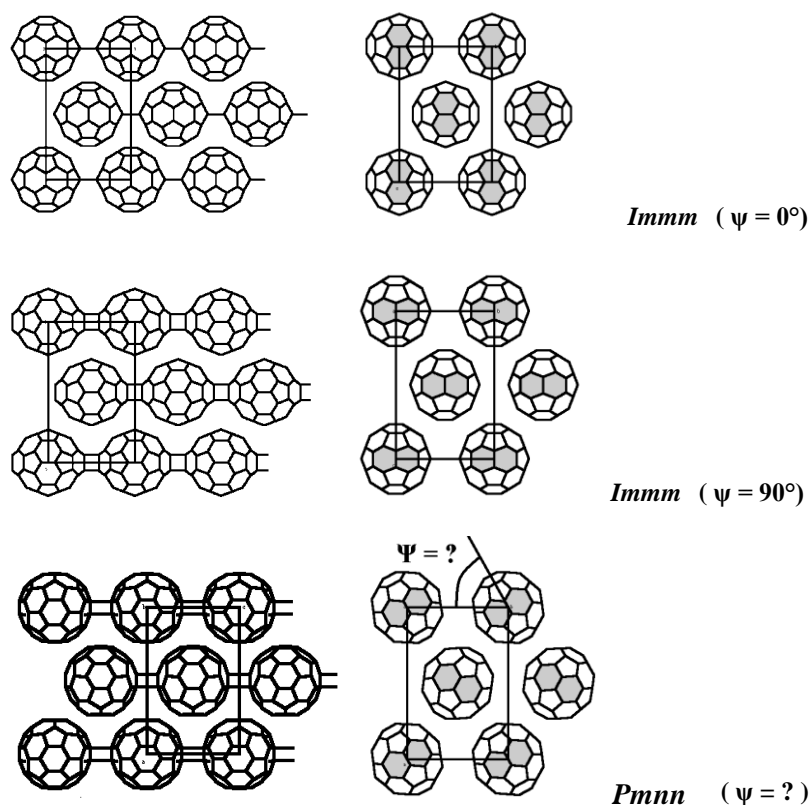


**Рис. 5.3.** Зависимость энергии кристаллической решетки орторомбической фазы  $C_{60}$  от угла поворота полимерной цепи вокруг своей оси [279].

Интересно отметить, что согласно выполненным расчетам [282] отсутствие электростатического члена в потенциале межмолекулярного взаимодействия радикально сказывается на форме энергетического профиля. Вместо четко выраженных минимумов в

районах  $\sim 60$  и  $120^\circ$  и максимума при  $90^\circ$  в таком случае возникает широкая долина с небольшими чередующимися минимумами и максимумами энергии во всем интервале углов от  $60$  до  $120^\circ$ , что предполагает вращательное разупорядочение цепей.

Схематически различие кристаллических упаковок цепных полимеров  $C_{60}$  с  $Immm$  и  $Pmnn$  типами симметрии показано на Рис. 5.4.



**Рис. 5.4.** Структурные модели орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  с  $Immm$  ( $\psi=0^\circ$ ),  $Immm$  ( $\psi=90^\circ$ ) и  $Pmnn$  типами симметрии

Из Рис. 5.4 следует, что в вариантах фаз с  $Immm$  типом симметрии все цепи, образующие элементарную ячейку, имеют одну и ту же пространственную ориентацию. В случае  $Pmnn$  типа симметрии элементарная ячейка содержит две различные ориентации полимерных цепей, связанные операцией зеркального отражения. То есть, можно сказать, что кристаллические полимерные фазы с  $Immm$  типом симметрии представляют собой одноориентационные упаковки линейных полимеров  $C_{60}$ , а с  $Pmnn$  типом симметрии – двуориентационные. Согласно энергетическим расчетам [282], при близких параметрах ре-



шеток, получаемых для двух типов одноориентационных ( $Immm$  – углы поворота  $0$  и  $90^\circ$ ) и двухориентационной ( $Pmnn$  – угол поворота  $61^\circ$ ) моделей структуры, выигрыш по энергии в последнем случае составляет соответственно  $18$  и  $10.5$  кДж/моль. Таким образом, хотя качество экспериментальных дифрактограмм ОФНД, снятых на порошке [279], не позволило сделать однозначного выбора ориентационной модели структуры орторомбической фазы, модельный расчет говорит о предпочтительности  $Pmnn$  варианта упаковки.

Как уже отмечалось, данные, представленные на Рис. 1.21, 5.1, показывают, что дифрактограмма ОФНД заметно отличается от дифрактограммы ОФВД, которая, согласно [32], также индицируется в орторомбической ( $Immm$ ,  $\psi=0^\circ$ ,  $Z = 2$ ) ячейке с параметрами:  $a = 0.926$ ,  $b = 0.988$ ,  $c = 1.422$  нм. Однако идентификация полимеризованных состояний системы, полученных при  $8$  ГПа и  $573$  К и  $4.8$  ГПа и  $523$  К [32, 277], в качестве индивидуальной О фазы вызывает сомнения.

Прежде всего, как отмечено в работе [278], вследствие большой ширины и малого числа четко выделяющихся дифракционных пиков, дифрактограмма ОФВД (Рис. 1.21) может быть проиндицирована с одинаковыми качественными показателями как в орторомбической, так и ромбоэдрической ячейках. Трудность идентификации полимеризованных состояний, подобных ОФВД, в качестве О фазы фактически отмечена и в работе [31], в которой их пытались описать как ромбоэдрическую (R) полимерную фазу, хотя в окончательном варианте представили как fcc( $pC_{60}$ ) фазу, гранецентрированную кубическую фазу  $C_{60}$  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 величин расстояния между соседними молекулами  $C_{60}$  в линейном полимере, составляющих согласно различным вариантам расчета  $0.9127$  [186],  $9.11$  [185] или  $0.906$  нм [283].

Характер расщепления Hg(1) моды, наличие в КР спектре ОФВД (Рис.5.1) линий при 523, 535, 1402, 1449, 1620 см<sup>-1</sup> и ряд других особенностей спектра, присущих двумернополимеризованным состояниям, также свидетельствует о том, что линейные полимеры C<sub>60</sub> не являются единственными структурообразующими элементами ОФВД. То есть, в своей совокупности приведенные данные свидетельствуют о том, что ОФВД, по сути, не соответствует предложенной структурной модели – упаковке цепных полимеров C<sub>60</sub>.

Неоднозначность интерпретации дифрактограмм полимеризованных состояний C<sub>60</sub>, получаемых под давлением при относительно низких температурах ~ 323–573 К, можно объяснить, если предположить, что эти полимеризованные состояния еще не являются сформировавшимися кристаллическими полимерными фазами (ПФ) с четко определенным типом кристаллической решетки, которые проявляются при температурах синтеза выше 573 К, а представляют собой некоторые промежуточные полимеризованные состояния на основе C<sub>60</sub> различного полимолекулярного фракционного состава с малой степенью трехмерного упорядочения. Вследствие этого рентгеновские дифрактограммы образцов состояний высокого давления, квалифицируемых как ОФВД, характеризуются широкими слабоструктурированными диффузными линиями.

Представление полимеризованных состояний, образующихся при давлениях до 8 ГПа и температурах 373–573 К, в качестве О фазы послужило основанием для предположения о возможности механизма образования слоистых тетрагональной (Т) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз C<sub>60</sub> за счет прямого циклоприсоединения соседних линейных полимеров C<sub>60</sub>, формирующих О фазу [277]. Однако, если для Т фазы такой механизм образования нельзя исключить в принципе, хотя он и требует для О фазы энергетически не выгодной *Immm* упаковки, поскольку в противном случае (*Pmnn* 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 невозможным, так как при этом даже *Immm* упаковка O фазы не отвечает условиям, необходимым для возникновения межцепных связей.

Это позволяет допустить 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 полимерных фаз и характеризующихся благоприятным, с точки зрения образования двумерных структурообразующих элементов этих фаз, взаиморасположением двойных связей соседних молекул. В настоящее время нет прямых экспериментальных доказательств существования таких гипотетических молекулярных предшественников полимерных фаз  $C_{60}$ , но модельные расчеты молекулярных упаковок  $C_{60}$  при высоких давлениях, выполненные А.В. Дзябченко и др. [143, 284], показывают возможность их существования.

Сравнительный анализ объемов мономерных состояний фуллерита, находящихся в условиях сжатия, и различных полимерных фаз косвенным образом свидетельствует о возможности существования данного механизма образования полимерных фаз  $C_{60}$  (Рис. 5.5). Размеры серых прямоугольников на Рис. 5.5 характеризуют области давлений синтеза и диапазон значений объемов соответствующих полимеризованных состояний системы, полученных при различных температурах синтеза. Из Рис. 5.5 видна корреляция между величинами объемов молекулярных состояний системы, сжатых при 298 К, и объемов кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , образующихся при нагревании сжатых мономерных 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 полимерных фаз, 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, суть орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$ , то представляется естественным, что основной полимерной фазой, образующейся при 1.5 ГПа и 723 К должна быть орторомбическая фаза. Следуя данной схеме, сжатое молекулярное состояние, формирующееся при 8 ГПа и 298 К, должно быть молекулярным предшественником ромбоэдрической, а не орторомбической фазы.

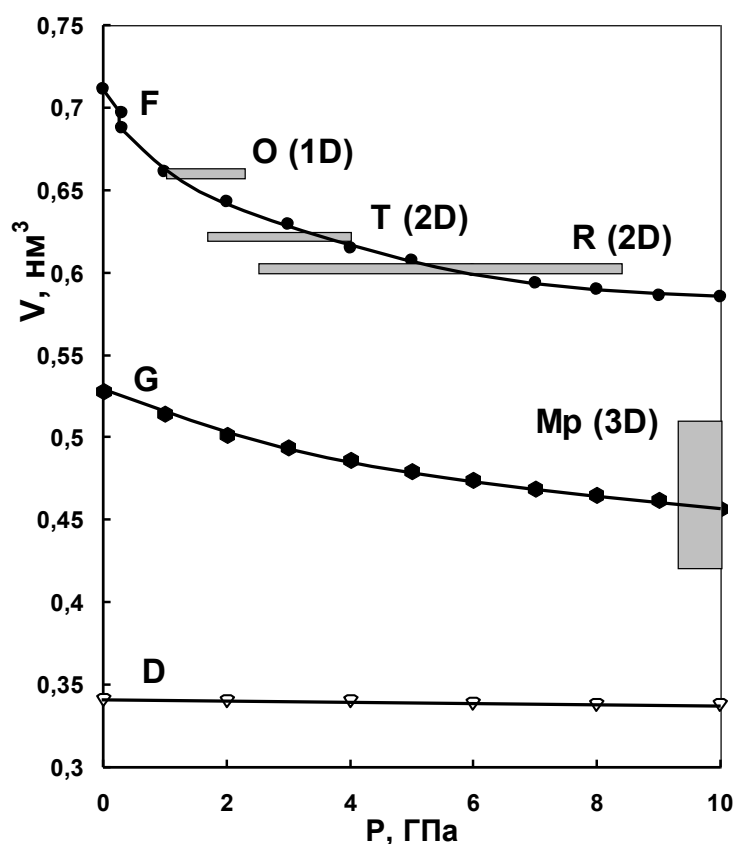


Рис. 5.5. Изотермы сжатия фуллерита  $C_{60}$  (F) [177], графита (G) [175] и алмаза (D) [285] при комнатной температуре и объемы, в расчете на молекулу  $C_{60}$  при нормальных условиях, кристаллических орторомбической (O), тетрагональной (T), ромбоэдрической (R) фаз и аморфных трехмернополимеризованных состояний  $C_{60}$ , образующихся при различных давлениях в интервале температур 573–1073 К.

Предпочтительность предложенной нами структурной модели O фазы с симметрией  $Pmnn$  была подтверждена позднее в работе Море с соавторами [286], в которой в результате изучения рентгеновских лауэграмм образцов O фазы было установлено, что на

лауэграммах качественных образцов О фазы нарушается условие наблюдения рефлексов объемно-центрированной решетки ( $Immm$ ), согласно которому сумма индексов должна быть четной, т.е.  $h+k+l=2n$ . Однако, поскольку на лауэграммах присутствуют также рефлексы с нечетными суммами индексов, авторы [286] пришли к заключению, что решетка О фазы является примитивной ( $Pmnn$ ). При этом точное значение угла поворота ( $\Psi$ ) полимерных цепей относительно друг друга в работе также установить не удалось.

С целью прямого экспериментального определения значения угла поворота ( $\Psi$ ) линейных полимеров друг относительно друга в О фазе были предприняты дополнительные рентгеновские исследования с использованием монокристаллических и более качественных поликристаллических образцов О фазы.

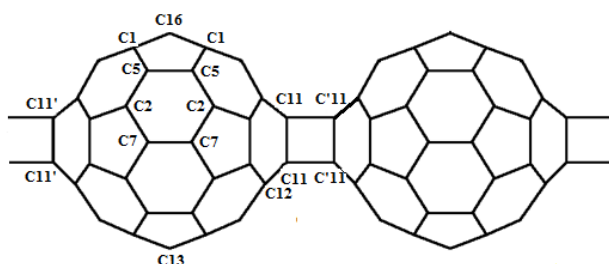
### **5.1.2. Получение монокристаллических образцов и уточнение структуры орторомбической полимерной фазы $C_{60}$**

Следует отметить, что первые попытки получения монокристаллических образцов полимерных фаз  $C_{60}$  были предприняты группой Сундквиста [286]. Эти попытки были связаны с идеей осуществления полимеризации в условиях гидростатического сжатия мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$ , которая бы бралась не в форме традиционно использовавшихся порошков фуллерита, а в виде крупных монокристаллов  $C_{60}$ . Однако исследование продуктов полимеризации монокристаллов ГЦК фазы  $C_{60}$  показало, что полимерные фазы  $C_{60}$ , образующиеся в условиях гидростатического сжатия, представляют собой не монокристаллические образцы, а некий компакт из нескольких ориентационных доменов или, так называемых, вариантов [286, 287]. Образование вариантов является следствием процессов полимеризации высокосимметричной (в данном случае ГЦК) фазы, в результате которых формируются полимерные фазы более низкой симметрии. Проведенные исследования показали, что полное определение структуры полимерных фаз  $C_{60}$  на основе таких образцов практически невозможно.

В данной работе, в целях обеспечения преимущественного роста одного ориентационного домена, направление полимеризации которого могло бы быть близким или совпадающим с осью нагружения камеры высокого давления, мы попытались осуществить полимеризацию монокристаллов ГЦК фазы  $C_{60}$  в условиях анизотропного сжатия в аппаратах высокого давления с выраженным одноосным сжатием при использовании в качестве сред, передающих давление, твердых (гексагональный BN) или жидких, но затвердевавших в процессе обработки (петролейный эфир, полисилоксановая жидкость), веществ. В итоге данный методический прием оказался успешным и это позволило получить несколько монокристаллов О фазы  $C_{60}$ , удовлетворяющих требованиям структурного анализа. Полученные монокристаллические образцы имели достаточно высокое качество, о чем свидетельствует тот факт, что рентгеновская дифрактограмма кристалла, отобранного для структурного анализа с использованием монокристалльного Noius Kappa CCD дифрактометра содержала свыше 6000 рефлексов [288]. В результате структурного анализа монокристаллического образца О фазы получено значение угла поворота цепных полимеров  $C_{60}$  относительно друг друга, которое составило  $78^\circ$ . Оценка величины этого угла на основании порошковых дифрактограмм, полученных с использованием синхротронного излучения и дифрактометра INEL CPS 120, проведенная в рамках ритвельдовской программы уточнения структурных параметров на базе порошковых дифрактограмм, привела соответственно к значениям  $72.5$  и  $73^\circ$ . Полученные экспериментальные значения угла поворота полимерных цепей  $C_{60}$  вокруг своей оси в О фазе находятся в качественном согласии со значением угла поворота  $61^\circ$ , рассчитанным А.В. Дзябченко и др. [279, 282], и подтверждают предсказанную теоретически энергетическую предпочтительность  $Pmmm$  типа упаковки линейных полимеров  $C_{60}$  по сравнению с вариантами упаковок, отвечающих  $Immm$  типу симметрии.

Исследование монокристаллических образцов позволило также уточнить геометрические параметры цепного полимера  $C_{60}$ . Впервые экспериментальное определение

структурных параметров цепных полимеров (Рис. 5.6), образующихся в результате реакций (2+2) циклоприсоединения  $C_{60}$ , было проведено в ходе рентгеновского изучения объемноцентрированной орторомбической фазы фуллерида  $RbC_{60}$  [281].



**Рис. 5.6. Фрагмент структуры линейного полимера  $C_{60}$ .**

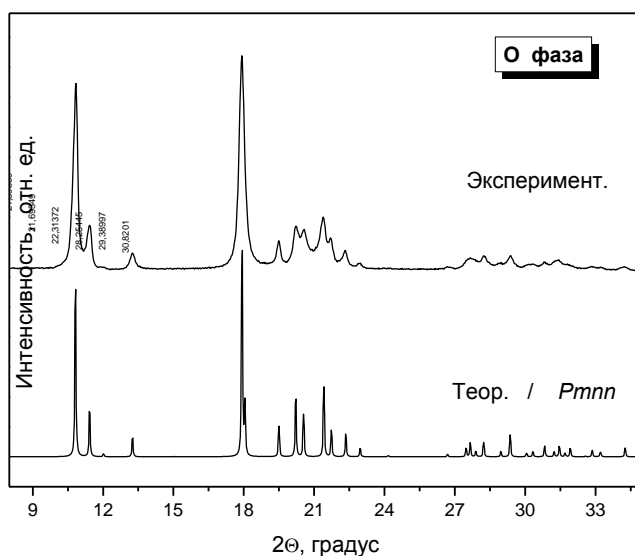
Характерной особенностью предложенной авторами [281] структурной модели цепного полимера, обращавшей на себя внимание, являлось необычно высокое значение длины одинарной внутримолекулярной связи, входящей в связывающее циклобутановое кольцо,  $D(C11-C11)_{intra}=1.90 \text{ \AA}$  (Рис. 5.7), что вызывало определенные сомнения в правильности определения структуры. При этом значение длины межмолекулярной связи  $D(C11-C'11)_{inter}$  составило  $1.44 \text{ \AA}$ , а внутримолекулярной связи  $C11-C12$ , прилежащей к циклобутановому кольцу,  $D(C11-C12) = 1.51 \text{ \AA}$ . Согласно нашим данным, приведенным в таблице 5.2,  $D(C11-C11)_{intra}=1.61 \text{ \AA}$ ,  $D(C11-C'11)_{inter}=1.45 \text{ \AA}$ ,  $D(C11-C12)=1.519 \text{ \AA}$ .

Полученное значение  $D(C11-C11)_{intra}$  находится в разумном согласии с существующими представлениями о максимальных ( $\sim 1.59 \text{ \AA}$ ) значениях длины одинарной  $C-C$  связи в органических молекулярных системах [289], в рамках которых предлагавшееся ранее значение длины этой связи равное  $1.90 \text{ \AA}$  [281] представлялось совершенно аномальным. Одномерная полимеризация приводит к существенной деформации кластера  $C_{60}$ , особенно вдоль направления полимеризации. По этой причине размер кластера  $C_{60}$  по направлению вектора “ $a$ ” элементарной ячейки, совпадающего с направлением полимерной цепи,  $D(C11-C11)$ , составляет  $7.307 \text{ \AA}$ , а по направлениям векторов “ $b$ ” и “ $c$ ”  $7.02$  и  $7.03 \text{ \AA}$ .

**Таблица 5.2. Координаты симметрично независимых атомов углерода и параметры элементарной ячейки орторомбической полимерной фазы C<sub>60</sub> [288].**

Номер атома	X	Y	Z
C01	0.1296(6)	0.7884(10)	0.3206(8)
C02	0.1573(9)	0.6734(13)	0.4683(6)
C03	0.1553(10)	0.7289(12)	0.6235(7)
C04	0.2853(12)	0.7578(12)	0.4859(5)
C05	0.07975(11)	0.6894(12)	0.3870(7)
C06	0.3349(13)	0.8525(13)	0.4216(7)
C07	0.07699(11)	0.6567(12)	0.5525(6)
C08	0.2550(11)	0.9872(8)	0.6850(8)
C09	0.1293(6)	0.9299(9)	0.7245(9)
C10	0.07974(11)	0.7974(11)	0.6926(8)
C11	0.412(2)	0.9846(10)	0.4520(13)
C12	0.3342(14)	0.9186(11)	0.6128(8)
C13	0.0000	1.0122(10)	0.7427(12)
C14	0.2821(12)	0.7926(11)	0.5814(6)
C15	0.2542(10)	0.8685(9)	0.3375(7)
C16	0.0000	1.1515(11)	0.7206(11)

Формула: C<sub>60</sub>, Mв = 720.642  
 Пространственная группа: орторомбическая, *Pmnn*  
 Параметры ячейки: a=9.091(3) Å, b=9.780(3) Å, c=14.752(4) Å, V=1311.7(6) Å<sup>3</sup>, Z=2  
 Угол поворота цепи (Ψ): 78.0°



**Рис. 5.7. Фрагменты рентгеновской дифрактограммы образца орторомбической полимерной фазы C<sub>60</sub> и расчетной дифрактограммы модели упаковки линейных полимеров C<sub>60</sub> с *Pmnn* типом симметрии и значением угла поворота цепей 78°.**

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что образцы ОФВД, образующиеся при давлениях 3–8 ГПа в области температур 473–573 К, иденти-



фицированные ранее [32] как орторомбическая полимерная фаза  $C_{60}$ , строго говоря, данной фазой не являются, а представляют собой смеси полимеризованных состояний на основе линейных полимеров  $C_{60}$  со сравнительно малыми степенями одномерной полимеризации и некоторой примесью других типов низкомолекулярных полимеров  $C_{60}$ .

На Рис. 5.7. представлены фрагменты экспериментальной рентгеновской дифрактограммы качественного образца орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$ , полученного нами, и дифрактограммы, рассчитанной для модели упаковки линейных полимеров  $C_{60}$  с  $Pmnn$  типом симметрии и значением угла поворота цепей  $78^\circ$ . Представленные результаты свидетельствуют о высокой степени соответствия рентгеновских дифрактограмм реального образца  $O$  фазы и ее структурной модели, уточненной в работе [288].

## 5.2. Тетрагональная полимерная фаза $C_{60}$

### 5.2.1. Получение однофазных поликристаллических образцов тетрагональной полимерной фазы $C_{60}$ . Структурные модели тетрагональной фазы

Впервые образование тетрагональной (Т) объемноцентрированной фазы в продуктах полимеризации фуллерита  $C_{60}$  при 3 ГПа и  $600^\circ\text{C}$  было отмечено в работе Нунеса-Ригуэйро с соавторами (Рис. 5.1) [32], которые определили параметры ячейки данной полимерной фазы  $C_{60}$  ( $a = 9.09$  и  $c = 14.95$  Å) и пространственную группу ( $Immm$ ).

Следует заметить, что отдельные слои в Т фазе, строго говоря, не обладают тетрагональной симметрией, ибо молекула  $C_{60}$  не содержит оси четвертого порядка и при объединении молекул в полимерный слой такая ось не возникает, поскольку, согласно Рис. 1.21с, плоскости двух параллельных пар (2+2) межмолекулярных углеродных связей, связывающих молекулы  $C_{60}$  в четырех-членный полимерный цикл, расположены в плоскости полимерного слоя, а плоскости двух других пар межмолекулярных углеродных связей оказываются перпендикулярными плоскости этого слоя. При упаковке слоев, соответствующей  $Immm$  типу симметрии, предложенному в [32], ось четвертого порядка также не

возникает. Поэтому предложенную модель правильнее было бы называть псевдотетрагональной.

В большинстве работ, посвященных экспериментальному исследованию кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , образующихся в результате полимеризации  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах, были отмечены существенные трудности получения чистой тетрагональной (Т) фазы. Обычно Т фаза присутствовала в образцах в смесях с орторомбической или ромбоэдрической фазами [31, 32, 183, 277, 279, 290]. Этот факт стал основанием для предположения о том, что Т фаза не имеет собственной области стабильности на  $p$ - $T$  диаграмме и не может быть получена в чистом виде. Согласно одной гипотезе [290], Т фазу следовало рассматривать как продукт локального двойникования в О фазе, согласно другой – как продукт случайной неупорядоченной 2D полимеризации при образовании R фазы [291]. То есть, в обоих случаях предполагалось, что в отличие от О и R фаз, Т фаза не является стабильной фазой высокого давления в системе  $C_{60}$ , а представляет собой некий структурный дефект, возникающий в процессе формирования орторомбической или ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$ .

Вместе с тем, теоретические расчеты [292] показали, что «тетрагональный» полимерный слой  $C_{60}$  имеет тот же порядок стабильности, что и «ромбоэдрический». Более того, расчеты потенциальной энергии упаковок различных типов полимеров  $C_{60}$ , представленные в работах [282, 293], показали, что кристаллическая упаковка псевдотетрагональных слоев с симметрией  $P4_2/mmc$  имеет глубокий минимум энергии. Таким образом, результаты теоретических исследований не отрицали в принципе возможность существования области стабильности Т фазы при определенных  $p$ ,  $T$  условиях. Заметим, что говоря здесь о стабильности, мы говорим об относительной стабильности Т фазы по сравнению с другими мономерными и полимеризованными состояниями  $C_{60}$ , поскольку очевидно, что в рамках  $p$ - $T$  диаграммы углерода в целом все эти состояния являются метастабильными.

Учитывая выше изложенное, мы предположили, что наглядным экспериментальным доказательством существования собственной области стабильности Т фазы на р–Т фазовой диаграмме могло бы стать ее получение из всех фаз, соседствующих с ней на диаграмме [220]. То есть, была поставлена задача рассмотрения возможности синтеза Т фазы, используя различные маршруты или траектории р, Т обработки системы. В итоге были выбраны 3 маршрута (отмеченные стрелками 1, 2, 3 на Рис. 5.8) достижения точки р–Т диаграммы с координатами 2.2 ГПа и 873 К, выбранными в качестве р, Т параметров синтеза Т фазы. Напомним, что буква М на приведенном фрагменте диаграммы соответствует области существования мономерных ГЦК и ПК фаз  $C_{60}$ , Мр – означает области существования кристаллических и аморфных 1D, 2D и 3D полимеризованных состояний  $C_{60}$ . Буквой А обозначена область существования атомных углеродных состояний, образующихся в результате деструкции мономерных и различных типов полимеризованных состояний  $C_{60}$ .

Согласно Рис. 5.8, синтез Т фазы с использованием маршрута 1 представляет собой нагружение исходного образца при комнатной температуре до  $\sim 0.5$  ГПа, нагрев при фиксированной нагрузке до 873 К, последующее повышение давления до 2.2 ГПа, выдержку образца при 2.2 ГПа и 873 К в течение определенного времени. То есть, маршрут 1 связан с получением Т фазы непосредственно из мономерной ГЦК фазы фуллерита. Маршруты 2 и 3 предполагают соответственно синтез Т фазы из димеризованных состояний  $C_{60}$  (2) или R фазы (3).

Времена изотермической выдержки 1, 10, 100, 1000, 10000, 20000 секунд использовались для определения характерных времен релаксации системы в состояние равновесия при 2.2 ГПа и 873 К для каждого маршрута синтеза. Время выдержки измерялось от момента достижения заданных р, Т параметров синтеза. По истечению времени

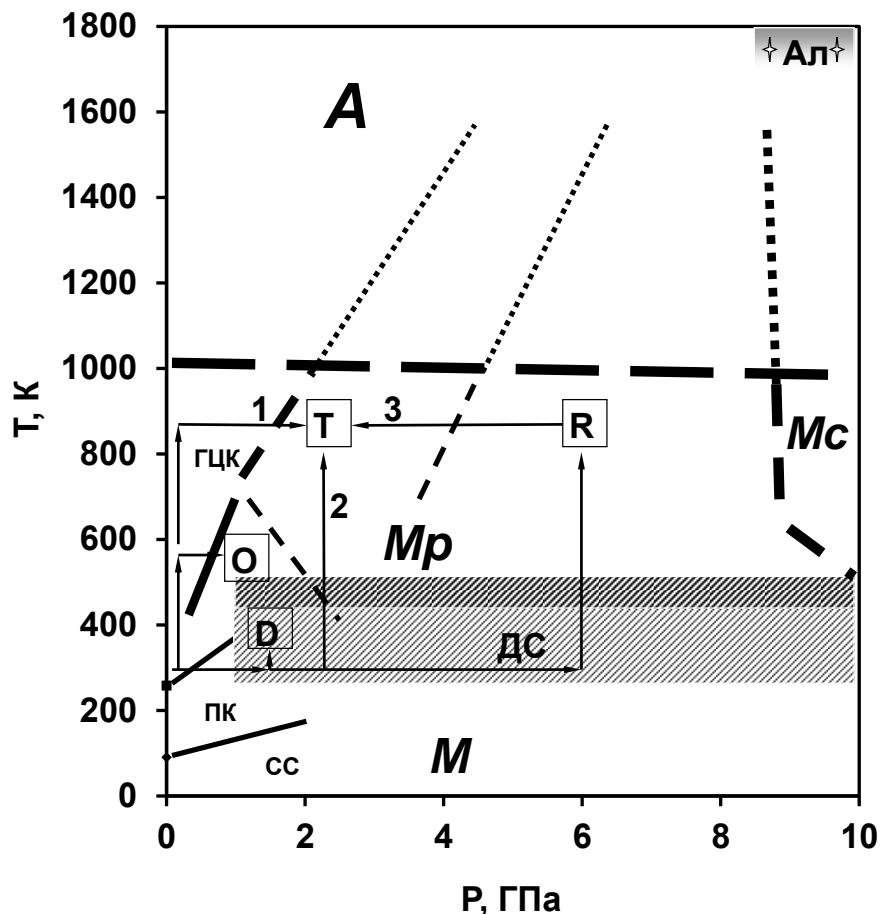
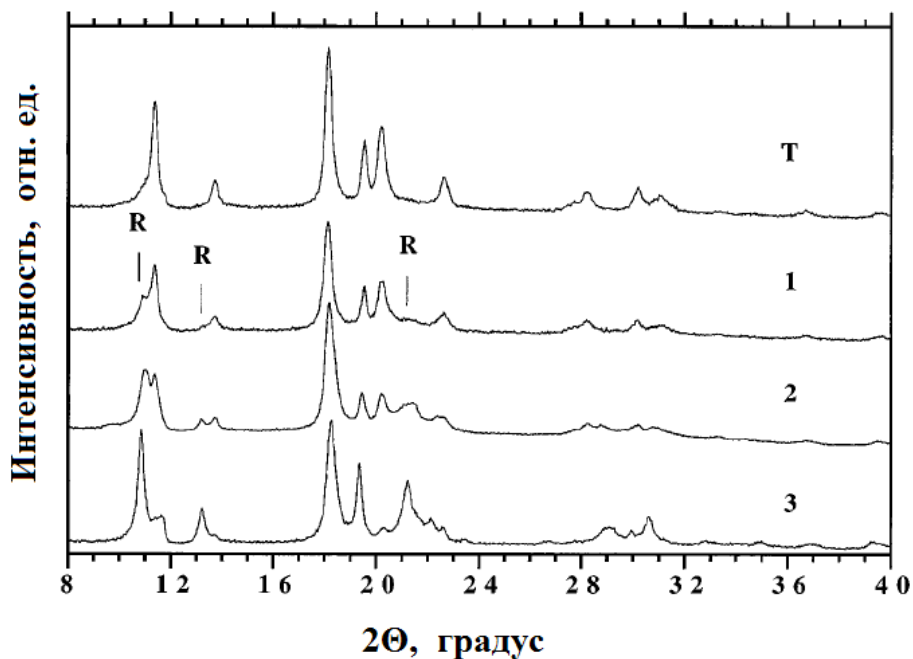


Рис. 5.8.  $p$ - $T$  области существования атомных (А), молекулярных (М) и полимолекулярных (Мр) углеродных структур, образующихся в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  в условиях квазигидростатического сжатия. Стрелками показаны маршруты достижения  $p$ ,  $T$  параметров синтеза О, Т, R фаз и димеризованного (D) состояния с содержанием димера  $\sim 80\%$  мол. Положение линий фазовых равновесий, нанесенных сплошными линиями, приведено по данным работ [24, 26, 30, 167, 223]. Другие обозначения: Ал – область образования алмаза, сс – стеклообразное состояние [294].

изотермической выдержки продукты обработки фуллерита  $C_{60}$  закаливались под давлением до комнатной температуры и исследовались затем при нормальных условиях. Закалка под давлением использовалась также для сохранения различных промежуточных состояний системы, образующихся на различных стадиях ее обработки по маршрутам 1, 2, 3. Особое внимание в работе уделялось контролю за образованием R фазы для 3 маршрута. При этом было установлено, что достаточная полнота образования R фазы при 6.0 ГПа и 873 К обеспечивается при временах изотермической выдержки свыше 1000 секунд. Аттестация полученных образцов проводилась методами рентгеновской дифракции, ИК и КР спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

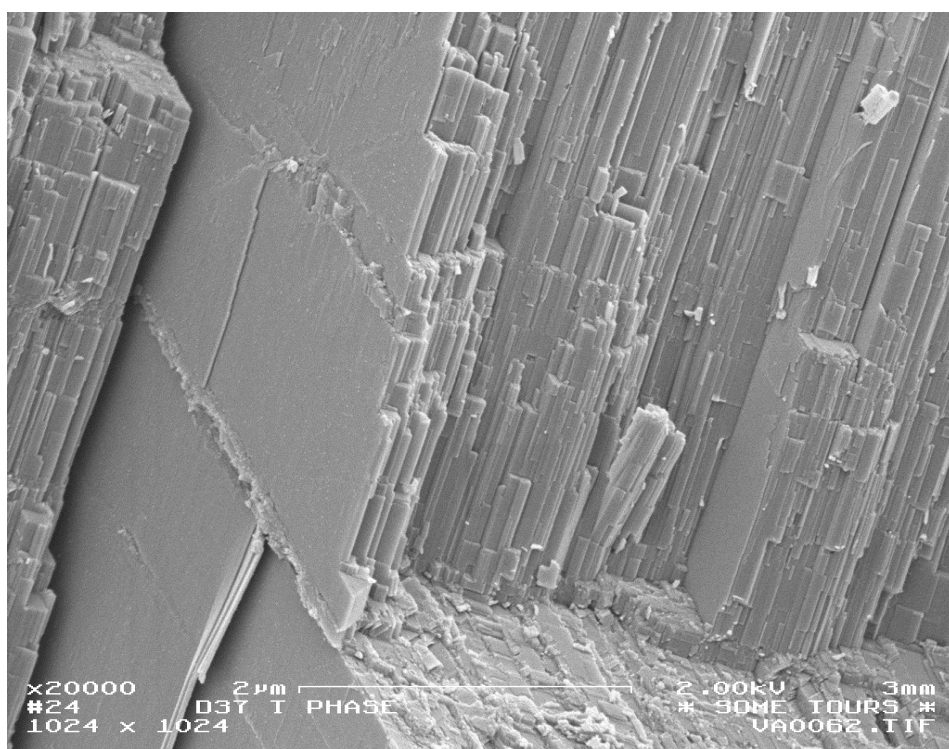
На Рис. 5.9 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при 2.2 ГПа, 873 К и минимальном времени выдержки 1 сек. для всех трех экспериментальных схем, помеченных на рисунке цифрами 1, 2, 3 [220].



**Рис. 5.9.** Рентгеновские дифрактограммы образцов (1, 2, 3), полученных в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  при 2.2 ГПа, 873 К и времени изотермической выдержки 1 секунда с использованием различных (1, 2 и 3) маршрутов достижения р, Т параметров обработки. На рисунке приведена также дифрактограмма образца Т фазы, полученного по маршруту 1 при времени изотермической выдержки 1000 с.

Рентгенофазовый и ИК-спектральный анализ образцов показали, что все образцы представляют собой смеси Т и R фаз, однако относительное содержание этих фаз в смесях зависит от маршрута обработки. Доля Т фазы составила соответственно 90, 65 и 15% для 1, 2 и 3 вариантов обработки. Увеличение времени выдержки приводит к повышению содержания Т фазы в образцах для всех вариантов обработки. Для маршрутов 1 и 2 времена образования практически чистых образцов Т фазы составили соответственно 1000 и 20000 секунд. Для маршрута 3 использовавшиеся времена выдержки были явно недостаточны для получения чистой Т фазы. Для этого случая даже при максимальном времени экспозиции 20000 секунд содержание Т фазы в образце не превышало 60%.

Обработка дифрактограммы поликристаллического образца Т фазы, полученного по маршруту 1 при времени изотермической выдержки 1000 с (Рис. 5.9), с использованием программы DICVOL91 [280], позволила определить параметры элементарной ячейки, которые составили  $a = 9.097(3)$ ,  $c = 15.04(2)$  Å,  $V = 1245(2)$  Å<sup>3</sup>. Расчетная плотность составила  $d_{\text{расч.}} = 1.92$  г/см<sup>3</sup>, измеренная пикнометрическая плотность  $d_{\text{пикн.}} = 1.88$  г/см<sup>3</sup>. Полученные данные по метрике решетки хорошо согласовались с характеристиками Т фазы, определенными Нунесом-Ригуэйро с соавторами [32]. Электронно-микроскопические изображения данного образца Т фазы (Рис. 5.10) наглядно передают слоистый характер структуры фазы. При этом можно также заметить, что характерные значения углов



**Рис. 5.10.** Электронно-микроскопическое изображение скола образца тетрагональной полимерной фазы  $C_{60}$ .

скола отдельных плоскостей составляют  $90^\circ$ , что является проявлением псевдотетрагональной геометрии полимерного слоя.

Однако вопрос о пространственной группе оставался открытым, поскольку как уже отмечалось, наряду с псевдотетрагональной моделью Т фазы с симметрией  $Immm$ , относящейся, строго говоря, к орторомбической сингонии, теоретически возможна альтерна-

тивная модель Т фазы с подлинно тетрагональной  $P4_2/mmc$  симметрией. Сравнение потенциальных энергий этих двух моделей показывает предпочтительность второй из них [282, 293].

В целом представленные результаты наглядно показали, что при определенных  $p$ ,  $T$  параметрах образование Т фазы возможно на базе как мономерных, так различных полимерных состояний  $C_{60}$ , являющихся ближайшим окружением Т фазы на  $p$ – $T$  диаграмме. То есть, Т фаза представляет собой такую же индивидуальную полимеризованную фазу высокого давления как О и R фазы  $C_{60}$ .

Полученные экспериментальные данные неплохо согласуются с предположением о механизме индуцируемой давлением твердофазной полимеризации  $C_{60}$ , базирующемся на гипотезе о существовании при высоких давлениях ориентационно-упорядоченных упаковок мономерных (димерных) молекул, которые характеризуются близкими межмолекулярными контактами двойных связей соседних молекул  $C_{60}$  в параллельной ориентации, благоприятными для протекания реакции (2+2) циклоприсоединения [181]. Такие контакты отсутствуют в обоих известных мономерных (ГЦК и ПК) структурах  $C_{60}$  [123, 273]. Теоретический анализ всей возможной совокупности упаковок мономерных молекул [145, 284] тем не менее показал, что для каждой полимерной фазы  $C_{60}$  может быть выделена соответствующая ей мономерная молекулярная упаковка, имеющая локальный минимум потенциальной энергии и обладающая геометрическим подобием с соответствующей полимерной фазой. В частности, предполагаемым мономерным предшественником Т фазы может быть тетрагональная структура с симметрией  $P4_2/m$  [143, 284].

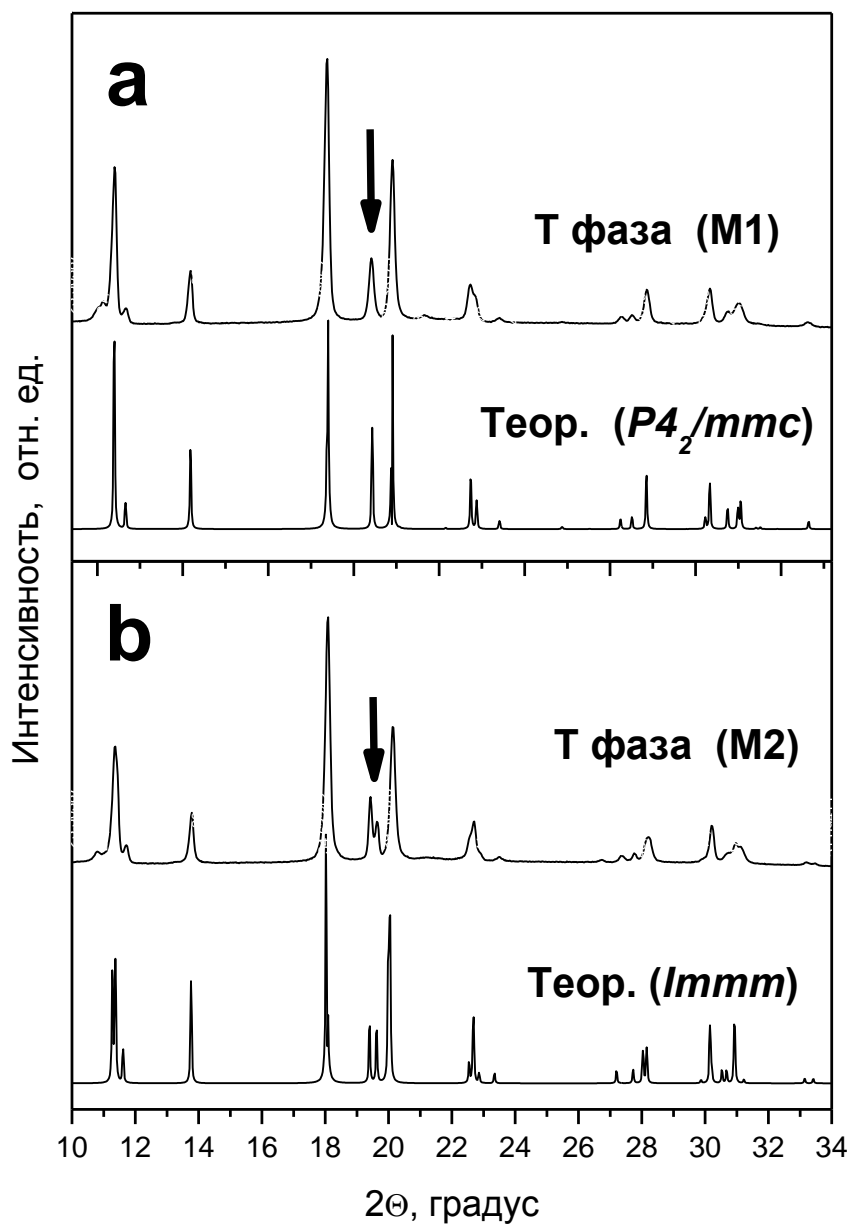
Твердофазное превращение мономерной ГЦК в Т фазу в таком случае грубо можно представить как двустадийный процесс. На первой стадии, имеющей место в ходе изотермического нагружения ГЦК фазы, происходит образование ориентационно-упорядоченного молекулярного предшественника Т фазы. Вторая стадия представляет собой полимеризацию этого предшественника.

В отличие от такого «прямого» механизма превращения мономеров в полимеры  $C_{60}$ , процессы образования Т фазы из других полимерных фаз  $C_{60}$  требуют ряда дополнительных стадий, характеризующихся высокими энергиями активации. Так, в случае превращения ромбоэдрической структуры в тетрагональную необходимой стадией превращения становится разрыв межмолекулярных связей в структуре R полимера с образованием некоего промежуточного состояния как низкомолекулярного предшественника Т фазы.

В ходе дальнейших исследований с помощью программы LAZY ROUTINE было проведено моделирование рентгеновских дифрактограмм Т фазы с  $Immm$  и  $P4_2/mmc$  типами симметрии. Сопоставление расчетных дифрактограмм с порошковыми рентгеновскими дифрактограммами наиболее качественных образцов Т фазы, полученных с использованием 1 и 2 маршрутов синтеза (Рис. 5.11), показало, что дифрактограммы образцов, полученных с использованием маршрута 1, соответствуют расчетной дифрактограмме Т фазы с  $P4_2/mmc$  типом симметрии, тогда как дифрактограммы образцов, полученных с использованием маршрута 2, соответствуют расчетной дифрактограмме Т фазы с  $Immm$  типом симметрии. Согласно Рис. 5.11, особенно четко различие дифрактограмм, связанное с понижением симметрии структуры при переходе истинно тетрагонального  $P4_2/mmc$  к орторомбическому  $Immm$  типу симметрии Т фазы, проявляется в расщеплении одиночного пика при  $2\Theta=19.459^\circ$  в  $P4_2/mmc$  фазе на два рефлекса ( $19.43$  и  $19.682^\circ$ ) в  $Immm$  фазе, помеченном на рисунке стрелками.

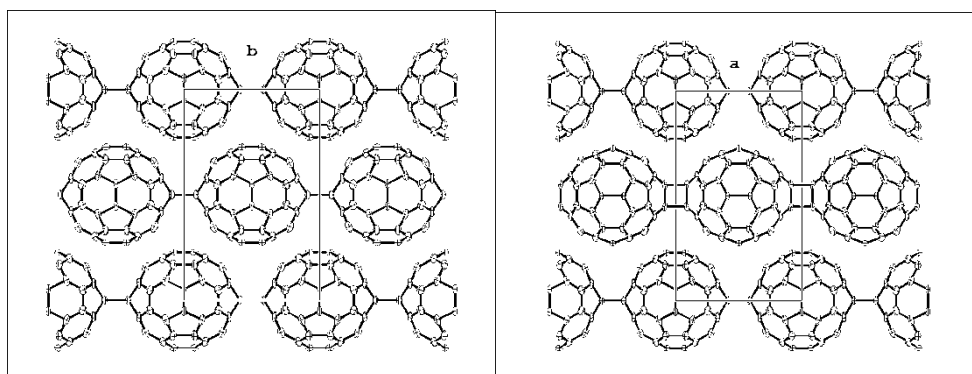
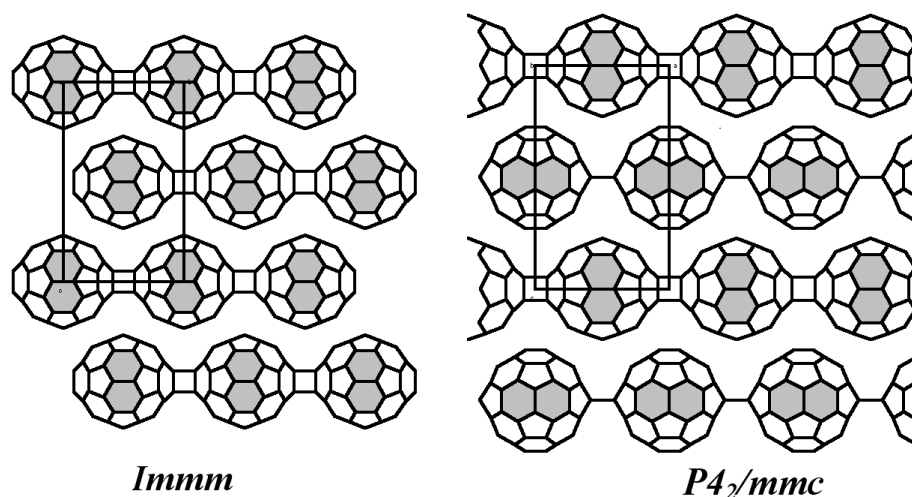
Структурное различие  $Immm$  и  $P4_2/mmc$  типов упаковок «тетрагональных» полимерных слоев  $C_{60}$ , представлено на Рис. 5.12. Согласно данному рисунку все полимерные слои, формирующие упаковку с  $Immm$  типом симметрии, имеют одну и ту же пространственную ориентацию, т.е. упаковка является одноориентационной. В варианте  $P4_2/mmc$





**Рис. 5.11.** Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных с использованием 1(a) и 2(b) маршрутов синтеза Т полимерной фазы  $C_{60}$ , и расчетные дифрактограммы Т полимерной фазы  $C_{60}$  с  $P4_2/mmc$  и  $Immm$  типами симметрии.

типа симметрии каждый последующий слой упаковки повернут на  $90^\circ$  относительно предыдущего, таким образом, упаковка является двуориентационной.



**Рис. 5.12.** Модели структур тетрагональной полимерной фазы  $C_{60}$  с  $Immm$  и  $P4_2/mmc$  типами симметрии.

В таблице 5.3 представлены результаты расчета потенциальной энергии двух рассматриваемых типов упаковок полимерных слоев  $C_{60}$  (с периодами решетки  $a=b=9.09 \text{ \AA}$ ), полученные в работе [282]. Согласно данным таблицы 5.3, модель упаковки  $P4_2/mmc$  типа выгоднее по энергии по сравнению  $Immm$  типом более чем на 1 ккал/моль, причем этот выигрыш достигается за счет кулоновской энергии, которая в обоих случаях положительна. То есть, соседние слои электростатически отталкиваются друг от друга, но в случае  $P4_2/mmc$  упаковки это отталкивание меньше. В отсутствии кулоновского взаимодействия ни одна из моделей не имела бы преимущества перед другой, поскольку энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия у них почти одинаковы.

**Таблица 5.3. Энергетические и некоторые структурные характеристики Т полимерной фазы C<sub>60</sub> с *I*mm*m* и *P*4<sub>2</sub>/*m*mc типами симметрии.**

Модель упаковки	E <sub>пот</sub>	E <sub>вдв</sub> (ккал/моль)	E <sub>эл</sub>	c (Å)	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
<i>I</i> mm <i>m</i>	- 37.286	- 38.588	1.302	14.777	1.960
<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>m</i> mc	- 38.527	- 38.704	0.177	14.739	1.965

Дальнейшее уточнение структуры двух типов упаковок требовало получения монокристаллических образцов Т фазы с различным типом симметрии.

### 5.2.2. Получение монокристаллических образцов и уточнение структуры тетрагональной полимерной фазы C<sub>60</sub>

Синтез монокристаллических образцов Т фазы C<sub>60</sub> осуществлялся на основе полимеризации монокристаллов ГЦК фазы фуллерита в твердых и затвердевающих в процессе обработки сред, передающих давление [295]. В качестве твердой среды, передающей давление, использовался гексагональный нитрид бора, в качестве затвердевающей жидкости – полисилоксановая жидкость (ПЭС-5). В результате было получено несколько монокристаллов Т фазы C<sub>60</sub>, удовлетворяющих требованиям структурного анализа. Монокристаллы Т фазы были получены с использованием маршрута обработки 1 (Рис. 5.8), т.е. Т, р схемы синтеза, при которой в начале обеспечивается достижение заданной температуры, а затем давления синтеза. Синтез осуществлялся при давлении 2.2 ГПа, температуре 873 К. Времена изотермической выдержки составляли от 1000 до 2000 сек. После предварительного изучения монокристаллов Т фазы для дальнейших структурных исследований был отобран кристалл (размером 0.5×0.2×0.1 мм), полученный с использованием полисилоксановой жидкости в качестве среды, передающей давление.

Структурные исследования проводились на монокристалльном дифрактометре ENRAF-NONIUS CAD-4 с использованием Mo-K<sub>α1</sub> излучения ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) [295]. Параметры решетки определялись по 25 малоугловым рефлексам и уточнялись по 20 рефлексам в области углов ( $\Theta$ ) 9–14°. Кристаллическая структура определялась прямым ме-

тодом и уточнялась по методу наименьших квадратов с использованием пакета программного обеспечения SHELX (17, 18). В итоге были получены следующие результаты: кристаллическая система – тетрагональная,  $a = 9.064(3)$ ,  $c = 15.039(8)$  Å,  $V = 1235.6(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , пространственная группа  $P4_2/mmc$  (статистический анализ интенсивностей показал несомненное присутствие рефлексов с  $h + k + l \neq 2n$ , что свидетельствует о том, что ячейка является примитивной),  $W_t = 1441.2$ ,  $D_c = 1.937$  г/см<sup>3</sup>, Количество собранных разрешенных рефлексов при комнатной температуре – 613, итоговое значение R фактора 0.075 получено для 493 рефлексов, интенсивности которых отвечали условию  $I > 3\sigma(I)$ . Полученные данные помещены в Кембриджский центр кристаллографических данных (№ CCDC – 185539).

Координаты атомов и факторы фракционной занятости атомных позиций (F) приведены в таблице 5.4.

**Таблица 5.4. Координаты атомов и факторы фракционной занятости (F) атомных позиций [295].**

Номер атома	X	Y	Z	F
C1	0.4108 (6)	0.4118 (6)	0	0.84 (1)
C2	0.5	0.0758 (8)	0.2270 (4)	0.84 (1)
C3	0.0861 (6)	0	0.0525 (4)	0.84 (1)
C1A	0.5	0.417 (3)	0.053 (2)	0.16
C2A	0.425 (4)	0	0.226 (2)	0.16
C3A	0.090 (3)	0.090 (3)	0	0.16
C4	0.1657 (4)	0.1320 (4)	0.0939 (3)	1
C5	0.2171 (4)	0.2535 (5)	0.0485 (3)	1
C6	0.3440 (4)	0.3325 (4)	0.0795 (3)	1
C7	0.4186 (4)	0.2827 (4)	0.1526 (3)	1
C8	0.3683 (5)	0.1545 (5)	0.1981 (3)	1
C9	0.2439 (4)	0.0806 (4)	0.1679 (3)	1
Пространственная группа: тетрагональная, $P4_2/mmc$ Параметры ячейки: $a=9.064(3)$ Å, $c=15.039(8)$ Å, $V=1235.6(8)$ Å <sup>3</sup> , $Z=2$				

Полученные значения длин углерод-углеродных связей и углов между ними в структуре T фазы представлены в таблицах 5.5–5.6 [295].

**Таблица 5.5. Значения длин внутримолекулярных и межмолекулярных углерод-углеродных связей в структуре тетрагональной полимерной фазы C<sub>60</sub>.**

Длины двойных (C=C) связей (Å)		Длины одинарных (C-C) связей (Å)	
C2-C2'	1.37 (1)	C1-C6	1.521 (5)
C4-C5	1.377 (6)	C2-C8	1.457 (6)
C6-C7	1.367 (6)	C3-C4	1.529 (5)
C8-C9	1.388 (6)	C4-C9	1.400 (6)
		C5-C5'	1.460 (8)
		C5-C6	1.432 (5)
		C7-C7'	1.476 (7)
		C7-C8	1.423 (6)
		C9-C9'	1.461 (7)
Длины внутримолекулярных связей, входящих в кольцо (2+2) циклоприсоединения:		Длины межмолекулярных связей, входящих в кольцо(2+2) циклоприсоединения:	
<b>C1-C1'</b>	<b>1.62 (1)</b>	<b>C1-C'1</b>	<b>1.60 (1)</b>
C3-C3'	1.58 (1)	C3-C'3	1.56 (1)

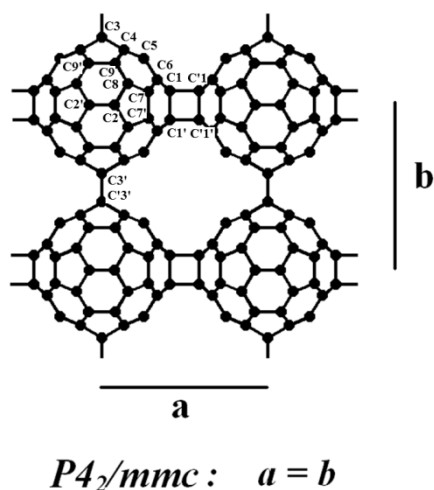
**Таблица 5.6. Значения углов (градус) между внутри- и межмолекулярными углерод-углеродными связями в структуре тетрагональной полимерной фазы C<sub>60</sub>.**

Гексагональные кольца		Пентагональные кольца	
C6-C1-C1'	118.2 (2)	C6-C1-C6'	103.7 (5)
C2'-C2-C8	119.3 (3)	C8-C2-C8'	110.0 (5)
C4-C3-C3'	118.1 (2)	C4-C3-C4'	102.9 (5)
C5-C4-C9	119.3 (3)	C9-C4-C3	107.6 (3)
C5-C4-C3	125.7 (4)	C6-C5-C5'	109.0 (2)
C4-C5-C6	120.7 (4)	C5-C6-C1	107.5 (4)
C4-C5-C5'	119.7 (2)	C8-C7-C7'	108.7 (2)
C7-C6-C5	119.6 (3)	C7-C8-C2	106.3 (4)
C7-C6-C1	126.3 (4)	C4-C9-C9'	109.4 (2)
C6-C7-C8	119.8 (3)		
C6-C7-C7'	119.6 (2)		
C9-C8-C7	119.8 (4)		
C9-C8-C2	121.8 (4)		
C8-C9-C4	120.7 (4)		
C8-C9-C9'	118.9 (2)		
Кольцо (2+2) циклоприсоединения:			
C1'-C1-C'1'	90	C6-C1-C'1'	113.4 (3)
C3'-C3-C'3'	90	C4-C3-C'3'	114.0 (3)

Следует отметить, что Фурье синтез выявил наличие дополнительных пиков электронной плотности малой интенсивности, которые были приписаны экстремальным позициям уг-

леродных атомов. Анализ полученных данных показал, что позиции углеродных атомов в полярных областях кластера  $C_{60}$  могут быть разделены на две части с различной занятостью. Уточнение структуры в этом приближении привело к понижению значения R фактора до 0.075 и окончательным значениям факторов фракционной занятости этих атомных позиций 0.84 и 0.16 (таблица 5.4). Следует заметить, что в таблице независимые атомы разделены на 2 группы: основных и полярных атомов. Два возможных набора позиций полярных атомов вместе с основными атомами дают две ориентации кластера  $C_{60}$ , связанные друг с другом поворотом на  $90^\circ$ . При этом деление основной группы атомов на две компоненты не производилось, поскольку позиции этих атомов в обоих компонентах эквивалентны.

Фрагмент полимерной ячейки Т фазы  $C_{60}$  с указанием позиций независимых атомов показан на Рис. 5.13. Полученные данные свидетельствуют о том, что четырех-членные углеродные циклы, обеспечивающие межмолекулярную связь  $C_{60}$  в  $a$  и  $b$  направлениях приведенного 2D полимера, различаются как своей пространственной ориентацией, так и длинами связей.

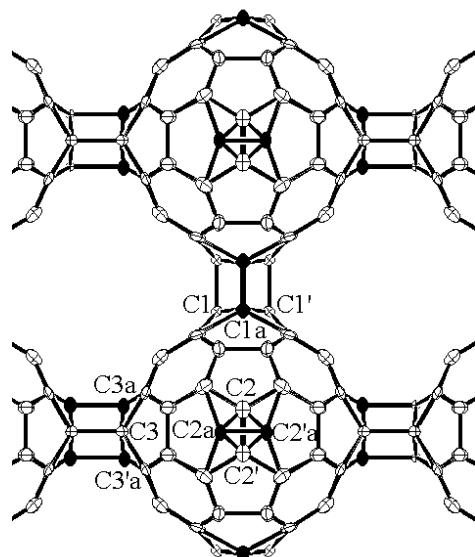


**Рис. 5.13.** Фрагмент структуры полимерной ячейки Т фазы  $C_{60}$  с независимыми атомами.

Согласно данным таблицы 5.5, длины межмолекулярных и внутримолекулярных углерод-углеродных связей в (2+2) углеродных кольцах, ориентированных во взаимопер-

пендикулярных  $a$  и  $b$  направлениях, различны и составляют соответственно 1.60– 1.62 и 1.56–1.58 Å. Полученные удлиненные значения одинарных C–C связей, по сравнению со стандартным 1.54 Å значением для алмаза, на самом деле довольно типичны для различных полимеризованных состояний фуллеренов. В частности, экспериментально определенные значения длин углеродных связей в (2+2) кольцах димерных  $(C_{60})_2$  молекул составили 1.576–1.581 Å [253, 296], а в случае полимера  $C_{70}$  1.621–1.625 Å [297]. Отмеченное удлинение одинарных связей свидетельствует о наличии существенной деформации молекулы  $C_{60}$ , находящейся в полимеризованном состоянии, и значительной степени напряженности образующейся полимерной структуры в целом. Размеры кластера  $C_{60}$  в полученном «тетрагональном» полимере составили соответственно 7.46 и 7.50 Å в  $ab$  плоскости и 6.83 Å в направлении перпендикулярном к этой плоскости. Для сравнения напомним, что диаметр молекулы  $C_{60}$  в недеформированном состоянии равен 7.1 Å. Интересной особенностью полученной полимерной фазы является то, что, несмотря на различные степени деформации и размеры кластера  $C_{60}$  в  $a$  и  $b$  направлениях (7.46 и 7.50 Å), метрика самого полимерного слоя остается квадратичной ( $a_T = b_T$ ), поскольку различия размеров кластера компенсируются различием длин углерод-углеродных связей в  $a$  и  $b$  направлениях (1.60 и 1.56 Å). Этим параметры структуры полимерного слоя в составе упаковки с  $P4_2/mmc$  типом симметрии отличаются от соответствующих параметров изолированного слоя, предсказанных теоретически, и которые характеризуются неравенством  $a_T$  и  $b_T$  [188, 292].

Полученная кристаллическая структура имеет слабую разупорядоченность: 84% атомов (и соответственно молекул  $C_{60}$ ) занимают позиции, отвечающие одной ориентации полимера, 16% – относятся к другой ориентации. Наложение этих двух ориентационных конфигураций представлено на Рис. 5.15. Атомные позиции, помеченные буквой «а», соответствуют конфигурации, возникающей при повороте исходного полимерного слоя на 90%.



**Рис. 5.14.** Наложение двух ориентационных конфигураций полимерных звеньев  $C_{60}$  в структуре Т фазы.

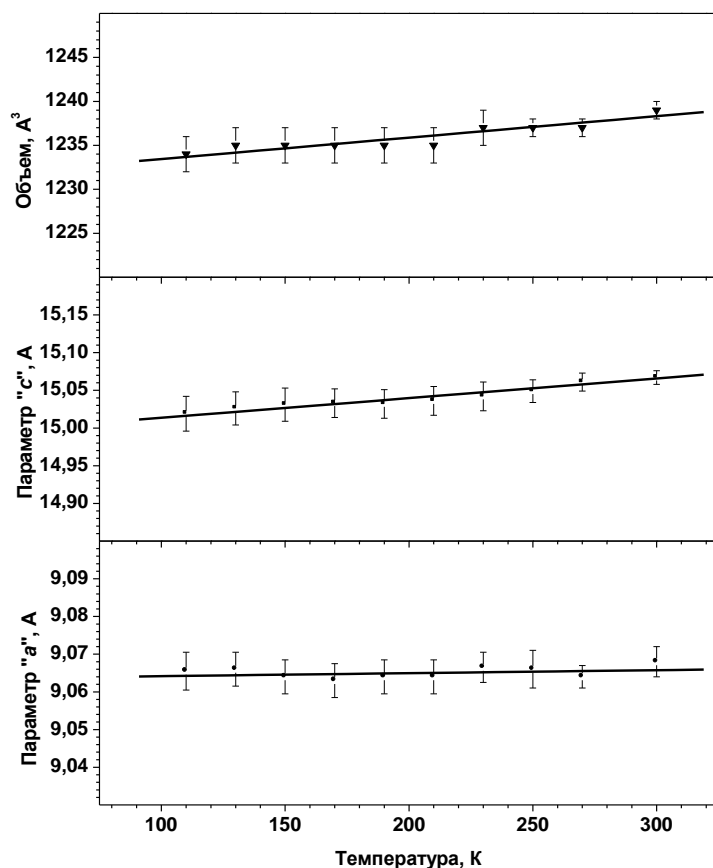
Полагая, что полимерные слои являются строго упорядоченными, возникающую разупорядоченность Т фазы, представляющей собой последовательную упаковку полимерных слоев перпендикулярно оси  $C$ , можно представить, как нарушения последовательности упаковки слоев: 84% слоев соответствуют симметрии упаковки  $P4_2/mmc$ , а 16% –  $Immm$ .

Повышенное содержание в полученных нами образцах Т фазы  $P4_2/mmc$  конфигурации слоев в целом явилось подтверждением заключения о энергетической предпочтительности данного типа кристаллической структуры по сравнению с  $Immm$  упаковкой в варианте синтеза Т фазы непосредственно из мономерной ГЦК фазы фуллерита, сделанного на основе расчетов их потенциальных энергий.

Полученный монокристалл Т фазы был также использован при проведении измерений температурной зависимости параметров решетки в диапазоне температур от 110 до 293 К (Рис. 5.15). При этом было установлено, что параметры ячейки линейно уменьшаются с понижением температуры и при 110 К составляют:  $a = 9.056(6)$ ,  $c = 15.01(2)$  Å. Поскольку никаких фазовых превращений в указанной температурной области обнаружено



не было, полученные данные позволяют оценить линейные и объемные коэффициенты термического расширения Т фазы при атмосферном давлении, которые составили соответственно:  $\alpha_a=0.048 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha_c=0.106 \cdot 10^{-4}$  и  $\beta=0.205 \cdot 10^{-4}$  град $^{-1}$ .



**Рис. 5.15.** Температурные зависимости параметров элементарной ячейки (*a*, *c*, *V*) монокристаллического образца Т фазы с преобладающим содержанием фракции с *P4<sub>2</sub>/mmc* типом симметрии.

Уточнение структурных характеристик тетрагональной полимерной фазы  $C_{60}$  с *Immm* типом симметрии было осуществлено Ченом и Яманакой [298]. Используя предложенную нами р,Т схему синтеза Т фазы  $C_{60}$  [220], соответствующую 2 маршруту обработки ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  (Рис.5.8), японские авторы первыми получили качественные монокристаллические образцы Т фазы с *Immm* типом симметрии, позволившие им провести полный комплекс рентгеноструктурных исследований, связанный с уточнением структуры. Рентгеноструктурный анализ проводился на монокристалле размером  $0.5 \times$

0.43×0.42 мм с использованием программного пакета SHELXL 97 по 654 рефлексам, интенсивности которых отвечали условию  $I \geq 2\sigma(I)$ . Итоговое значение R фактора составило 0,0731. В результате определены следующие кристаллографические характеристики образца: пространственная группа: орторомбическая (*Immm*),  $a= 9.026$ ,  $b=9.083$ ,  $c=15.077$  Å,  $V=1236.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $d_{\text{расчет}}=1.936$  г/см<sup>3</sup>.

Определенные в работе [298] координаты независимых атомов, длины углерод-углеродных связей и значения углов между связями позволяют провести сравнительный анализ структурных характеристик образцов Т фазы с *Immm* и *P4<sub>2</sub>/mmc* типами симметрии. Для наглядности сравнения в таблице 5.7 приведены значения для ряда углерод-углеродных связей между эквивалентными позициями углеродных атомов в двух типах структур с использованием порядка нумерации атомных позиций, принятой нами в работе [295]. В таблице 5.7 представлены также размерные характеристики деформированных кластеров C<sub>60</sub> вдоль *a*, *b* и *c* направлений элементарных ячеек в обоих рассматриваемых типах полимеризованных состояний (Рис.5.13).

**Таблица 5.7. Длины углерод-углеродных связей и размерные характеристики кластеров C<sub>60</sub> в образцах Т фазы с *Immm* и *P4<sub>2</sub>/mmc* типами симметрии (Å).**

Тип связи и размера кластера C <sub>60</sub>	Симметрия упаковки:	
	<i>P4<sub>2</sub>/mmc</i> [295]	<i>Immm</i> [298]
C1–C1'	1.620	1.585
C1–C'1	1.600	1.605
C1–C6	1.521	1.515
C3'–C'3'	1.560	1.575
C3–C3'	1.580	1.562
<i>Da</i>	7.464	7.421
<i>Db</i>	7.503	7.508
<i>Dc</i>	6.830	6.842

Приведенные данные свидетельствуют о том, что степень относительной деформации кластера C<sub>60</sub> в «тетрагональном» полимере выше, чем в «орторомбическом».

Таким образом, несмотря на некоторую энергетическую предпочтительность упаковки полимерных слоев с *P4<sub>2</sub>/mmc* типом симметрии, вытекающую из расчета энергий упаковок Т фазы [293], экспериментальные исследования показывают, что только синтез

Т фазы непосредственно из мономерной ГЦК фазы фуллерита (с использованием маршрута 1 обработки фуллерита или, другими словами, Т, р схемы термобарической обработки) действительно приводит к образованию Т фазы с доминирующим содержанием  $P4_2/mmc$  варианта упаковки полимерных слоев, тогда как синтез Т фазы на базе димерных и некоторых других низкомолекулярных полимеризованных состояний  $C_{60}$ , т.е. с использованием 2-ого (или р, Т) маршрута обработки фуллерита, приводит к формированию Т фазы с преобладающим содержанием  $Immm$  варианта упаковки полимерных слоев. Различие доминирующего типа упаковки полимерных слоев в этом случае, вероятно, может быть связано с различием типов промежуточных состояний (мономерного или низкомолекулярного полимерного), которые выступают в качестве непосредственных фаз-предшественников, на базе которых идет формирование упаковок 2D полимерных слоев  $C_{60}$ . Полагая, что структура изолированного полимерного слоя  $C_{60}$  относится к разряду орторомбических, т.е. параметры  $a$  и  $b$  не равны друг другу ( $a \neq b$ ), изменение  $a$  и  $b$  параметров в  $P4_2/mmc$  варианте упаковок слоев представляет интересный пример влияния типа упаковки полимерных слоев на метрику слоя. Дополнительным подтверждением того, что изменение метрики слоя связано именно с различием характера межслоевого взаимодействия полимеров  $C_{60}$ , а не результатом статического усреднения значений параметров  $a$  и  $b$  полимерной ячейки, вследствие их упаковки с последовательным поворотом каждого последующего слоя на  $90^\circ$ , имеющего место в  $P4_2/mmc$  упаковке, является определенное различие спектров комбинационного рассеяния образцов Т фазы с  $Immm$  и  $P4_2/mmc$  типами симметрии.

### **5.3 Ромбоэдрическая полимерная фаза $C_{60}$**

#### **5.31. Получение однофазных поликристаллических образцов ромбоэдрической полимерной фазы $C_{60}$ . Структурные модели ромбоэдрической фазы**

Первые экспериментальные доказательства существования ромбоэдрической (R) полимерной фазы в продуктах обработки поликристаллических порошков фуллерита  $C_{60}$

были получены в работах Ивасы [31] и Нунеса-Ригуэйро [32] с соавторами. В работе Ивасы и др. образование R фазы было отмечено при 5 ГПа в интервале температур 500–800°C, в работе Нунеса-Ригуэйро и др. образование R фазы в смеси с тетрагональной полимерной фазой C<sub>60</sub> отмечалось при 3 ГПа – 600°C и 4 ГПа – 700°C. Используя структурную модель гексагонального полимерного слоя C<sub>60</sub>, рассчитанную методом теории функционала плотности Ху и Скусерия [292], Нунес-Ригуэйро с соавторами провели моделирование рентгеновской дифрактограммы R фазы, как молекулярной упаковки гексагональных полимерных слоев C<sub>60</sub>. Сопоставление экспериментальной и расчетной рентгеновских дифрактограмм (Рис. 1.21ab) показывает, что они в основном согласуются между собой. При этом в ходе рентгеноструктурного анализа было установлено, что оптимальное соответствие экспериментальных и расчетных дифрактограмм достигается при введении в рассмотрение кластеров C<sub>60</sub> не сферической, но деформированной формы, удлиненной вдоль направлений полимеризации. В таблице 5.8 представлены структурные характеристики ромбоэдрической полимерной фазы C<sub>60</sub>, определенные в работах [31, 32] и в ходе настоящего исследования [222].

**Таблица 5.8. Структурные параметры мономерной (ГЦК) и ромбоэдрической полимерной фазы C<sub>60</sub> по данным различных авторов.**

Фаза	Пространственная группа	Параметры ячейки (Å)			V (Å <sup>3</sup> /моль)	Ссылка
		кубическая <i>a</i> <sub>куб</sub>	гексагональная <i>a</i>	<i>c</i>		
Мономерная (ГЦК)	$Fm\bar{3}m$	14.17	10.02	24.54	711	[31]
Ромбоэдрическая	$R\bar{3}m$		9.22	24.6	603	[31]
	$R\bar{3}m$		9.19	24.5	597	[32]
	$R\bar{3}m(60^\circ)$		9.204	24.61	602	[222]

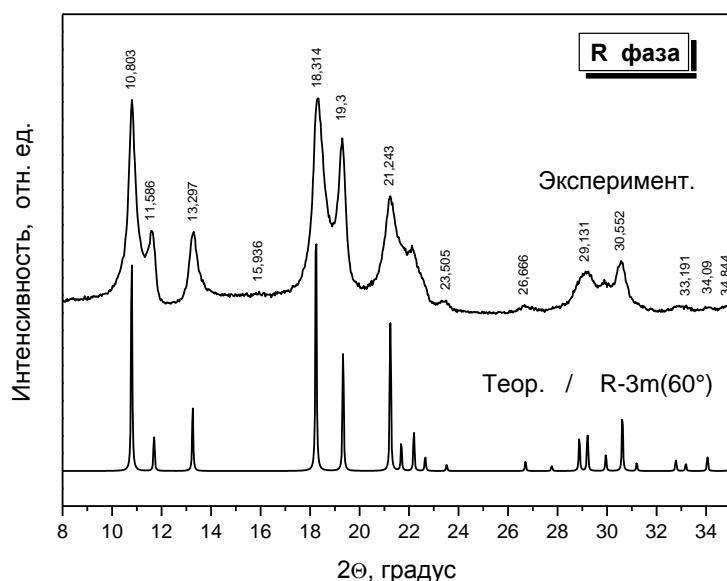
Для сравнения в таблице приведены также параметры мономерной ГЦК фазы C<sub>60</sub>, представленные в вариантах кубической и гексагональной ячеек, которые наглядно показывают, что полимеризация C<sub>60</sub> в данном случае сопровождается сокращением расстояния

между центрами соседних молекул с  $10.02 \text{ \AA}$  в ГЦК фазе фуллерита до  $\sim 9.2 \text{ \AA}$  в полимерном слое R фазы.

Результатом рентгеноструктурного анализа, проведенного в работе [32], стало также определение длин углерод-углеродных связей полимерного слоя  $C_{60}$ . При этом длина одинарной межмолекулярной связи в полимерном слое составила  $1.68 \text{ \AA}$ , длина внутримолекулярных C–C связей, входящих в связующий четырех-членный углеродный цикл –  $1.60 \text{ \AA}$ . Длины остальных углеродных связей в полимеризованном кластере  $C_{60}$  находятся в диапазоне от  $1.37$  до  $1.51 \text{ \AA}$ . Заметим, что полученные значения длин связей в целом соответствуют значениям длин связей теоретически предсказанным для двумерной ромбоэдрической фазы  $C_{60}$  [292]. Однако обращает на себя внимание завышенное значение длины межмолекулярных C–C связей ( $1.68 \text{ \AA}$ ), заметно превышающее как теоретически предсказываемое значение длины этой связи ( $1.64 \text{ \AA}$ ) [292], так и экспериментально определенные значения длин одинарных C–C связей среди всех известных классов углеродсодержащих соединений. Данное обстоятельство оставляло некоторые сомнения в точности определения структуры и требовало ее дальнейшего уточнения.

Следует также отметить, что в работах [31, 32, 182], связанных с синтезом полимерных фаз  $C_{60}$  при высоких давлениях, не удалось получить чистых однофазных образцов R фазы  $C_{60}$ , поэтому нами было проведено систематическое исследование превращений исходной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  в широком диапазоне давлений и температур с целью определения оптимальных условий синтеза чистых однофазных образцов различных кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , необходимых для детального изучения и их индивидуальных физических и химических свойств. В результате было показано, что практически чистые образцы R полимерной фазы  $C_{60}$  могут быть получены при давлении  $\sim 6$  ГПа, температурах  $\sim 600^\circ\text{C}$  и временах изотермической выдержки свыше  $1000$  секунд. Рентгеновская дифрактограмма образца практически чистой R фазы, полученного при

6.0 ГПа, 600°C и времени изотермической выдержки 2000 сек., приведена на Рис. 5.17. На Рис.5.17 представлена также расчетная дифрактограмма R фазы  $C_{60}$ , построенная с



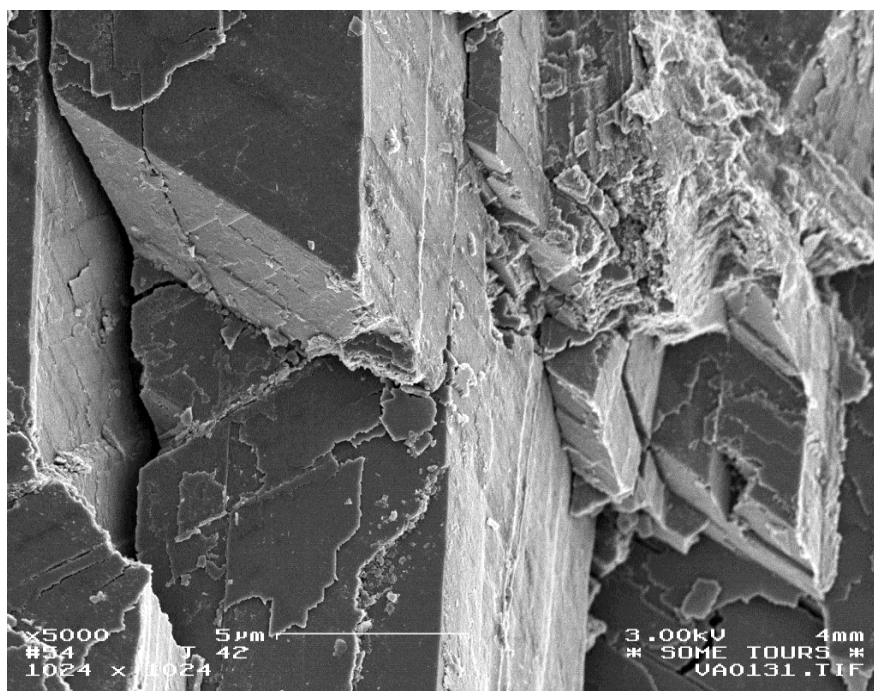
**Рис. 5.17.** Рентгеновская дифрактограмма образца R полимерной фазы  $C_{60}$  и расчетная дифрактограмма R полимерной фазы  $C_{60}$  с  $R\bar{3}m(60^\circ)$  типом симметрии.

использованием программного пакета LAZY ROUTINE и геометрии полимерного слоя, предложенной в работе [292]. Структурные характеристики полученной R полимерной фазы  $C_{60}$  даны в таблице 5.8.

Слоистую структуру R фазы  $C_{60}$  наглядно демонстрирует электронно-микроскопическое изображение скола образца, приведенное на Рис. 5.18. Данное изображение наглядно показывает гексагональный характер структурообразующего слоя R фазы, который проявляется в характерных значениях наблюдаемых углов сколов, составляющих 60 или 120°.

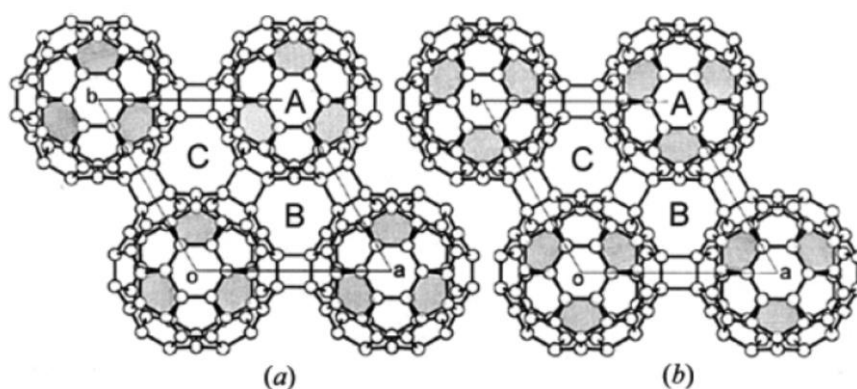
По данным таблицы 5.8., в первых структурных исследованиях пространственная группа R фазы  $C_{60}$  была определена как  $R\bar{3}m$ . Согласно структурной модели Нунеса-Ригуэйро и др. [32], R фаза представляет собой упаковку гексагональных полимерных слоев  $C_{60}$ , связанных слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Упаковка является трехслой-

ной ABC... типа, в которой центры кластеров  $C_{60}$  занимают позиции  $(0, 0, 0)$ ,  $(2/3, 1/3, 1/3)$  и  $(1/3, 2/3, 2/3)$ .



**Рис. 5.18.** Электронно-микроскопическое изображение скола образца ромбоэдрической полимерной фазы  $C_{60}$ .

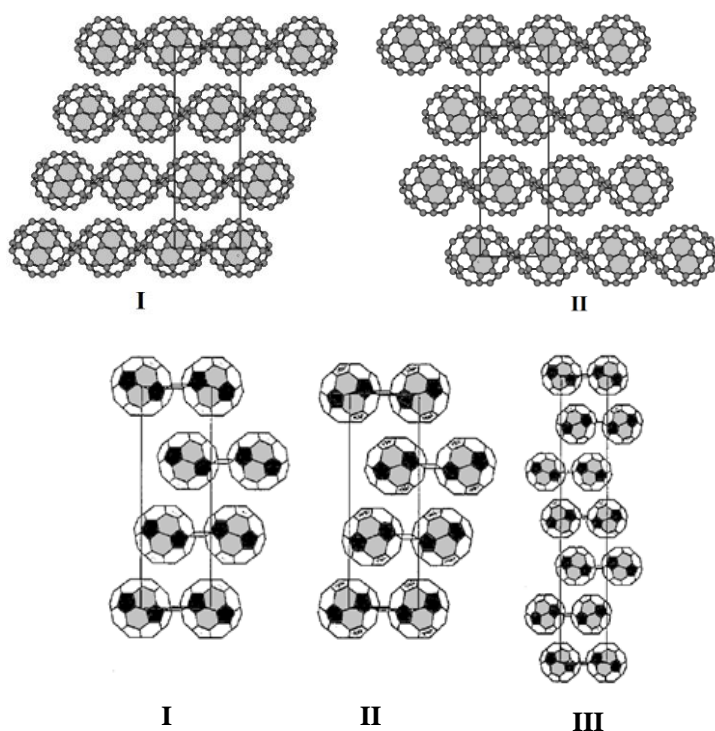
Однако полимерные слои  $C_{60}$  с гексагональной геометрией не имеют гексагональной симметрии, поскольку таковая отсутствует в самой молекуле, и являются тригональными. В отличие от упаковок слоев сферически симметричных атомов, как было впервые отмечено нами [282, 293], в таком случае появляется возможность образования полимерных слоев с различной ориентацией полимеризованных молекул.



**Рис. 5.19.** Фрагменты полимерных слоев  $C_{60}$ , характеризующихся различной ориентацией  $C_{60}$  в полимеризованном состоянии. Буквы А, В, С обозначают позиции кластеров  $C_{60}$  в последовательности слоев.

На Рис. 5.19 показано различие двух вариантов полимерного слоя, отличающихся поворотом  $C_{60}$  на угол  $60^\circ$  [299]. Различие ориентаций  $C_{60}$  в этих полимерных слоях четко прослеживается по различному положению пентагональных граней, выделенных на рисунке серым цветом.

При этом очевидно, что варианты упаковок полимерных слоев (a) и (b) типа с одинаковой ABC... последовательностью слоев оказываются не эквивалентными. Рис. 5.20 показывает ориентационное различие I и II моделей упаковок R фазы  $R\bar{3}m$  типа симметрии, условно обозначенных как  $R\bar{3}m$  и  $R\bar{3}m(60^\circ)$  в проекции на XOZ плоскость.



**Рис. 5.20.** Ориентационное упорядочение кластеров  $C_{60}$  в двух типах трехслойных /I –  $R\bar{3}m$  [32] и II –  $R\bar{3}m(60^\circ)$ / и одном варианте шестислойных (III) упаковок [293] ромбоэдрических полимерных слоев.

Отличительной особенностью упаковок полимерных слоев (a) и (b) типов (Рис. 5.19) является то, что в модели упаковки I, предложенной Нунесом-Ригуэиро и др. [32], контактные зоны соседних полимерных слоев приходятся на пентагональные грани кластеров  $C_{60}$ , а в предложенной нами модели R фазы – II соседние слои контактируют гексагональными гранями. С целью определения энергетической предпочтительности одной из



рассматриваемых моделей R фазы в работах [282, 293] был проведен расчет потенциальных энергий различных возможных типов упаковок «ромбоэдрических» полимерных слоев  $C_{60}$ . При этом наряду с трехслойными типами упаковок были рассмотрены и шестислойные варианты упаковок. Результаты этих расчетов, выполненных в предположении, что параметр « $a$ » во всех случаях равен  $9.19 \text{ \AA}$ , представлены в таблице 5.9.

Из сравнения энергий, приведенных в таблице 5.9, следует, что упаковка I ( $R\bar{3}m$ ) значительно менее устойчива, чем упаковка II ( $R\bar{3}m(60^\circ)$ ). Причем, как и в случае

**Таблица 5.9. Структурные и энергетические характеристики различных типов упаковок «ромбоэдрических» полимерных слоев  $C_{60}$  [282].**

Модель упаковки	$E_{\text{пот}}$	$E_{\text{вдв}}$ (ккал/моль)	$E_{\text{эл}}$	Пр.гр.	Z	$c$ ( $\text{\AA}$ )	Плотность ( $\text{г/см}^3$ )
I	- 44.564	- 47.214	2.650	$R\bar{3}m$	3	25.111	1.963
II	- 49.321	- 48.509	0.812	$R\bar{3}m(60^\circ)$	3	24.338	2.025
III	- 51.095	- 48.906	- 2.189	$R\bar{3}m$	6	49.034	2.010

упаковок «тетрагональных» полимерных слоев, энергетический выигрыш II варианта упаковки определяется прежде всего различием энергий электростатического отталкивания. Следует также отметить, что согласно выполненным расчетам шестислойный вариант упаковки ромбоэдрических слоев оказывается энергетически более выгодным, чем любой из трехслойных вариантов. Однако рентгенографические данные не подтверждают образование R фазы с удвоенным периодом ячейки « $c$ » равным  $\sim 49.00 \text{ \AA}$ . Возможной причиной того, что в результате полимеризации образуется не самая термодинамически выгодная конфигурация, может быть геометрический фактор, т.е. наличие или отсутствие близости структуры конечного продукта к структуре мономерной или промежуточной низкомолекулярной фазы, на основе которой происходит непосредственное формирование конечного продукта.

Несмотря на показанную энергетическую предпочтительность предложенной нами структурной модели R фазы  $C_{60}$ , окончательное решение этого вопроса требовало получе-

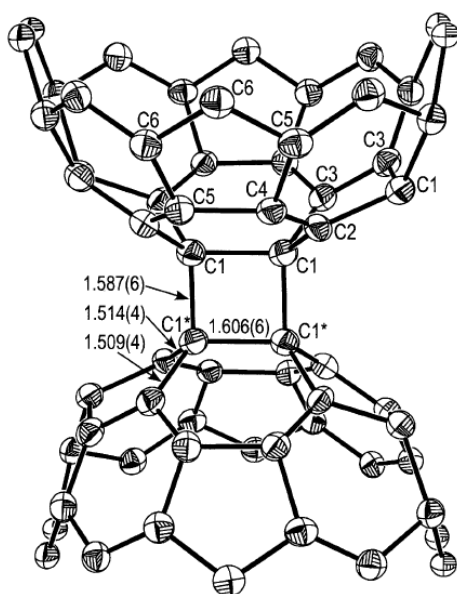
ния и проведения рентгеноструктурных исследований монокристаллического образца R фазы C<sub>60</sub>.

### 5.3.2. Уточнение структуры ромбоэдрической полимерной фазы C<sub>60</sub>

Уточнение структуры ромбоэдрической полимерной фазы C<sub>60</sub> на основе рентгеноструктурных исследований монокристаллических образцов первыми удалось осуществить Чену с соавторами [300]. Монокристаллические образцы R фазы были получены в результате полимеризации монокристаллов мономерной ГЦК фазы C<sub>60</sub> в течение 1 часа при 5 ГПа и 500°C. В качестве твердой среды, передающей давление, в работе использовался гексагональный нитрид бора (h-BN). Процедура уточнения 49 структурных параметров осуществлялась с использованием 442 рефлексов, интенсивности которых отвечали условию  $I > 2\sigma(I)$ . Итоговое значение R фактора составило 0.0679. Расчеты выполнялись с использованием программного пакета SHELX 97. Полученные значения структурных параметров R фазы оказались равными:  $a=9.175$ ,  $c=24.568$  Å,  $V=1791.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z=3$ ,  $d_{\text{расчет}}=2.004$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа –  $R\bar{3}m$  (60°).

При этом было особо отмечено [300], что попытки уточнения структурных данных с использованием координат шести независимых атомных позиций, предложенных в структурной модели Нунеса-Ригуэйро и др. [32], были «систематически безуспешными» и приводили к завышенным значениям R фактора ~ 0.408. В то же время анализ полученных данных с использованием предложенной нами [282, 293] структурной модели R фазы полностью подтвердил ее правильность. В результате Ченом с соавторами проведено уточнение координат шести независимых атомов в элементарной ячейке R фазы и соответственно определение всех длин углерод-углеродных связей и углов между ними.

На Рис. 5.21, взятом из работы [300], приведен фрагмент структуры ромбоэдрического полимера C<sub>60</sub> с указанием длин связей, входящих в связующий межмолекулярный цикл и непосредственно примыкающих к этому циклу.



**Рис. 5.21.** Фрагмент структуры ромбоэдрического полимера  $C_{60}$ . Значения межатомных расстояний приведены в ангстремах (Å) [300].

Согласно данным, приведенным на Рис. 5.21, длина межмолекулярных С–С связей составляет 1.587 Å, а внутримолекулярных С–С связей, входящих в четырех-членный связующий цикл – 1.606 Å. Длины остальных связей кластера существенно меньше и все они находятся в интервале 1.344–1.514 Å. Согласно данным [300], размеры кластера  $C_{60}$  вдоль  $a$  и  $c$  направлений кристаллической ячейки составляют соответственно:  $D_a = 7.588$  и  $D_c = 6.236$  Å.

### *Заключение*

- На основании систематического изучения кинетики превращений мономерной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  при различных давлениях, температурах и временах изотермической выдержки от 1 до 100000 секунд определены оптимальные  $p$ ,  $T$  параметры и времена синтеза однофазных образцов 3 типов кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ : орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической. При этом было показано, что для получения однофазных образцов кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , наряду с выбором оптимальных  $p, T$  параметров синтеза, особое значение имеет выбор  $p, T$  маршрута достижения задан-

ных параметров синтеза или, другими словами, выбор фазы предшественника, непосредственное превращение которой ведет к образованию синтезируемой полимерной фазы.

- В работе впервые отмечена особая роль явления ориентационной политипии в формировании кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$  на основе упаковок линейных и различных типов двумерных полимеров  $C_{60}$ .
- Учитывая специфику твердофазной полимеризации  $C_{60}$  при высоких давлениях, предложена методика синтеза монокристаллических образцов полимерных фаз  $C_{60}$  в аппаратах высокого давления с выраженным одноосным сжатием с использованием твердых или затвердевающих в процессе обработки сред, передающих давление. Переход от методов гидростатического сжатия к обработке монокристаллов фуллерита  $C_{60}$  в условиях выраженного одноосного сжатия, обеспечивающего преимущественный рост одного из ряда возможных структурных вариантов (доменов), позволил получить качественные монокристаллы орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$ , удовлетворяющие требованиям структурного анализа с использованием монокристалльных рентгеновских дифрактометров.
- В результате данных исследований проведено существенное уточнение структурных характеристик всех известных кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ .
- В работе впервые выполнено прямое экспериментальное определение угла поворота полимерных цепей  $C_{60}$  относительно друг друга в орторомбической полимерной фазе  $C_{60}$ , подтвердившее, что кристаллическая упаковка линейных полимеров  $C_{60}$  действительно относится к  $Pmnn$ , а не предлагавшемуся ранее  $Immm$  типу симметрии.
- Экспериментально показано, что реальные образцы тетрагональной полимерной фазы, как правило, представляют собой смеси двух типов кристаллических упаковок «тетрагональных» полимерных слоев  $C_{60}$  с  $P4_2/mmc$  и  $Immm$  типом симметрии, относительное содержание которых в образцах определяется  $p$ ,  $T$  маршрутом обработки исходного фуллерита  $C_{60}$ .

- Установлено, что в случае ромбоэдрической полимерной фазы  $C_{60}$  наиболее стабильным вариантом кристаллической упаковки «гексагональных» полимерных слоев  $C_{60}$  является упаковка с  $R\bar{3}m(60^\circ)$ , а не с предполагавшимся ранее  $R\bar{3}m$  типом симметрии.
- Согласно выполненным оценкам потенциальных энергий кристаллических упаковок различных типов полимеров  $C_{60}$  энергетическая предпочтительность одних вариантов упаковок по отношению к другим, как правило, определяется различием вкладов энергий кулоновского взаимодействия в общую энергию системы.

## ГЛАВА 6. Колебательные спектры полимеризованных состояний $C_{60}$

Учитывая то, что превращения  $C_{60}$  при высоких давлениях сопровождаются понижением исходной симметрии мономерной молекулы, естественно полагать, что колебательная спектроскопия должна быть одним из наиболее эффективных методов изучения индуцируемой давлением полимеризации  $C_{60}$  и идентификации различных типов полимеризованных состояний  $C_{60}$ . И действительно, уже в первых работах, посвященных изучению зависимости колебательных характеристик фуллерита  $C_{60}$  от давления при комнатной температуре [29, 301, 302], было отмечено, что повышение давления приводит к постепенному уширению и уменьшению интенсивности 4 основных линий ИК спектра, три из которых ( $2F_{1u}$ ,  $3F_{1u}$ ,  $4F_{1u}$ ) демонстрируют возрастание частоты от давления, и одна ( $1F_{1u}$ ) – убывание. При этом было установлено [29], что обработка фуллерита  $C_{60}$  при давлениях  $\sim 6.0$  ГПа сопровождается появлением дополнительных пиков в ИК спектрах в области  $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , что было проинтерпретировано, как свидетельство протекания реакции полимеризации молекул  $C_{60}$ .

Однако полноценная идентификация полимеризованных состояний на основании колебательных спектров в этих первых работах не была осуществлена, т.к. любое более-менее обоснованное отнесение частот колебательных спектров требовало четкого представления о структурах полимеризованных состояний  $C_{60}$ , которые могут быть весьма разнообразными.

Расчеты колебательных спектров возможных типов полимеризованных состояний  $C_{60}$ , выполненные с использованием различных подходов [185-187, 190], позволили определить общий вид ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния света широкого ряда модельных полимеров  $C_{60}$ , включающего димер  $(C_{60})_2$ , разные типы тримерных и тетрамерных олигомеров  $C_{60}$ , линейные и двумерные полимеры  $C_{60}$ . Однако, поскольку для большинства теоретических методов расчета колебательных спектров характерны си-

стематическое завышение или занижение рассчитанных частот колебаний относительно их реальных значений и определенные проблемы расчета интенсивностей колебаний, прямое, без какой-либо параметризации, использование расчетных колебательных спектров для идентификации экспериментально полученных полимеризованных состояний  $C_{60}$  оказалось весьма проблематичным. Ситуация усугублялась еще и тем, что экспериментально получаемые полимеризованные состояния  $C_{60}$ , как правило, представляли собой не какой-то один полимер, а смесь нескольких типов полимеров  $C_{60}$ . И это становилось источником дополнительных ошибок при определении колебательного спектра того или иного типа полимера  $C_{60}$ , которые, в частности, были допущены и в наиболее известных работах по изучению колебательных спектров полимеризованных состояний  $C_{60}$  [31, 182, 183], отмеченных ранее в первой главе. Очевидно, что в этих условиях для однозначного определения колебательного спектра определенного типа полимера необходимо наличие чистого образца данного полимера или, в крайнем случае, наличие образцов полимерных смесей с доминирующим содержанием исследуемого полимера.

Развитие методов синтеза однофазных образцов орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$  позволило нам осуществить определение подлинно индивидуальных колебательных спектров линейных, «тетрагональных» и «ромбоэдрических» полимеров  $C_{60}$  и провести наиболее качественное отнесение частот этих колебательных спектров [222, 303-305]. На Рис.6.1 и 6.2 приведены ИК и КР спектры исходной мономерной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ , димеризованного состояния  $C_{60}$  с содержанием димера  $(C_{60})_2 \sim 80\%$  мол., и практически чистых образцов О, Т и R полимерных фаз  $C_{60}$ , полученных в ходе настоящего исследования. В таблице 6.1 представлены классификация колебательных мод индивидуальной молекулы  $C_{60}$ , предложенная Мартином и др. [115], и выполненный на этой основе вариант отнесения экспериментально наблюдавшихся нами частот ИК и КР спектров исходного фуллерита  $C_{60}$ , димеризованного состояния, образцов О, Т и R полимерных фаз  $C_{60}$  [222].

Пропускание, отн. ед.

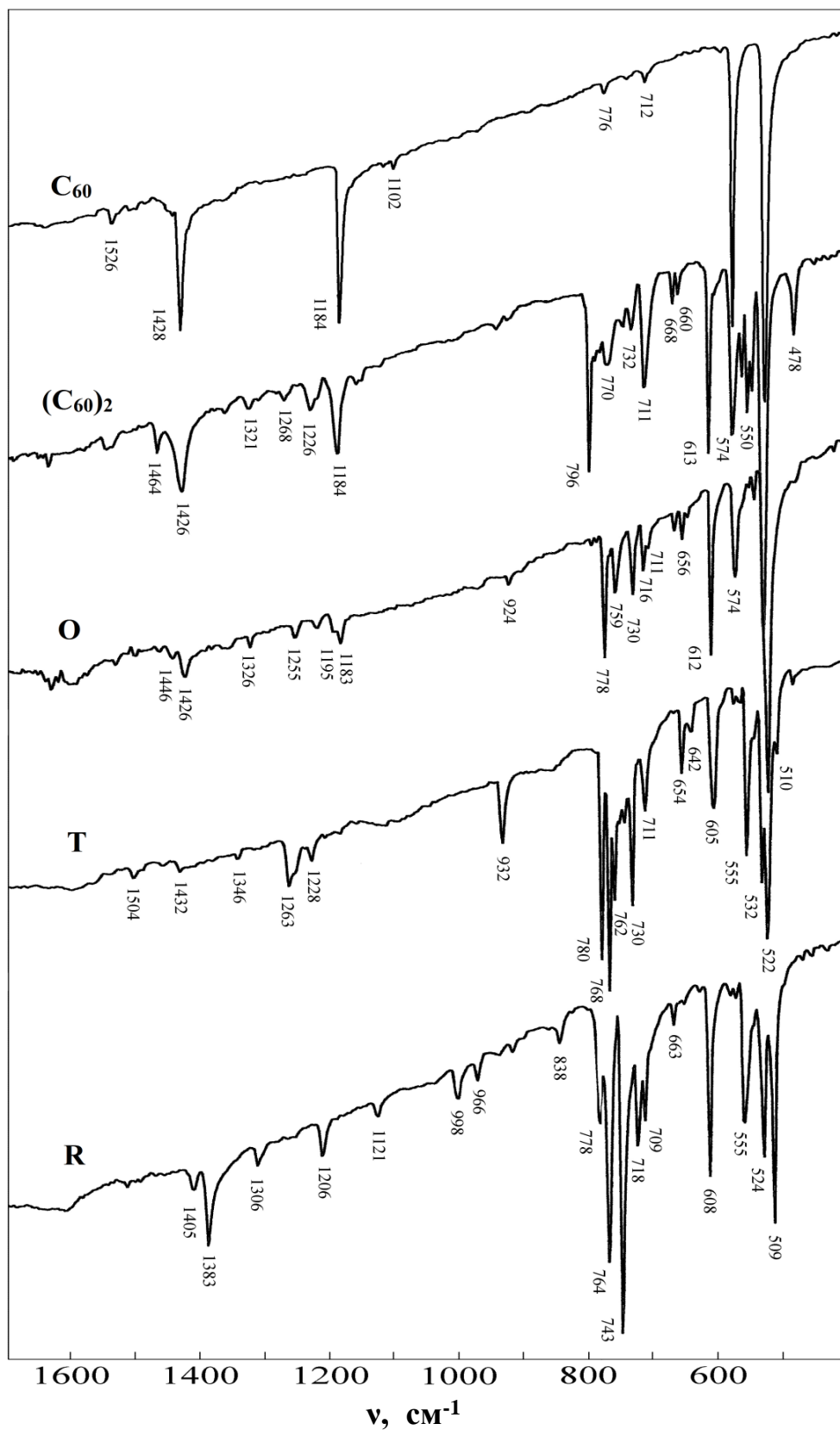


Рис. 6.1. ИК спектры пропускания ГЦК фазы исходного фуллерита C<sub>60</sub>, димеризованного состояния с содержанием димера (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub> 80% мол., образцов орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз C<sub>60</sub> [222].



Интенсивность КР, отн. ед.

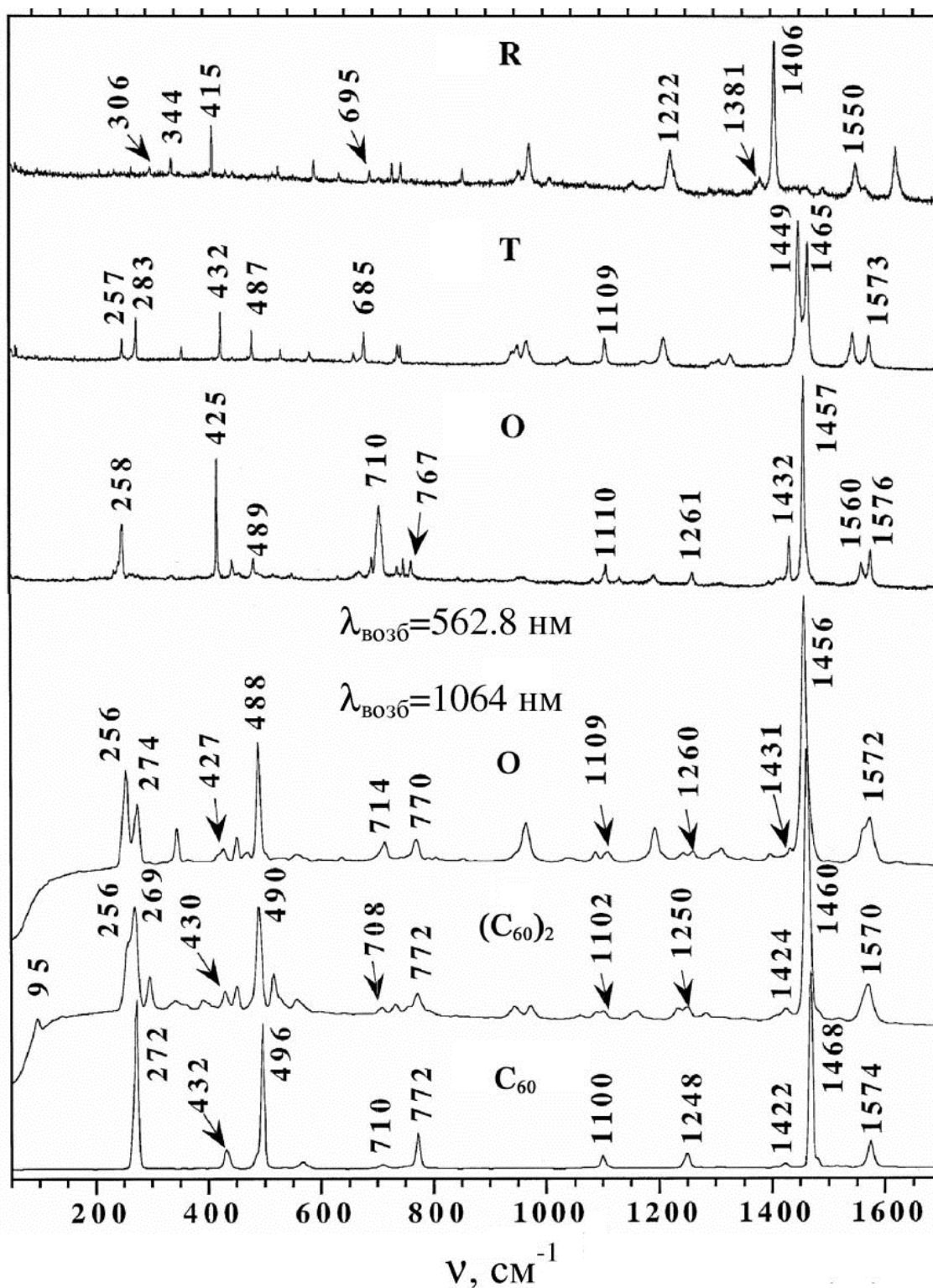


Рис. 6.2. КР спектры ГЦК фазы исходного фуллерита C<sub>60</sub>, димеризованного состояния с содержанием димера (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub> 80% мол., образцов орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз C<sub>60</sub> [222].

**Таблица 6.1** Классификация колебательных мод индивидуальной молекулы  $C_{60}$  [115] и отнесение экспериментально наблюдавшихся частот ИК и КР спектров исходного фуллерита  $C_{60}$ , димеризованного состояния, образцов орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$  [222].

[115]	ГЦК $C_{60}$		$(C_{60})_2$		О		Т		R	
	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
1600 $H_u(7)$ 1596 $G_g(6)$										1626 1620
1576 $H_g(8)$ 1567 $H_g(8)$ 1544 $F_{2g}(4)$ 1526 $G_u(6)$ 1484 $F_{1g}(3)$ 1479 $F_{1g}(3)$ 1470 $A_g(2)$ 1433 $F_{1u}(4)$ 1429 $F_{1u}(4)$ 1425 $H_g(7)$ 1418 $H_g(7)$ 1345 $G_g(5)$	1540	1574		1570 1556 1518		1572 1560		1573		1567 1550 1538
1484 $F_{1g}(3)$ 1479 $F_{1g}(3)$ 1470 $A_g(2)$ 1433 $F_{1u}(4)$ 1429 $F_{1u}(4)$ 1425 $H_g(7)$ 1418 $H_g(7)$ 1345 $G_g(5)$		1468	1464	1462		1457		1449		1493 1406
1433 $F_{1u}(4)$ 1429 $F_{1u}(4)$ 1425 $H_g(7)$ 1418 $H_g(7)$ 1345 $G_g(5)$	1428		1426		1446 1426				1405 1383	1381
1425 $H_g(7)$ 1418 $H_g(7)$ 1345 $G_g(5)$		1422		1424 1403 1348		1432 1396 1350				1354 1333 1315 1292
1330 $G_g(4)$ 1313 $F_{2u}(5)$						1310 1297		1308 1296		1306
1313 $F_{2u}(5)$ 1290 $G_u(5)$ 1252 $H_g(6)$	1312		1321		1326 1319		1346 1342			
1290 $G_u(5)$ 1252 $H_g(6)$	1295			1283 1250 1233		1260 1243		1259		1229 1222
1252 $H_g(6)$ 1242 $H_u(6)$		1248								
1242 $H_u(6)$	1240		1246		1260 1255 1246		1263 1254			
1222 $H_u(5)$	1218		1230 1226 1219		1228 1222 1214		1228			
1214 $F_{2g}(3)$ 1199 $G_g(3)$								1211 1176		1208 1186 1159
1199 $G_g(3)$				1159		1192				
1183 $F_{1u}(3)$	1184		1189 1184 1180		1195 1183				1206 1121	
1183 $F_{1u}(3)$ 1122 $A_u$ 1102 $H_g(5)$				1102 1188 1059		1109 1086		1109 1092		1077
1122 $A_u$ 1102 $H_g(5)$	1120 1100	1100								
1080 $G_u(4)$ 1038 $F_{2u}(4)$						1040		1044 1034		1012
1080 $G_u(4)$ 1038 $F_{2u}(4)$	1040									
973 $F_{1g}(2)$ 961 $G_g(2)$				972 943		965 945		970 955 945		977 956
973 $F_{1g}(2)$ 961 $G_g(2)$	963		940							
828 $H_u(4)$	828		920		924		932 898 882		998 966	
828 $H_u(4)$						853		864	838 778	858
797 $F_{2u}(3)$			796 785	801 792	778		780 768			
797 $F_{2u}(3)$ 778 $H_g(4)$ 775 $H_g(4)$										
778 $H_g(4)$ 775 $H_g(4)$	776	772	770 767	772 755		770 753		748 743		768 749

764 F <sub>2g</sub> (2)	765	762		742		735		733
753 G <sub>u</sub> (3)		755		759		765		764
		747				762		
		742						
739 G <sub>u</sub> (2)	739	737	733	738		747		743
		732		730		741		
		728		728		730		
712 F <sub>2u</sub> (2)	712	711		716		716		718
		706		711		711		709
				708				
709 H <sub>g</sub> (3)		710		708		714	713	709
						697	685	695
						676	667	
668 H <sub>u</sub> (3)	668	668		668	668	654		663
664 H <sub>u</sub> (3)		660		656		646		646
				649		642		
578 H <sub>u</sub> (2)		613		612	614	605		608
					596			
577 F <sub>1u</sub> (2)	576	574	576	576	577	565		555
						555		550
						546		
568 F <sub>1g</sub> (1)		567		562	566		588	595
				554	556		566	559
541 F <sub>2g</sub> (1)		546		543			538	533
	526	526	528	530		532		524
526 F <sub>1u</sub> (1)			515	526		522		509
						510		
		496	486	490		488	487	487
495 A <sub>g</sub> (1)		478				471		470
485 G <sub>g</sub> (1)	432	450	450			452	453	453
431 H <sub>g</sub> (2)		441	430			427	432	440
		428						415
			402					
402 G <sub>u</sub> (1)			392					
			365				363	
353 F <sub>2u</sub> (1)			342	338	346			344
342 H <sub>u</sub> (1)	272		295		274		282	306
272 H <sub>g</sub> (1)			269		256		279	273
			256				258	243
			95					

Как уже отмечалось [11], 174 колебания изолированной молекулы C<sub>60</sub>, обладающей исходной I<sub>h</sub> симметрией, распределены между 46 отдельными модами, из которых только 4 моды с симметрией F<sub>1u</sub> активны в ИК спектре и 10 (A<sub>g</sub> и H<sub>g</sub>) активны в КР спектре. Остальные 32 моды являются запрещенными по симметрии. В настоящее время на основании многочисленных экспериментальных и теоретических исследований проведено отнесение всех колебаний индивидуальной молекулы. В данной работе мы следуем вариан-

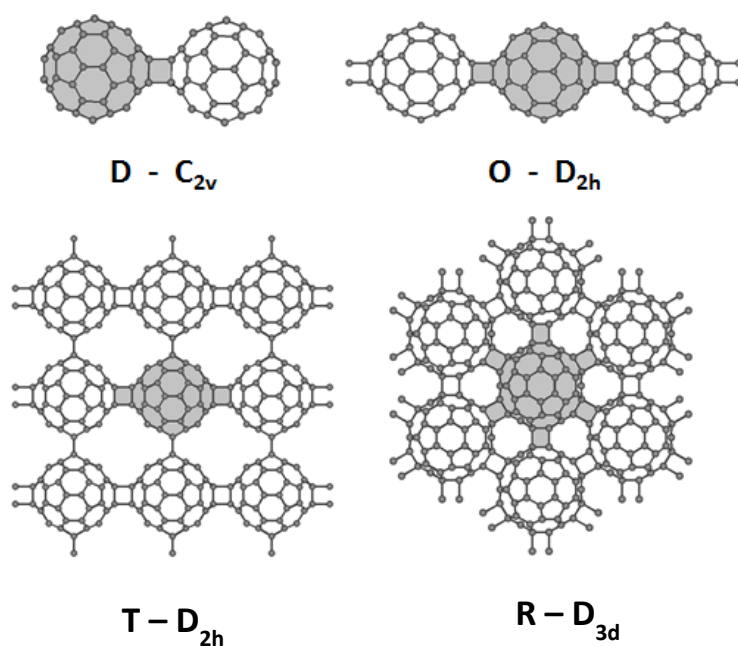
ту интерпретации колебательного спектра  $C_{60}$ , предложенному Мартином и др. [115], как наиболее, на наш взгляд, обоснованному.

Известно, что любое понижение симметрии молекулы должно сопровождаться снятием вырождения ряда мод и активацией запрещенных по симметрии колебаний. В случае  $C_{60}$  появление дополнительных линий наблюдается уже в колебательных спектрах мономерных ГЦК и ПК фаз фуллерита в связи с понижением сайт-симметрии молекулы  $C_{60}$  в кристаллической решетке, поскольку позиция молекулы  $C_{60}$  в высокотемпературной ГЦК фазе фуллерита имеет симметрию  $T_h$ , а в низкотемпературной ПК фазе –  $S_6$  [11, 306]. Фактором понижения симметрии является также естественное изотопное замещение части изотопов углерода  $^{12}C$  изотопом  $^{13}C$  [100, 103, 113, 307]. Однако в целом, эффекты кристаллического поля и изотопного замещения приводят к появлению относительно слабых дополнительных линий в колебательных спектрах твердых мономерных фаз  $C_{60}$ , доминирующими в которых по-прежнему остаются ИК и КР активные моды индивидуальной молекулы  $C_{60}$ .

Но ситуация изменяется при образовании полимеров  $C_{60}$ . Появление ковалентных межмолекулярных связей радикально понижает симметрию системы, что приводит к заметным изменениям колебательных спектров. Однако, если допустить, что при образовании ковалентных связей между соседними молекулами  $C_{60}$  изменения в их структуре относительно невелики и носят локальный характер, то можно полагать, что и формы колебаний фуллерена  $C_{60}$  будут схожи с формами колебаний мономерных звеньев образующихся полимеров  $C_{60}$ . Качественные изменения колебательных спектров, возникающие по этой причине, могут быть связаны с расщеплением вырожденных мод и небольшим сдвигом положения пиков ИК и КР спектров, относящихся к изолированной молекуле  $C_{60}$ , появлением новых ИК и КР линий, возникающих благодаря смешению различных мод с подобными частотами [187]. В случаях, когда полимеризованные состояния имеют четкую регулярную структуру и достаточную протяженность, естественным способом интер-

претации ИК и КР спектров полимеров является отнесение полос в спектрах этих соединений к порождающим их модам мономера  $C_{60}$  на основании теоретико-групповых представлений об активации и расщеплении колебаний исходной молекулы в соответствии с симметрией мономерных звеньев полимеров  $C_{60}$  [308]. Несмотря на определенные ограничения такого подхода, связанные с тем, что предположение о слабом изменении форм и смещении частот колебательных мод  $C_{60}$  при образовании ковалентных связей между мономерными звеньями не всегда справедливо, в целом его использование при интерпретации колебательных спектров в отсутствие квантово-механических расчетов высокого уровня оказывается весьма продуктивным. Данный подход к интерпретации колебательных спектров полимеров  $C_{60}$  был применен в настоящем исследовании [222].

Рис. 6.3 представляет фрагменты различных полимеризованных состояний  $C_{60}$  с выделенными мономерными звеньями.



**Рис.6.3. Фрагменты различных (D, O, T, R) полимеров  $C_{60}$  с указанием типа симметрии выделенных мономерных звеньев.**

Согласно Рис.6.3, мономерные звенья орторомбического (O) и тетрагонального (T) полимеров  $C_{60}$  обладают симметрией точечной группы  $D_{2h}$ , а ромбоэдрического полимера

– группы  $D_{3d}$ . Соответствующие полные представления для их «внутримолекулярных» колебаний имеют вид:

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{O}, \text{T}) = 24A_g + 21B_{1g} + 21B_{2g} + 21B_{3g} + 21A_u + 22B_{1u} + 22B_{2u} + 22B_{3u}.$$

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{R}) = 16A_{1g} + 14A_{1u} + 13A_{2g} + 15A_{2u} + 29E_g + 29E_u$$

Для кластера  $C_{60}$  с  $D_{2h}$  симметрией число ИК- и КР- активных мод равно соответственно 66 ( $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$ ) и 87 ( $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$ ). Из корреляции неприводимых представлений групп  $I_h$ ,  $D_{2h}$  и  $D_{3d}$  (Таблица 6.2) следует, что все вырожденные колебания фуллере-на  $C_{60}$  должны проявляться в ИК и КР спектрах О и Т полимеров  $C_{60}$ .

**Таблица 6.2. Корреляция неприводимых представлений точечных групп  $I_h$ ,  $D_{2h}$  и  $D_{3d}$ .**

$I_h$	$D_{2h}$	Расщепление	$D_{3d}$	Расщепление
$A_g$	$A_g$	$1 \rightarrow 1$	$A_{1g}$	$1 \rightarrow 1$
$F_{1g}$	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$0 \rightarrow 3$	$A_{2g} + E_g$	$0 \rightarrow 1$
$F_{2g}$	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$0 \rightarrow 3$	$A_{2g} + E_g$	$0 \rightarrow 1$
$G_g$	$A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$0 \rightarrow 4$	$A_{1g} + A_{2g} + E_g$	$0 \rightarrow 2$
$H_g$	$2A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$1 \rightarrow 5$	$A_{1g} + 2E_g$	$1 \rightarrow 3$
$A_u$	$A_u$	$0 \rightarrow 0$	$A_{1u}$	$0 \rightarrow 0$
$F_{1u}$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$1 \rightarrow 3$	$A_{2u} + E_u$	$1 \rightarrow 2$
$F_{2u}$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$0 \rightarrow 3$	$A_{2u} + E_u$	$0 \rightarrow 2$
$G_u$	$A_u + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$0 \rightarrow 3$	$A_{1u} + A_{2u} + E_u$	$0 \rightarrow 2$
$H_u$	$2A_u + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$0 \rightarrow 3$	$A_{1u} + 2E_u$	$0 \rightarrow 2$

Согласно данным Табл. 6.2, в случае понижения симметрии до точечной группы  $D_{3d}$ ,  $G_g$  и  $H_g$  моды должны расщепляться в КР спектре на две и три компоненты, соответственно. При этом трижды вырожденные F моды могут быть активированы только как синглеты, т.к. одна из компонент расщепления  $A_{2g}$  не является активной. В ИК спектре все нечетные икосаэдрические моды должны расщепляться на дублеты. Единственной запрещенной при этом является мода  $A_{1u}$  типа. В результате для кластера  $C_{60}$  с  $D_{3d}$  симметрией могут наблюдаться 45 линий ( $16A_{1g} + 29E_g$ ) в КР спектре и 44 линии ( $15A_{2u} + 29E_u$ ) в ИК спектре.

Согласно Рис. 6.3, димерная молекула  $(C_{60})_2$  в целом также принадлежит точечной группе  $D_{2h}$  и ее колебательное представление включает следующие неприводимые представления:

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_{60})_2 = 47A_g + 44B_{1g} + 44B_{2g} + 42B_{3g} + 43A_u + 44B_{1u} + 44B_{2u} + 46B_{3u}$$

Вследствие этого в колебательных спектрах димерной молекулы  $(C_{60})_2$  ожидается присутствие 134 моды ( $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$ ), активных в ИК, и 177 ( $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$ ) мод, активных в КР спектре, включая также межшаровые колебания.

Однако в отличие от О и Т полимеров  $C_{60}$ , в которых центр инверсии находится в центре кластера  $C_{60}$ , в димерной молекуле он располагается в центре четырех-членного цикла, связывающего две молекулы фуллерена. В результате симметрия мономерного звена димерной молекулы понижается до  $C_{2v}$  группы. Потеря центра инверсии молекулярным кластером  $C_{60}$  приводит не только к снятию вырождения, но и активации всех вырожденных икосаэдрических мод как в ИК, так и КР спектрах.

Таким образом, теоретико-групповой анализ предсказывает наличие более 300 колебательных мод для димерной молекулы  $(C_{60})_2$ , свыше 150 мод для колебаний кластера  $C_{60}$  в О и Т полимерах и почти 100 колебательных мод для  $C_{60}$  в варианте R полимера. Эти колебательные моды распределены между ИК и КР спектрами, с некоторым численным превышением доли КР-активных мод над ИК-активными. Реальные ИК и КР спектры различных полимеров  $C_{60}$  (Рис. 6.1–6.2) содержат только по несколько десятков четко идентифицируемых линий. Это позволяет заключить, что никакие дополнительные варианты понижения симметрии, связанные с эффектами, отличными от образования ковалентных межмолекулярных связей, в рассматриваемой системе не играют существенной роли. Причиной отсутствия всех теоретически предсказанных линий в экспериментальных спектрах, очевидно, объясняется в основном их недостаточной интенсивностью. Тем не менее, большинство порождаемых мод наблюдается в спектрах полимеров  $C_{60}$  и может быть отнесено, в первом приближении, довольно обоснованно.

Так, в ИК спектре димера четко выделяются четыре  $F_{1u}$  – производные полосы, положения максимумов интенсивности которых находятся в рамках  $3\text{ см}^{-1}$  интервала от положений максимумов порождающих икосаэдрических мод. Относительная интенсивность  $F_{1u}(2-4)$  мод в димере заметно снижается. Полосы при  $526$  и  $574\text{ см}^{-1}$  имеют асимметричный профиль. Ширина полосы при  $1426\text{ см}^{-1}$  возрастает до  $20\text{ см}^{-1}$ .  $F_{1u}(3)$  порождающая мода расщепляется на дублет  $1184/1189\text{ см}^{-1}$  с низкочастотным плечом.

Расщепление икосаэдрических мод в цепном (1D) полимере является более выраженным: плечо вблизи  $530\text{ см}^{-1}$  для  $F_{1u}(1)$  полосы разрешается. Ширина полосы при  $576\text{ см}^{-1}$  увеличивается вдвое по сравнению с  $F_{1u}(2)$  модой изолированной молекулы  $C_{60}$ . В результате расщепления  $F_{1u}(3-4)$  мод появляются полосы при  $1195$  и  $1446\text{ см}^{-1}$ .

В Т и R полимерах  $C_{60}$  наблюдается ожидаемое поведение  $F_{1u}(1)$  моды, связанное с ее расщеплением на триплет с  $510/522/532\text{ см}^{-1}$  компонентами и, соответственно, на дублет с  $509/524\text{ см}^{-1}$  компонентами.  $F_{1u}(2)$  мода в R фазе также расщепляется на две линии ( $550$  и  $555\text{ см}^{-1}$ ). В Т фазе в этой области наблюдается одна сильная линия при  $555\text{ см}^{-1}$  и две слабые при  $546$  и  $565\text{ см}^{-1}$ . Никаких четко выделенных полос не наблюдается в области  $F_{1u}(3-4)$  мод в тетрагональной структуре. В R фазе кандидатами на роль производных  $F_{1u}(4)$  моды являются четкая линия при  $1383\text{ см}^{-1}$  и слабая полоса при  $1405\text{ см}^{-1}$ . При этом  $F_{1u}(3)$  мода расщепляется на две полосы при  $1121$  и  $1206\text{ см}^{-1}$ .

В предыдущих исследованиях ИК спектров полимеризованных состояний  $C_{60}$  указывалось на то, что максимальная активация колебаний, запрещенных по симметрии в мономере  $C_{60}$ , наблюдается в спектральной области  $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$  [29, 31]. Это неудивительно, поскольку в этом узком интервале в исходном фуллерене  $C_{60}$  находятся 4 моды нечетной симметрии при  $712/F_{2u}(2)$ ,  $739/G_u(2)$ ,  $753/G_u(3)$ ,  $797/F_{2u}(3)\text{ см}^{-1}$ , которые должны быть активированы [115].

Наиболее замечательной чертой ИК спектра димера  $(C_{60})_2$  в этой области является сильная полоса при  $796\text{ см}^{-1}$  и дублет при  $711/706\text{ см}^{-1}$ , которые легко приписать произ-



водным от  $F_{2u}(3)$  и, соответственно,  $F_{2u}(2)$  мод. Полоса при  $785\text{ см}^{-1}$  может быть формально рассмотрена как вторая компонента  $F_{2u}(3)$ , хотя она может иметь и другую природу. Слабый триплет  $728/732/737\text{ см}^{-1}$  приписан производной  $G_u(2)$  моды. Полосы при  $747\text{ см}^{-1}$  и очень слабая при  $755\text{ см}^{-1}$  связаны с  $G_u(3)$  модой. В ИК спектре димера также могут быть выделены полоса при  $770\text{ см}^{-1}$  со слабым плечом при  $767\text{ см}^{-1}$  и линия при  $762\text{ см}^{-1}$ . Причиной их появления является активация в димере четных икосаэдрических мод  $H_g(4)$  и, соответственно,  $F_{2g}(2)$ .

ИК спектры О, Т и R полимеров  $C_{60}$  в этой области, как и предсказывалось, оказываются проще.  $F_{2u}(2)$  мода в полимерных фазах расщепляется на дублеты с очень близкими значениями волновых чисел:  $711\text{--}716\text{ см}^{-1}$  для О и Т полимеров и  $709\text{--}718\text{ см}^{-1}$  для R полимеров. Однако относительные интенсивности этих линий в различных полимерах существенно различаются. В О полимере полоса при  $711\text{ см}^{-1}$  имеет заметное плечо, которое можно рассматривать в качестве третьей компоненты расщепления.  $G_u(2)$  мода трансформируется в триплеты  $728/730/738$  в случае О,  $730/741/747\text{ см}^{-1}$  для Т полимеров  $C_{60}$  и наиболее интенсивную полосу при  $743\text{ см}^{-1}$  в спектре R фазы. Сильные узкие линии при  $759$  (О),  $762$  (Т) и  $764$  (R)  $\text{см}^{-1}$  происходят от  $G_u(3)$  моды  $C_{60}$ .  $F_{2u}(3)$  икосаэдрическая мода смягчается до  $778$  (О, R) и  $780$  (Т)  $\text{см}^{-1}$ . При этом соответствующая полоса в О полимере является довольно широкой, что, возможно, свидетельствует о присутствии в ней другой компоненты расщепления. В спектре Т фазы эта дополнительная компонента заключена в широкой полосе при  $768\text{ см}^{-1}$ .

В спектральной области  $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$  наблюдаются характеристические линии для всех полимеризованных состояний  $C_{60}$ . Сильные полосы при  $613$  (D),  $612$  (O),  $605$  (T) и  $608$  (R)  $\text{см}^{-1}$  отчетливо свидетельствуют о существенной трансформации исходного фуллерена  $C_{60}$ . Возможным объяснением происхождения этих полос может быть предположение о значительном ( $\sim 30\text{ см}^{-1}$ ) голубом смещении производных икосаэдрической  $H_u(2)$  моды. Немного выше в соответствии с предсказаниями теоретико-группового анализа

наблюдаются группы полос производных  $H_u(3)$  моды: полосы при 660 и 668  $\text{см}^{-1}$  для димера, хорошо разрешенные триплеты при 649/656,668 и 642/646/654  $\text{см}^{-1}$  для О и Т полимеров и дублет при 646/663  $\text{см}^{-1}$  для R фазы.

В диапазоне между  $F_{1u}(1)$  и  $F_{1u}(2)$  модами в спектре димера наблюдаются довольно интенсивные полосы поглощения при 546, 550 и 561  $\text{см}^{-1}$ . В спектре цепного (О) полимера  $C_{60}$  в этой области видны слабые линии при 543, 554 и 562  $\text{см}^{-1}$ . Появление этих линий не может быть связано с  $F_{1u}$  модами, поскольку они уже расщеплены в спектрах этих образцов. К тому же расстояние между наблюдаемыми линиями представляется слишком большим, чтобы их происхождение можно было приписать расщеплению. Поэтому происхождение этих полос было связано с  $F_{1g}(1)$  и  $F_{2g}(1)$  модами  $C_{60}$ . Появление такого рода полос является естественным для спектра димера  $(C_{60})_2$ , тогда как их наблюдение в спектре цепного полимера требует своего объяснения. По нашему мнению, присутствие запрещенных по симметрии мод в спектре О полимера предполагает наличие в образцах некоторого количества олигомеров  $C_{60}$  с четным числом мономерных звеньев или какого-то другого типа переходных состояний типа разветвленных полимерных структур.

Наличие этих примесных фракций вероятно объясняет и присутствие в ИК спектре О фазы слабой полосы при 785  $\text{см}^{-1}$ . Определенным свидетельством примесного происхождения этой полосы является то, что она отсутствует как в спектре синтетического димера, полученного механохимическим путем [259, 296], так и в спектрах любой чистой полимерной фазы.

В области 400–500  $\text{см}^{-1}$  ярко выраженные спектральные линии наблюдаются только в спектре димера. Это полоса при 478  $\text{см}^{-1}$  с плечом на 486  $\text{см}^{-1}$ , происходящие от  $G_g(1)$  и  $A_g(1)$  мод, и несколько слабых полос при 450, 441 и 428  $\text{см}^{-1}$ , восходящих к  $H_g(2)$  моде.

С аналитической точки зрения существенный интерес представляет интервал частот 800–1000  $\text{см}^{-1}$  относящийся к области, так называемых, «отпечатков пальцев». В этой области наблюдаются характеристические линии для различных типов полимеров  $C_{60}$ . В

спектре димера здесь присутствуют две слабые линии при 920 и 940  $\text{см}^{-1}$ , слабая линия при 924  $\text{см}^{-1}$  относится к линейным полимерам  $\text{C}_{60}$ . Характеристическими линиями Т фазы является полоса при 932  $\text{см}^{-1}$ , наиболее интенсивная среди всех полимеризованных состояний  $\text{C}_{60}$  в этой области, и две слабые полосы при 882 и 898  $\text{см}^{-1}$ . В спектре R фазы наблюдаются две слабые полосы при 966 и 998  $\text{см}^{-1}$ . Ближайшими порождающими модами нечетной симметрии в этой области являются  $\text{H}_u(4)$  мода при 828  $\text{см}^{-1}$  и  $\text{F}_{2u}(4)$  мода при 1038  $\text{см}^{-1}$ , приблизительно равноотстоящие от наблюдаемых линий. Однако, учитывая систематический голубой сдвиг порождаемых мод и их общую природу в данном случае, в качестве порождающей икосаэдрической была выбрана  $\text{H}_u(4)$  мода.

В области выше 1000  $\text{см}^{-1}$ , за исключением  $\text{F}_{1u}$  – порожденных мод, наблюдаются несколько слабых полос. Триплеты при 1219/1226/1230 и 1214/1222/1228  $\text{см}^{-1}$  и широкая полоса при 1228, присутствующие в спектрах димера и соответственно О и Т фаз, происходят от  $\text{H}_u(5)$  моды. Происхождение слабой полосы димера при 1246  $\text{см}^{-1}$ , мультиплетов при 1246/1255/1260  $\text{см}^{-1}$  (О) и 1254/1263  $\text{см}^{-1}$  (Т) было отнесено к  $\text{H}_u(6)$  моде. Ряд полос при 1306, 1321, 1319/1326, 1342/1346  $\text{см}^{-1}$  в спектре R фазы был приписан  $\text{F}_{2u}(5)$  производным. Полоса при 1464  $\text{см}^{-1}$  в спектре димера в отсутствие других кандидатов была отнесена к  $\text{A}_g(2)$  производным.

При рассмотрении КР спектров полимеризованных состояний  $\text{C}_{60}$  следует иметь в виду предрезонансные условия возбуждения в видимом и ближнем ИК диапазонах. В случае исходного фуллерена это приводит к радикальным изменениям относительных интенсивностей разрешенных колебательных полос при переходе от зеленой (514.5 нм) к инфракрасной (1064 нм) возбуждающей лазерной линии. Процессы полимеризации приводят к существенной модификации электронной структуры материала, в котором появляются различные типы дефектов, т.е. происходят дополнительные изменения условий для возможного резонанса. В ходе данного исследования было обнаружено, что наиболее информативные КР спектры димера и цепных (О) полимеров  $\text{C}_{60}$  удастся получить при исполь-

зовании инфракрасного возбуждения и Фурье анализатора. Тогда как высококачественные КР спектры Т и R фаз удается регистрировать только при использовании в качестве источника возбуждения желтой и зеленой линий  $\text{Ar}^+/\text{Kr}^+$  лазера. Поэтому при анализе КР спектров в дальнейшем будут рассматриваться сдвиги и расщепления икосаэдрических мод, наблюдавшиеся в оптимальных условиях регистрации того или иного спектра.

В КР Фурье спектре димеризованного состояния, приведенного на Рис 6.2, красное смещение  $A_g(1$  и  $2)$  мод  $C_{60}$  составляет соответственно 6 и  $8 \text{ см}^{-1}$ . Вырождение  $H_g$  мод частично снимается. При этом  $H_g(1)$  мода расщепляется, по крайней мере, до триплета, тогда как видимое расщепление большинства других мод  $H_g$  происходит до дублета. Из производных других четных мод наиболее выраженными являются производные  $G_g(2)$  и  $F_{1g}(2)$  мод при 943 и  $972 \text{ см}^{-1}$ , остальные присутствуют в спектре в виде плечей или как очень слабые линии. Нечетные порождающие моды представлены производными  $G_u$  мод при 392/402, 733, 1059 и  $1283 \text{ см}^{-1}$ , а также производными  $H_u(1)$ ,  $F_{2u}(1)$  и  $F_{1u}(1)$  мод при 342, 365 и  $515/528 \text{ см}^{-1}$ . Новая полоса, возникающая в спектре димера при  $95 \text{ см}^{-1}$ , может быть приписана полносимметричному межшаровому колебанию. Частота этого колебания, как уже отмечалось, хорошо согласуется с ее теоретически предсказанным значением [185]. Следует отметить, что КР спектр, полученного нами димеризованного состояния  $C_{60}$ , строго совпадает со спектром  $(C_{60})_2$ , синтезированного на основе механохимических реакций [296, 309], и в отличие от ИК спектров не содержат никаких дополнительных линий.

В спектре цепного (О) полимера  $C_{60}$  смягчение исходных  $A_g(1, 2)$  мод равно соответственно 8 и  $12 \text{ см}^{-1}$  (Рис. 6.2). Величина расщепления  $H_g$  мод увеличивается. Производные нечетных икосаэдрических мод исчезают в соответствии с симметричными предсказаниями. Полосы происходящие от четных мод, предположительно от  $G_g(1,3,4)$  и  $F_{1u}(2)$  при, соответственно, 471, 1192, 1310 и  $965 \text{ см}^{-1}$ , возрастают по интенсивности. КР спектры димеризованного состояния и О фазы, полученные с использованием в качестве источника возбуждения зеленой (514.5 нм) линии, оказываются несколько менее информативны-

ми. При этом в обоих случаях наблюдается повышение интенсивности  $H_g$  мод и производных  $F_{1g}(2)$  и  $G_g(2)$  мод, проявляющихся ниже  $1000\text{ см}^{-1}$ . Сравнение спектров О полимера  $C_{60}$ , полученных с использованием желтой  $Kr^+(568.2\text{ нм})$  и ближней ИК ( $1064\text{ нм}$ ) линий возбуждения (Рис 6.2) показывает, что смена источника возбуждения приводит к существенному перераспределению интенсивностей не только между производными различных мод, но также и в рамках компонент каждого расщепления икосаэдрического колебания. Яркие примеры такого перераспределения демонстрируют  $H_g$  моды. Так в спектре, возбужденном желтой  $Kr^+$  линией, производные  $H_g(1)$  моды наблюдаются как полоса при  $258\text{ см}^{-1}$  с низкочастотным плечом и очень слабая линия при  $271\text{ см}^{-1}$ , вместо мощного дублета  $256/274\text{ см}^{-1}$ , возбуждаемого в ближнем ИК диапазоне.  $H_g(2,3)$  моды, которые были слабыми широкими полосами при  $427$  и  $714\text{ см}^{-1}$ , на желтом излучении превращаются в сильные полосы при  $425$  и  $710\text{ см}^{-1}$ , которые выходят на второе и третье место по величине интенсивностей среди всех линий КР спектра.  $H_g(4)$  мода расщепляется на триплет при  $742/753/767\text{ см}^{-1}$ , тогда как  $H_g(8)$  мода расщепляется на дублет  $1560/1575\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность  $A_g(1)$  полосы при этом падает многократно.

Значительное перераспределение интенсивностей различных колебательных мод при смене длины волны возбуждающего излучения наблюдается и в случае Т и R полимерных фаз  $C_{60}$ . Иллюстрацией этого явления служат КР спектры Т и R фаз, полученных при возбуждении линиями  $514.5$  и  $568.2\text{ см}^{-1}$   $Ar^+$  и  $Kr^+$  лазеров, приведенные на Рис. 6.4 и 6.5.

Анализ КР спектра Т фазы, полученного с использованием зеленой ( $514.5\text{ нм}$ ) возбуждающей линии (Рис.6.4), показывает, что помимо производных  $A_g$  и  $H_g$  мод, в спектре наблюдаются полосы происходящие от  $F_{1g}$ ,  $F_{2g}$  и большинства  $G_g$  мод.  $A_g(2)$  и  $H_g(3)$  моды смягчаются до  $1449$  и  $667/685\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Для  $F_{1g}(1)$  производных наблюдается голубое смещение до  $563/587\text{ см}^{-1}$ .

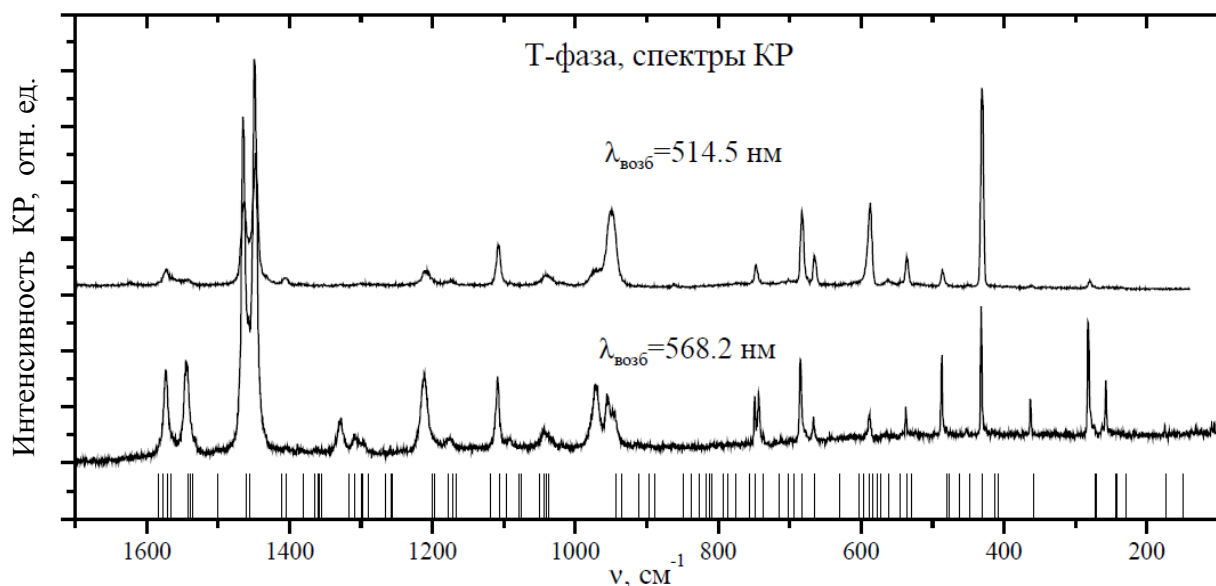


Рис. 6.4. Экспериментальные спектры КР Т фазы  $C_{60}$ , полученные с использованием в качестве источников возбуждения линий 514.5 и 568.2 нм  $Ar^+$  и  $Kr^+$  лазеров. Вертикальными штрихами указаны частоты КР-активных колебаний Т полимера симметрии  $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$ , рассчитанные в диссертационной работе А.А. Попова [118].

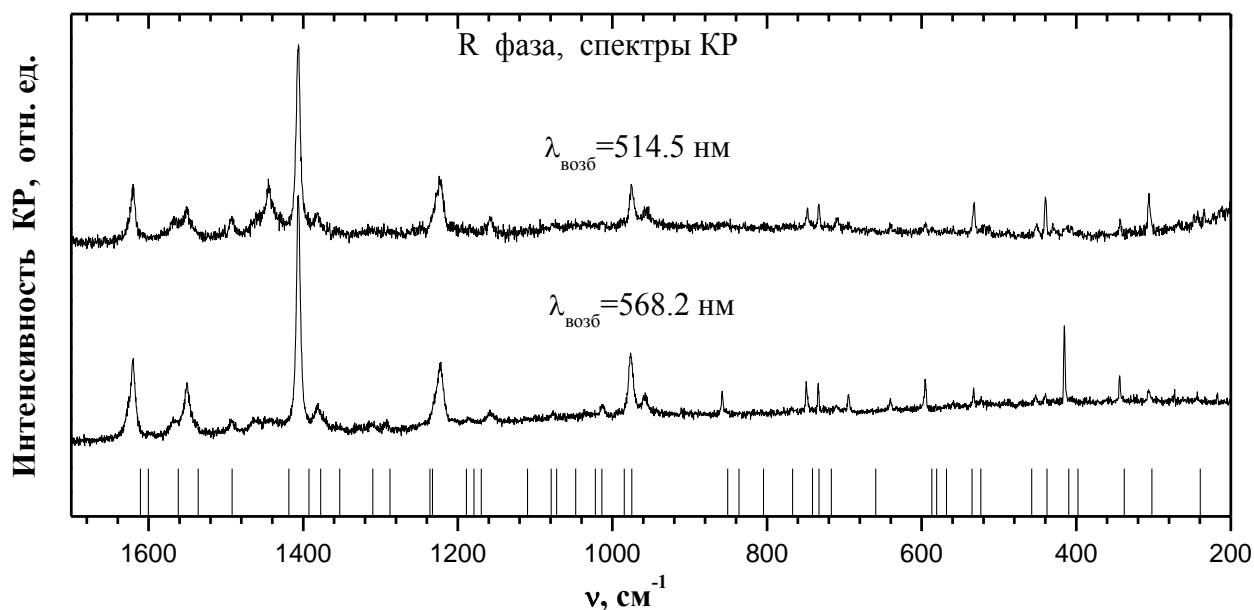


Рис. 6.5. Экспериментальные спектры КР R фазы, полученные с использованием в качестве источников возбуждения линий 514.5 и 568.2 нм  $Ar^+$  и  $Kr^+$  лазеров. Вертикальными штрихами указаны частоты КР-активных колебаний R полимера симметрии  $A_{1g}$  и  $E_g$ , рассчитанные в диссертационной работе А.А. Попова [118].

Использование желтой (568.2 нм) возбуждающей линии приводит к более однородному распределению интенсивностей спектральных линий. Наряду с  $H_g(2)$  полосой, которая остается наиболее интенсивной в низкочастотной части спектра, наблюдается су-

ущественное повышение интенсивностей компонент  $H_g(1,3,4)$  мод. Резкое перераспределение интенсивностей ниже  $1000\text{ см}^{-1}$  приводит к расщеплению производных  $G_g(2)$  моды в дублет при  $948/956\text{ см}^{-1}$ . При этом также отмечается значительное повышение интенсивности производных  $G_g(4,5)$  и  $F_{2g}(4)$  мод.

Перераспределение интенсивностей полос спектра КР при переходе с зеленой на желтую возбуждающую линию в случае R фазы значительно менее выражено (Рис.6.5). Красное смещение  $A_g(2)$  моды для R фазы является максимальным среди всех полимеризованных состояний  $C_{60}$ , соответствующая линия спектра регистрируется при  $1406\text{ см}^{-1}$ , т.е. величина смещения составляет  $62\text{ см}^{-1}$ . Сдвиги положений взвешенных центров других колебательных мод в R фазе не столь велики, хотя протяженность интервалов расщепления отдельных мод достигают нескольких десятков  $\text{см}^{-1}$ . В высокочастотной области спектра производная  $G_g(6)$  моды наблюдается в виде полосы при  $1620\text{ см}^{-1}$  с плечом на  $1626\text{ см}^{-1}$ .

В результате проведенного исследования был предложен первый вариант отнесения основных линий экспериментальных ИК и КР спектров разных типов полимеризованных состояний  $C_{60}$ . При этом полагалось, что колебательные спектры O, T, R фаз  $C_{60}$  практически идентичны колебательным спектрам O, T, R полимеров  $C_{60}$ .

Предложенный вариант отнесения частот по существу стал первым приближением в полном описании колебательных спектров исследуемых полимеризованных состояний, поскольку данная схема отнесения, строго говоря, не является однозначной. Некоторая неоднозначность отнесения была связана прежде всего с тем, что число экспериментально наблюдаемых линий в ИК и КР спектрах оказывается меньшим числа теоретически предсказываемых линий. Кроме того, интерпретация ИК и КР спектров полимеризованных состояний  $C_{60}$  в рамках формального теоретико-группового анализа без учета реальных форм колебаний [308] может оказаться излишне упрощенной и неадекватной реальному

положению, поскольку не все колебания изолированного фуллерена  $C_{60}$  действительно сохраняют свои формы в полимеризованных состояниях.

В ряде случаев может происходить смешивание нормальных мод исходного фуллерена в колебаниях полимеризованных состояний [190]. Очевидно, что в этой ситуации однозначное объяснение природы всех наблюдаемых линий экспериментальных колебательных спектров полимеризованных состояний  $C_{60}$  требовало теоретического расчета ИК и КР спектров и критического сравнительного анализа полученных экспериментальных и расчетных спектров. Данная работа, проведенная на базе полученных нами экспериментальных ИК и КР спектров различных полимеризованных состояний  $C_{60}$  в исследованиях [304, 305, 310] и диссертации Попова [118], действительно позволила установить степени смешивания нормальных мод исходного фуллерена в различных колебаниях полимеризованных состояний  $C_{60}$  и уточнить, в ряде случаев, варианты отнесения линий экспериментальных ИК и КР спектров, предложенные в работе [222].

Таким образом, успешный синтез практических чистых однофазных образцов различных полимерных фаз  $C_{60}$ , осуществленный в ходе настоящего исследования, позволил нам впервые определить экспериментально подлинно индивидуальные спектральные характеристики димерных, линейных (O) и двумерных, с квадратичной (T) и тригональной (R) геометрией слоя, полимеров  $C_{60}$ .

Важным практическим результатом этой деятельности стала разработка спектроскопической методики молекулярного анализа продуктов твердофазной полимеризации фуллерита  $C_{60}$ , которая стала надежным инструментом определения фракционного состава продуктов полимеризации, поскольку традиционные хроматографические методы молекулярного фракционного анализа в данном случае не способны решить возникающие аналитические задачи из-за крайне низкой растворимости высокомолекулярных полимеров  $C_{60}$  в известных растворителях.



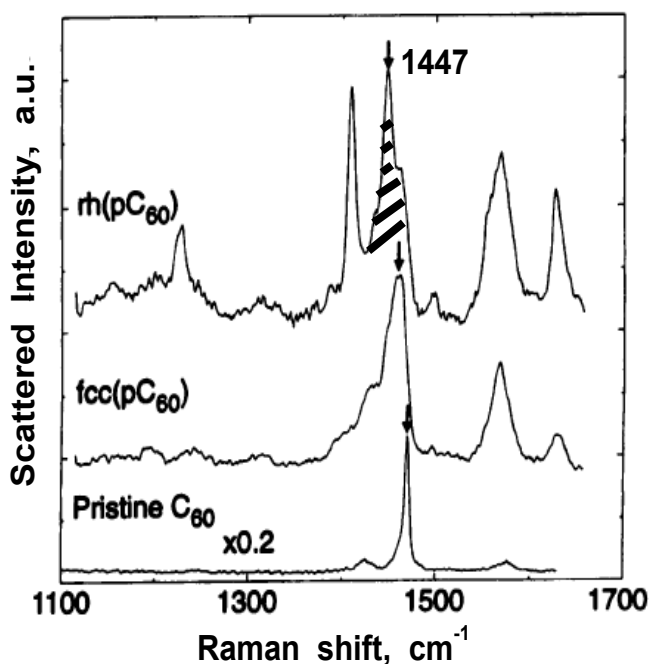


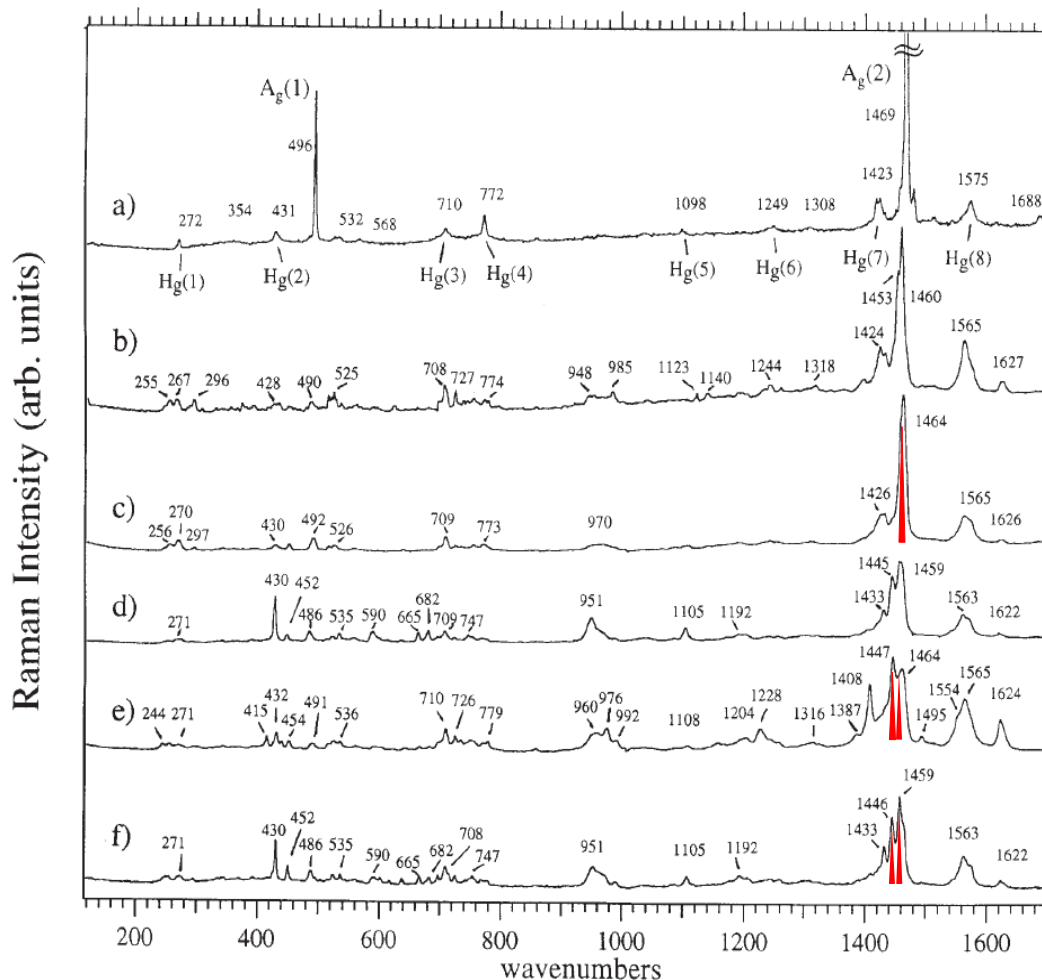
Рис. 6.6. Спектры КР исходного фуллерита  $C_{60}$ , ГЦК фазы высокого давления и ромбоэдрической фазы  $C_{60}$  высокого давления по данным работы [31]. Штриховкой отмечена полоса при  $1447\text{ см}^{-1}$ , не относящаяся к декларируемой в работе ромбоэдрической полимерной фазе  $C_{60}$ .

Определение индивидуальных характеристических ИК и КР спектров различных полимеризованных состояний  $C_{60}$  выявило неточности в идентификации полимерных фаз  $C_{60}$ , допущенные авторами многих известных в данной области исследований. В качестве иллюстрации на Рис. 6.6 и 6.7 приведены спектры КР различных полимеризованных состояний  $C_{60}$  высокого давления, полученных группами Ивасы с соавторами [31] и Рао и др. [182, 183].

Сравнение представленных КР спектров с полученными нами спектрами чистых полимерных фаз  $C_{60}$  наглядно показывает, что основной пик спектра КР при  $1447\text{ см}^{-1}$ , отмеченный стрелкой на верхнем графике Рис. 6.6, полимеризованного состояния, идентифицированного в работе [31] как ромбоэдрическая полимерная фаза  $C_{60}$ , на самом деле не имеет отношения к R фазе. Согласно нашим данным, данный пик свидетельствует о наличии в образце значительного количества T полимера  $C_{60}$ .

Анализ спектров КР, приведенных на Рис. 6.7, показывает, что полимеризованное

состояние  $C_{60}$  (Рис. 6.7с), идентифицированное в работах [182, 183] как орторомбическая полимерная фаза, на самом деле таковой не является, поскольку основная линия спектра



**Рис.6.7.** Спектры КР исходного фуллерита  $C_{60}$  (а), фотополимеризованной пленки  $C_{60}$  (b), орторомбического (O) полимера (с), бинарной смеси O + T полимеров состава 50%-50%, ромбоэдрического (R) полимера (е) и смеси R и 3D полимеров  $C_{60}$  состава 80%-20% по данным работ [182, 183]. Красным цветом отмечены наиболее интенсивные линии спектров, не относящиеся к декларируемым полимерным фазам  $C_{60}$ .

КР O фазы  $C_{60}$  при  $1457\text{ см}^{-1}$  не присутствует в приведенном спектре в явном виде. Заметим также, что спектры КР, приведенные на Рис. 6.7 под индексами «е» и «f» и декларируемые в работе [183] как спектр чистой R фазы  $C_{60}$  (е) и спектр образца с 80% содержанием R фазы, реально представляют собой спектры смесей тетрагональных и ромбоэдрических полимеров  $C_{60}$  в первом случае, и еще более сложной, с добавкой линейных полимеров  $C_{60}$ , смесью во втором случае. Отсутствие выраженного пика при  $1408\text{ см}^{-1}$  в образ-

це, заявленном как смесь R и 3D полимеров  $C_{60}$ , состава  $(0.8)R+(0.2)3D$ , наглядно свидетельствует о том, что в действительности R фаза не является доминирующей компонентой рассматриваемой полимерной смеси.

Естественно, что аналогичные замечания могут быть сделаны и в отношении ИК спектров, так называемых чистых O и R фаз, представленных в работах [31, 182, 183].

### *Заключение*

- На базе развитой в работе методики получены качественные однофазные образцы различных полимерных фаз  $C_{60}$ , позволившие осуществить экспериментальное определение подлинно индивидуальных колебательных спектров линейных, «тетрагональных» и «ромбоэдрических» полимеров  $C_{60}$ .
- На основании теоретико-групповых представлений об активации и расщеплении колебаний исходной молекулы  $C_{60}$ , в соответствии с симметрией мономерных звеньев в различных типах полимеров, предложен вариант интерпретации ИК и КР спектров O, T, R полимеров и димера  $C_{60}$ , связанный с отнесением наблюдаемых линий спектров к порождающим их модам фуллерена  $C_{60}$ .
- В результате определения индивидуальных колебательных спектров различных полимерных фаз  $C_{60}$  выделены характеристические (аналитические) линии димерных молекул, O, T и R полимеров  $C_{60}$  в КР и ИК спектрах. На этом основании предложены спектроскопические методики качественного и количественного молекулярного фракционного анализа продуктов одномерной и двумерной полимеризации фуллерена  $C_{60}$ .
- Развитая в работе методика молекулярного фракционного анализа продуктов полимеризации  $C_{60}$  на основе ИК и КР спектров показала ошибочность отнесения полимеризованных состояний  $C_{60}$ , полученных многими другими исследовательскими группами, к разряду чистых O, T и R полимерных фаз  $C_{60}$  и позволила нам раньше других групп перейти от исследований свойств разнообразных смесей полимеров  $C_{60}$  к определению под-

линно индивидуальных физико-химических характеристик орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$ .

## ГЛАВА 7. Термодинамические свойства полимерных фаз $C_{60}$

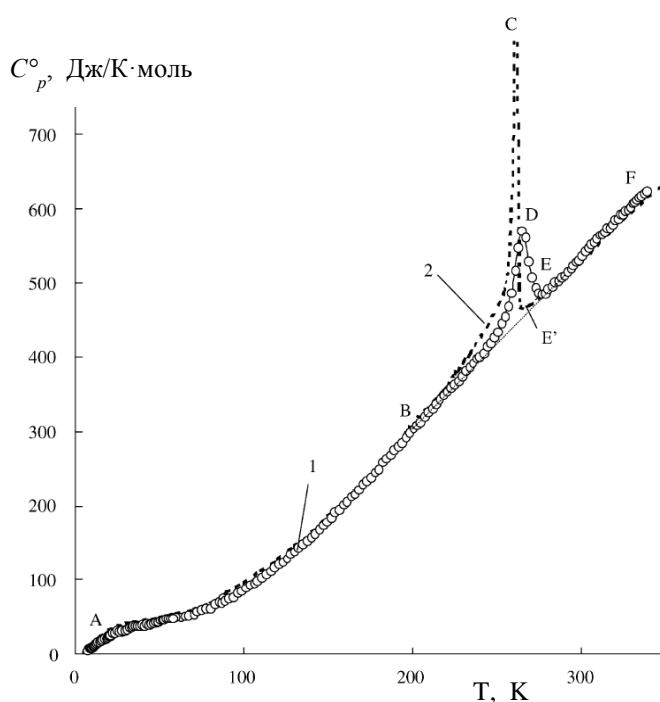
Экспериментальное исследование термодинамических характеристик полимерных фаз  $C_{60}$  включало в себя определение температурных зависимостей теплоемкости этих фаз в диапазоне температур от  $T \rightarrow 0$  до 650 К и энтальпий их деполимеризации методами адиабатической вакуумной (АДК), динамической (ДК) и дифференциальной сканирующей (ДСК) калориметрии [311-316]. На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны термодинамические функции кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ :  $C_p^\circ$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  и  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ . Используя эти данные и известные термодинамические характеристики мономерных фаз фуллерита  $C_{60}$  построены первые варианты равновесной р–Т диаграммы  $C_{60}$  в области давлений до 2.0 ГПа и температур до 1000 К [317-321].

### 7.1. Определение температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций димерной фазы $C_{60}$ при нормальном давлении

Говоря об исследовании полимеризованных состояний на основе димерных молекул  $(C_{60})_2$ , напомним, что, несмотря на наличие теоретических предсказаний о возможности существования димерной фазы  $C_{60}$ , до сих пор чистые образцы такой фазы посредством индуцированной димеризации  $C_{60}$  получить не удалось. Поэтому реально в работе изучались термодинамические свойства образцов димеризованных состояний (ДС)  $C_{60}$  с содержанием димерных молекул  $\sim 80$ –85 мол. %. Термодинамические характеристики «чистой» димерной фазы определялись затем вычитанием из брутто свойств образцов 15–20 % вкладов неполимеризованных мономерных фракций  $C_{60}$ .

Результаты изучения температурной зависимости теплоемкости поликристаллического образца ДС массой 0.4044 г. в диапазоне 6–340 К представлены в работе [312]. Измерения теплоемкости проводились с использованием автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ–3 [322, 323] в Институте химии Нижегородского государственного Университета. Согласно данным ИК спектрального анализа содержание

димерных молекул в образце составляло 80 % мол. Проведено 5 серий измерений. Экспериментальные значения  $C_p^\circ$  представлены в таблице ПЗ (Приложение). Усреднение экспериментальных значений  $C_p^\circ$  проводилось с помощью степенных и полулогарифмических полиномов. Среднеквадратичное отклонение значений  $C_p^\circ$  от соответствующих усредняющих кривых  $C_p^\circ = f(T)$  составляло  $\pm 0.5\%$  в области 6–80 К и  $\pm 0.04\%$  в диапазоне 80–340 К. Экспериментальные значения  $C_p^\circ$  и усредняющая кривая показаны на Рис. 7.1. Для сравнения на Рис. 7.1. показана также температурная зависимость теплоемкости фуллерита  $C_{60}$  по данным работы [155].



**Рис. 7.1.** Температурные зависимости теплоемкости образца димеризованного состояния, состава 79 мол.%  $(C_{60})_2$  – 21 мол.%  $C_{60}$ , (1) и чистого фуллерита  $C_{60}$  (2) [155].

Как следует из рисунка, в образце ДС, как и в фуллерите  $C_{60}$ , наблюдается фазовое превращение в интервале температур 185–280 К. Однако, судя по отношению площадей пиков BDEB и BCE'B, соответствующих превращениям в ДС и мономерной фазе  $C_{60}$ , величина энтальпии превращения в ДС существенно меньше энтальпии превращения в фуллерите. Как отмечалось ранее [122], наблюдаемое превращение  $C_{60}$  связано с фазовым переходом из ориентационно-упорядоченной простой кубической фазы  $C_{60}$  в ориентационно-

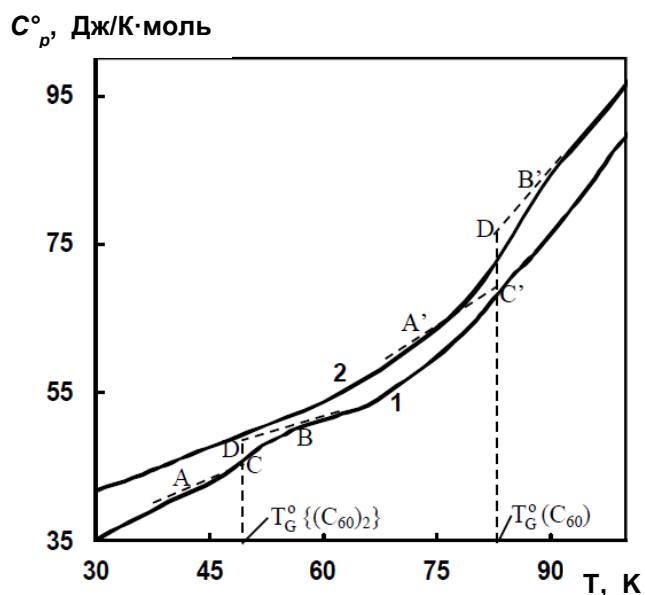
но-неупорядоченную кубическую гранецентрированную фазу  $C_{60}$ , в которой молекулы  $C_{60}$  находятся в состоянии почти свободного вращения. Данный фазовый переход является обратимым. Температура, соответствующая максимальному значению теплоемкости ДС ( $C_p^{\circ}_{\max} = 571.2$  Дж/ К·моль) в области перехода составляла  $T_{tr}=264.7$  К. Энтальпия перехода оказалась равной  $\Delta_{tr} H^{\circ} = 1.56 \pm 0,03$  кДж/моль. Согласно [155], для фуллерита  $C_{60}$  значение температуры фазового перехода составляет  $T_{tr} = 260.7$  К, величина изменения энтальпии  $\Delta_{tr} H^{\circ} = 7.46 \pm 0,15$  кДж/моль. Наличие непревращенного мономера  $C_{60}$  в образце ДС позволяет предположить, что превращение наблюдаемое в ДС при 264.7 К связано с фазовым переходом между ПК и ГЦК фазами фуллерита. Основываясь на этом, можно оценить содержание мономерной фракции  $C_{60}$  в образце димеризованного состояния с помощью уравнения:

$$n(C_{60}, \text{мол. \%}) = \frac{\Delta_{tr} H^{\circ}(\text{ДС}) \times 100\%}{\Delta_{tr} H^{\circ}(C_{60})}$$

Согласно этой оценке содержание  $C_{60}$  в образце составляло  $20,9 \pm 0,9$  мол.%, что хорошо согласуется с данными ИК-спектрального анализа.

Следует заметить, что аномалии поведения теплоемкости, связанной с переходом фуллерита  $C_{60}$  в стеклообразное состояние, который, согласно [155], имеет место при  $T_G = 86$  К (Рис. 7.2), на температурной зависимости теплоемкости ДС не наблюдается. Вместе с тем аналогичная по своему характеру аномалия поведения теплоемкости наблюдается на температурной зависимости теплоемкости ДС районе 46–55 К ( $T_G = 50$  К) (Рис. 7.2). Поскольку смещение температуры перехода слишком значительно для перехода в стеклообразное состояние фуллерита  $C_{60}$ , представляется более вероятным, что наблюдаемый переход в стеклообразное состояние связан с замораживанием вращения димерных молекул  $(C_{60})_2$  в кристаллической решетке.

Зная фракционный состав образца ДС и полагая, что свойства смеси  $(C_{60})_2 + C_{60}$  являются аддитивными, значение теплоемкости образца ДС можно представить в виде сум-



**Рис. 7.2.** Температурные зависимости теплоемкости образца димеризованного состояния (1) и чистого фуллерита  $C_{60}$  (2) в областях переходов в стеклообразные (G) состояния.

мы вкладов «чистой» димерной фазы  $(C_{60})_2$  и чистого фуллерита  $C_{60}$ :

$$C_p^\circ (\text{ДС}) = 0,79 C_p^\circ (C_{60})_2 + 0,21 C_p^\circ (C_{60})$$

Откуда следует, что теплоемкость «чистой» димерной фазы  $(C_{60})_2$  может быть рассчитана с помощью уравнения:

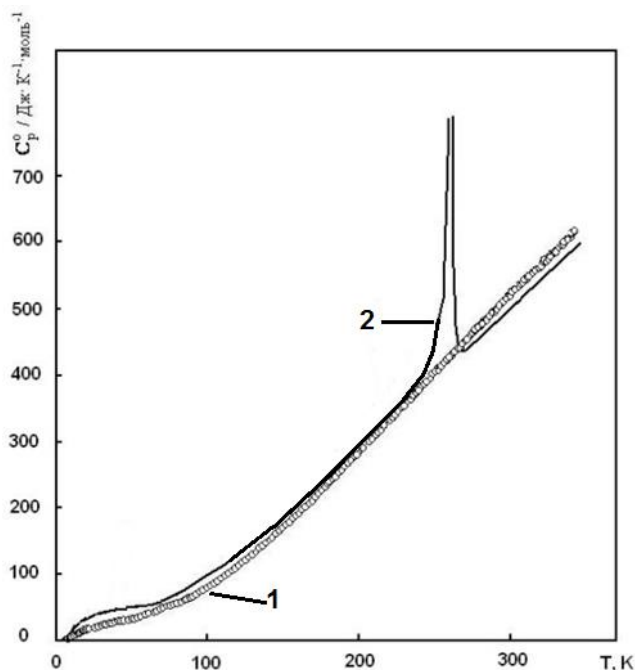
$$C_p^\circ ((C_{60})_2) = \frac{C_p^\circ (\text{ДС}) - 0,21 C_p^\circ (C_{60})}{0,79}$$

где  $C_p^\circ ((C_{60})_2)$ ,  $C_p^\circ (\text{ДС})$ ,  $C_p^\circ (C_{60})$  означают соответственно теплоемкости чистой димерной фазы фуллерита  $C_{60}$ , образца димеризованного состояния, представляющего собой смесь мономерной и димерной фаз, рассчитанные на 1 моль  $(C_{60})_2$ , и фуллерита  $C_{60}$ . Полученная температурная зависимость теплоемкости чистой димерной фазы  $(C_{60})_2$  представлена на Рис. 7.3. Для сравнения на Рис. 7.3 показана температурная зависимость теплоемкости фуллерита  $C_{60}$  [155].

Согласно полученным данным,  $C_p^\circ$  димерной фазы ниже  $C_p^\circ$  мономерной фазы  $C_{60}$  при температурах 0–150 К. В интервале температур 150–240 К значения теплоемкостей



практически совпадают. При температурах выше 270 К значения  $C_p^\circ$  димерной фазы несколько превышают  $C_p^\circ$  мономерной фазы.

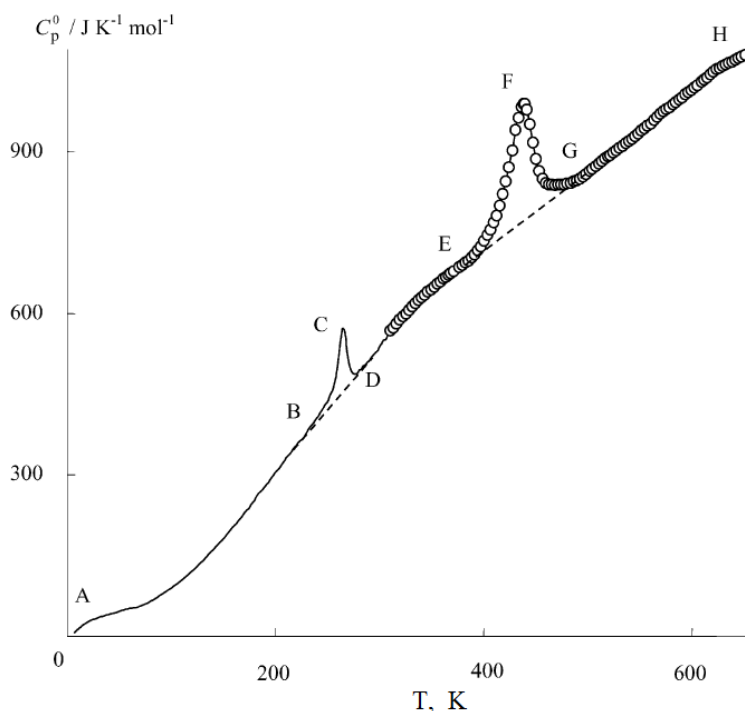


**Рис. 7.3.** Температурные зависимости теплоемкости чистой димерной фазы (1) и фуллерита  $C_{60}$  (2).

Теплоемкость образца ДС в области температур 300–650 К изучалась методом динамической калориметрии [315] с использованием автоматического прецизионного калориметра АДКТТМ [324, 325]. На Рис. 7.4 в обобщенном виде представлены результаты измерения теплоемкости ДС в обоих исследованных температурных диапазонах 6–340 и 300–650 К.

Согласно полученным данным при 385–490 К в поликристаллическом образце ДС наблюдается эндотермическое превращение, связанное с деполимеризацией  $(C_{60})_2$  с образованием мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$ . Максимальное значение теплоемкости ( $C_{p^\circ \max} = 989.5 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$ ) в процессе превращения достигается при 438 К. Величина энтальпии деполимеризации  $\Delta H^\circ$ , определенная графическим методом на основании EFG фрагмента экспериментальной кривой, составила 9 кДж/моль. Повторные измерения температурной зависимости теплоемкости образца, после его охлаждения от 650 до 319 К, показало отсутствие какого-либо эндотермического эффекта в диапазоне температур 385–520 К, что

свидетельствует о полной деполимеризации исходного ДС в результате первого цикла термических измерений.



**Рис. 7.4.** Температурная зависимость теплоемкости образца димеризованного состояния, состава 79 мол.%  $(C_{60})_2$  – 21 мол.%  $C_{60}$ . Пунктирными линиями на участках BCD и EFG показаны значения теплоемкости чистой димерной фазы и фуллерита  $C_{60}$ , соответственно.

После извлечения продукта деполимеризации ДС, обозначаемого в дальнейшем как  $C_{60}'$ , из калориметрической ампулы динамического калориметра, он был использован для дополнительного цикла измерений температурной зависимости теплоемкости с помощью адиабатического вакуумного калориметра в низкотемпературной области. Проведенные измерения показали существенное увеличение интенсивности теплового эффекта, связанного с ориентационным фазовым переходом в фуллерите  $C_{60}$ . Температура этого перехода для продукта деполимеризации ДС составила 255.89 К, а значение энтальпии, определенное графическим методом, оказалось равным  $6.75 \pm 0.05$  кДж/моль. Следует заметить, что полученные значения несколько отличались от соответствующих значений  $T_{tr}$  и  $\Delta_{tr} H^\circ$  исходного фуллерита  $C_{60}$ , которые составляли 260.7 К и 7.46 кДж/моль.

Учитывая то, что по данным ИК и КР спектров продукт деполимеризации димеризованного состояния однозначно представляет собой мономерную фазу  $C_{60}$ , различие термодинамических характеристик исходной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  и ГЦК фазы  $C_{60}$ , образующейся в результате деполимеризации, можно объяснить различием степеней их кристаллического совершенства, которое отчетливо наблюдается и при сопоставлении рентгеновских дифрактограмм этих двух материалов. Хотя рентгеновская дифрактограмма продукта деполимеризации в целом подобна дифрактограмме исходного фуллерита  $C_{60}$ , однако для деполимеризованной мономерной фазы  $C_{60}'$  характерно уширение всех рентгеновских линий и заметное увеличение фона, что качественно свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов ГЦК фазы, повышении доли межзеренных границ и увеличении общего содержания слабоупорядоченной углеродой фракции в образце. Полученные термодинамические характеристики позволяют провести оценку реального содержания ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  в продукте деполимеризации димеризованного состояния, или, другими словами, долю молекул  $C_{60}$ , упорядоченных в виде ГЦК фазы, с помощью уравнения:

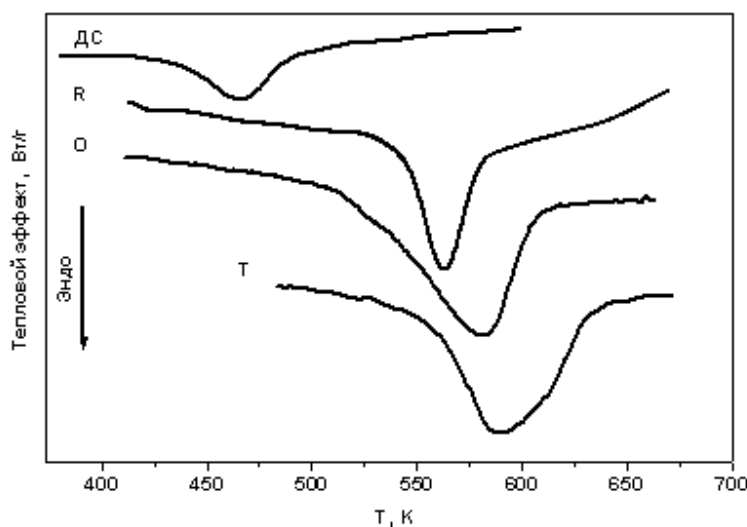
$$n \text{ (моль. \%)} = \frac{\Delta \text{tr}H^\circ(C_{60}') - \Delta \text{tr}H^\circ(\text{ДС})}{\Delta \text{tr}H^\circ(C_{60})} \times 100$$

Согласно нашим данным  $n = 69$  моль.%. Эта величина может быть также интерпретирована как степень кристалличности ( $\alpha$ ) продукта деполимеризации димерной фазы  $(C_{60})_2$ .

На основании полученных данных в работе рассчитаны термодинамические функции «димерной» фазы  $(C_{60})_2$  приведенные в таблице П4 (Приложение). Энтальпия  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и энтропия  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  фаз вычислялись численным интегрированием кривых  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$  по  $T$ . Значения функции Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  рассчитывались по значениям  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  при соответствующих температурах. В целом методика расчета была аналогична методике, описанной в работе [326].

## 7.2 Определение термодинамических характеристик процессов термической деполимеризации полимерных фаз $C_{60}$ при нормальном давлении

Процессы деполимеризации димеризованного состояния и других полимерных фаз  $C_{60}$  изучались нами и методом дифференциальной сканирующей калориметрии. ДСК кривые деполимеризации димеризованного состояния (ДС) и О, Т и R полимерных фаз  $C_{60}$  приведены на Рис. 7.5.

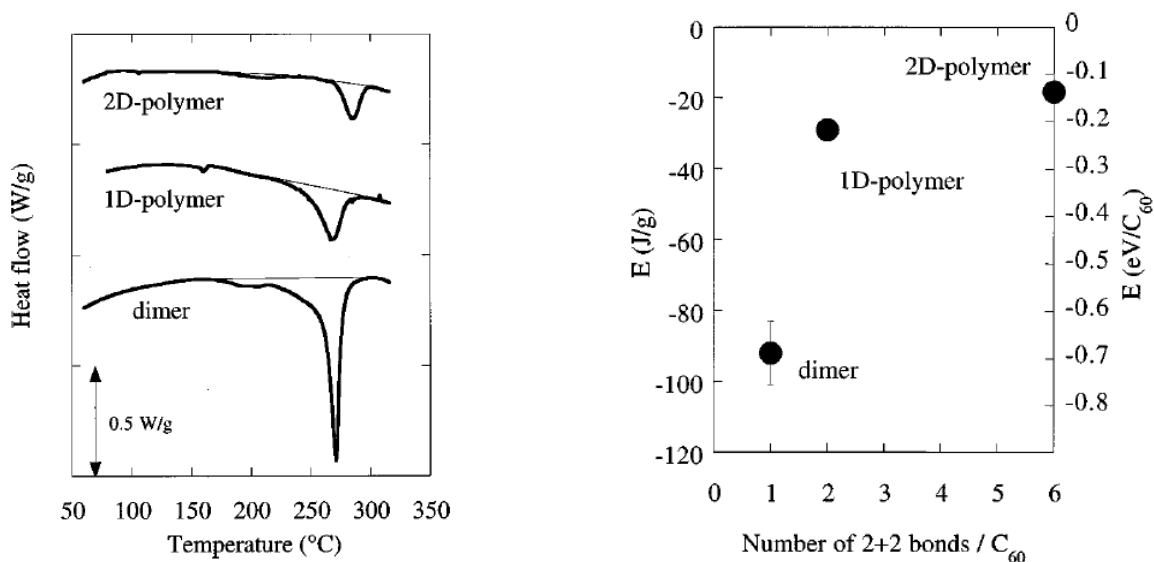


**Рис. 7.5.** ДСК кривые деполимеризации димеризованного состояния (ДС), орторомбической (О), тетрагональной (Т) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз  $C_{60}$  при скорости сканирования 20 К/мин.

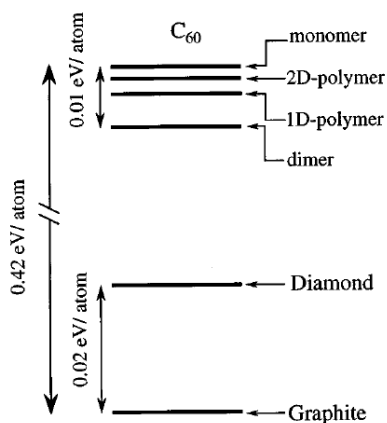
Измерения проводились в температурном диапазоне 180–670 К со скоростями сканирования 5, 10, 15, 20, 30, 50, 80 К/мин, при этом регистрировались температуры начала превращения и максимума ДСК пика. Значения энтальпии деполимеризации рассчитывались по площади ДСК пика. В таблице 7.1 представлены термодинамические характеристики процессов деполимеризации ДС и других полимерных фаз  $C_{60}$ , полученные нами различными методами, в сопоставлении с результатами работ Ванга [253] и Ивасы с соавторами [327], в которых деполимеризация димеризованного состояния, О и R полимерных фаз  $C_{60}$  исследовалась методом ДСК.

Экспериментальные ДСК кривые деполимеризации димерной, О и R полимерных фаз  $C_{60}$ , полученные в работе [327], приведены на Рис. 7.6. На Рис. 7.6. показаны также

энергии димерной, орторомбической и ромбоэдрической фаз  $C_{60}$  относительно энергетического уровня мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$ , полученные на основании проведенных калориметрических измерений. Отдельно на Рис. 7.7 представлена схематическая энергетическая диаграмма различных углеродных фаз, рассчитанная авторами [327].



**Рис.7.6.** ДСК кривые деполимеризации димерной, орторомбической (1D-полимер) и ромбоэдрической (2D-полимер) полимерных фаз  $C_{60}$  при скорости нагрева  $10^\circ/\text{мин}$  и относительные энергии этих фаз по отношению к энергии мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$ , представленные как функции количества (2+2) межмолекулярных связей на кластер  $C_{60}$  [327].



**Рис. 7.7.** Энергетическая диаграмма различных углеродных фаз по данным Ивасы с соавторами [327].

При анализе данных, представленных в таблице 7.1 и на Рис. 7.5–7.6, бросается в глаза резкое различие значений  $\Delta H^\circ$  деполимеризации димеризованных состояний, полу-

ченных нами (9 кДж/моль методом динамической калориметрии и 7 кДж/моль методом ДСК) и авторами [327] (66 кДж/моль – ДСК), в то время как значения энтальпии деполимеризации других полимерных фаз  $C_{60}$  (20.1±0.6 и 20.8 для орторомбической и 10.3±1 и 12.9 кДж/моль для ромбоэдрической фаз) вполне согласуются друг с другом.

Ориентация на полученное высокое значение энтальпии деполимеризации димерной фазы при построении обобщенной энергетической диаграммы привела Ивасу с соавторами [327] к далеко идущим выводам, главным из которых стало заключение о том, что димер является наиболее стабильной модификацией среди всех возможных состояний  $C_{60}$ , как мономерных так и полимерных (Рис. 7.7).

На основании соотношения энергий димерной, орторомбической и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$ , представленных на Рис. 7.6, в работе [327] также сделано заключение о том, что стабильность различных полимерных фаз понижается с увеличением числа межмолекулярных связей, приходящихся на кластер  $C_{60}$ . На первый взгляд данное утверждение противоречит интуитивному представлению о том, что понижение энергии системы в процессе полимеризации должно возрастать по мере увеличения числа межмолекулярных ковалентных связей в системе.

Однако, как отмечают авторы [327], необычное соотношение энергий рассматриваемых полимерных фаз  $C_{60}$  может быть объяснено тем, что энергетический выигрыш системы, связанный с ростом числа полимерных связей, в данном случае компенсируется энергетическими потерями, обусловленными значительной деформацией молекулярных кластеров  $C_{60}$ , находящихся в полимеризованном состоянии. При этом величина энергии деформации возрастает с увеличением числа межмолекулярных связей, приходящихся на молекулу  $C_{60}$ , и это в конечном итоге компенсирует существенную часть энергетического выигрыша, возникающего за счет образования межмолекулярных связей. Более того, допустив, что в виду малости изменений объемов в процессах деполимеризации полимерных фаз, изменения энтальпий  $\Delta H$  в этих процессах прямо соответствуют изменениям

**Таблица 7.1. Термодинамические характеристики процессов деполимеризации полимерных фаз С<sub>60</sub>, определенные методами динамической (ДК) и дифференциальной сканирующей (ДСК) калориметрии.**

Полимерн. состояние	№ образца, характер предварительной обработки	Метод измерения	Скорость нагрева (К/мин)	Диапазон превращения (К)	T <sub>max</sub> (К)	ΔH <sup>о</sup> <sub>депол</sub> (Т) (кДж/моль)
ДС		ДК	0.8	384–490	438	9
О фаза		ДК	0.8	460–560	529	22
Р фаза		ДК	0.8	490–540	519	10
ДС	Образцы 1-6	ДСК	5,10			7±5
	Образец 1	ДСК	5	380–510	440	7.6
	Образец 2	ДСК	10	440–525	460	6.7
	Иваса и др. [327]	ДСК	10	450–570	543	66
	Ванг и др. [253]	ДСК	1	423–448	435	--
О фаза	Образцы 1–11	ДСК	5–50			20.1± 0.6
	Образец 2	ДСК	15	523–620	562	22.9
	Образец 6а	ДСК	10	516–615	553	17.2
	Образец 6б	ДСК	10	532–635	557	10.8
	(488 К, 2 часа)					
	Иваса и др. [327]	ДСК	10	500–570	545	20.8
Т фаза	Образцы 1–10	ДСК	5, 10, 20			17.66 ± 1.7
	Образец 1	ДСК	20	500–650	575\603	19.02
	Образец 2	ДСК	20	500–650	576\664	16.70
	Образец 9	ДСК	10	490–645	572\601	18.10
Р фаза	Образцы 1–9	ДСК	5,10,20			10.3 ± 1.0
	Образец 2					
	Образец 9а	ДСК	5	512–565	531	10,0
	Образец 9б	ДСК	10	531–570	546	10.4
	(473 К, 1.5 часа)	ДСК	10	529–570	547	9.3
	Образец 9с	ДСК	10	521–565	538	7.1
	(473 К, 4 часа)					
	Образец 9d (493 К, 11 часов)	ДСК	20	520–560	545	3.0
	Образец 11	ДСК	10	518–570	553	9.8
	Иваса и др. [327]	ДСК	10	550–580	560	12.9

внутренней энергии системы, т.е.  $\Delta H_{депол} = -E$ , где  $E$  энергия полимеризованного состояния С<sub>60</sub>, измеренная от уровня мономерной ГЦК фазы при температуре перехода, авторы [327] пришли к выводу, что все полимерные состояния являются более стабильными, чем мономерное состояние С<sub>60</sub> и при атмосферном давлении (Рис. 7.7).

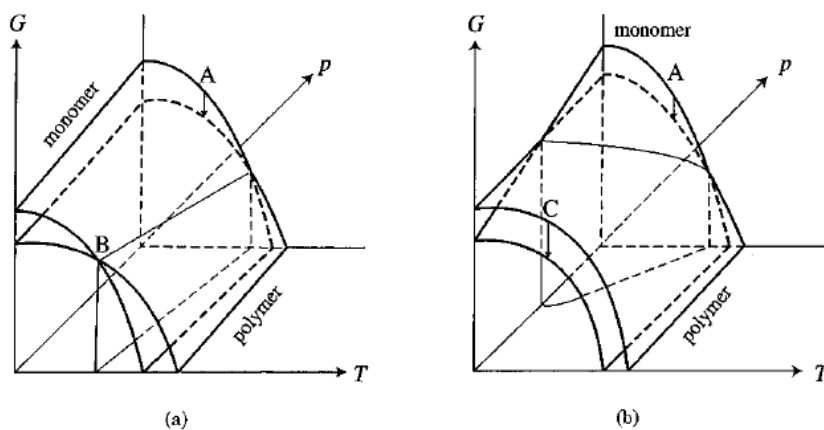
Таким образом, завышенное и явно ошибочное, по нашему мнению, значение энтальпии деполимеризации димерной фазы  $(C_{60})_2$  привело авторов [327] к ряду спорных заключений и, в частности, к последнему выводу, находящемуся в очевидном противоречии с результатами экспериментальных исследований, согласно которым все полимерные фазы  $C_{60}$  относятся к разряду фаз высокого давления, т.е. фаз термодинамическая стабильность которых по отношению к мономеру возникает лишь при определенных давлениях. В дальнейшем в ходе изложения результатов изучения термодинамических свойств О, Т и R фаз  $C_{60}$  мы остановимся более подробно на вопросах относительной стабильности мономерной и различных полимерных фаз. Сейчас только заметим, что причиной столь значительного расхождения значений  $\Delta H^\circ$  деполимеризации димеризованных состояний, на наш взгляд, является качество образцов полученных группой Ивасы. Дело в том, что эти образцы были получены не прямым синтезом из мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах, как было сделано в нашей работе, а с использованием в качестве исходного вещества органического соединения  $ET_2C_{60}$ , где ET означает би(этилендитио)тетратиафулвален. Полученный продукт димеризации  $C_{60}$ , судя по всему, содержал какое-то количество примеси органических соединений, которое и повлияло на результаты калориметрических измерений в работе [327].

Интересно отметить, что согласно данным таблицы 7.1, значения температур, отвечающих положениям максимумов эндотермических пиков реакций деполимеризации, определенных на основании измерения температурной зависимости теплоемкости, в целом оказываются ниже соответствующих значений, полученных методом ДСК. Изначально возможны два объяснения этого обстоятельства. С методической точки зрения данный факт может быть объяснен известной зависимостью положения  $T_{max}$  фазового превращения, определяемого методом ДСК, от скорости нагрева [328].

Однако другое объяснение, носящее более фундаментальный характер, может быть связано с тем, что полимерные фазы  $C_{60}$ , как фазы высокого давления, при атмосферном



давлении являются метастабильными по отношению к мономерной фазе фуллерита во всем температурном диапазоне выше 300 К [329]. Т.е., при атмосферном давлении эти фазы являются кинетически стабильными состояниями, для которых наблюдаемые температуры перехода в мономерную фазу уже не являются строго определенными индивидуальными характеристиками. В таком случае наблюдаемые температуры перехода являются кажущимися температурами фазового превращения, значения которых существенным образом зависят от условий термической обработки и прежде всего от времени изотермической выдержки. Два гипотетически возможных в данном случае варианта фазовой диаграммы системы, содержащей мономерное и полимерное состояние, схематически показаны на Рис. 7.8 [329]. Изучение кинетики процессов деполимеризации полимерных фаз  $C_{60}$  при различных температурах [321], проведенное в ходе настоящего исследования, позволило однозначно установить, что соотношения фазовой стабильности мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$  при атмосферном давлении описываются фазовой диаграммой второго типа, представленной на Рис.7.8b.

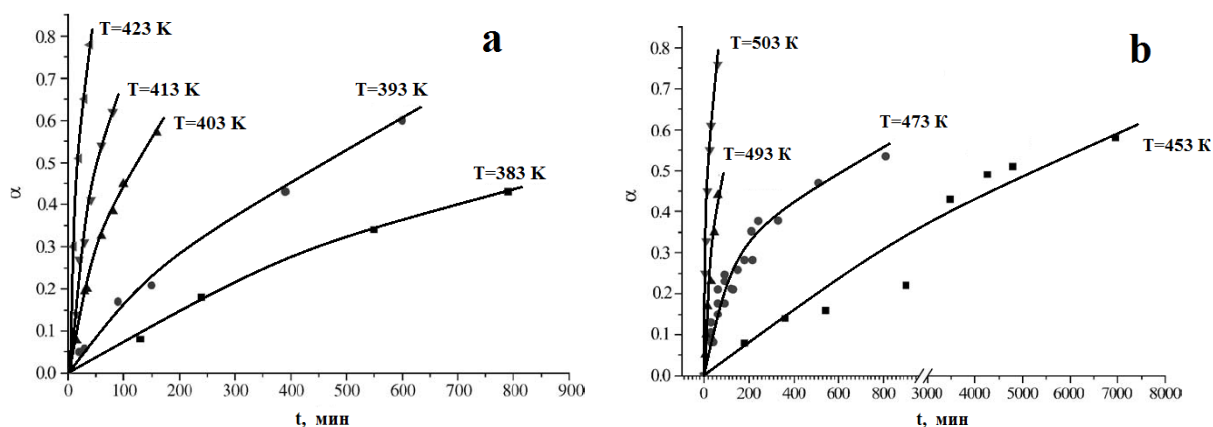


**Рис.7.8. Гипотетические варианты фазовой диаграммы: а) в случае наличия точки равновесия (В) между мономерной и полимерной фазой при нулевом давлении; б) в случае отсутствия такой точки равновесия и метастабильности полимерной фазы при нулевом давлении во всем температурном диапазоне [329].**

Кинетика деполимеризации изучалась методом ИК спектроскопии на базе образцов полимеризованных состояний  $C_{60}$ , запрессованных непосредственно в таблетки KBr и подвергавшихся термической обработке при атмосферном давлении, заданных температу-

рах и временах изотермической выдержки. По истечению времени выдержки образцы извлекались из печи, охлаждались до комнатной температуры, после чего осуществлялась съемка их ИК спектров. Затем образцы снова помещались в печь и проходили следующий цикл термической обработки при более высокой температуре. Таким образом, вся последовательность термических превращений исследовалась на одном и том же образце, что существенно повышало точность получаемых данных. Ряд контрольных измерений, выполненных на чистых, несмешанных с KBr, образцах полимеризованных состояний, показал, что наличие KBr не влияет на скорости их деполимеризации в исследованной области температур.

На Рис. 7.9 показаны зависимости степеней превращения ( $\alpha$ ) димера  $(C_{60})_2$  и О фазы  $C_{60}$  в мономерную фазу  $C_{60}$  от времени для различных температур. Концентрации димеров, О фазы и мономерных молекул определялись спектроскопически, по величинам интенсивностей нескольких аналитических линий ИК спектров: при 796, в случае  $(C_{60})_2$ , 778, 924 для О фазы и 1184 и 1428  $cm^{-1}$  в случае  $C_{60}$  [321].



**Рис. 7.9.** Зависимости степеней деполимеризации ( $\alpha$ ) димеризованного состояния и орторомбической полимеризованной фазы  $C_{60}$  от времени изотермической выдержки при различных температурах ( $p = 1$  атм.) [321].

Полученные результаты наглядно показывают, что деполимеризация димеризованного состояния и О фазы  $C_{60}$  при атмосферном давлении может протекать при различных температурах. То есть, температуры деполимеризации различных полимерных фаз  $C_{60}$ ,

наблюдаемые в процессах калориметрических измерений при атмосферном давлении действительно являются кажущимися температурами фазовых переходов.

В предположении, что реакция деполимеризации димеризованного состояния является необратимой реакцией первого порядка, на основе полученных кинетических данных были определены значения энергии активации этой реакции и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, которые составили  $E_a = 134.7 \pm 7$  кДж/моль и  $A = 1.9 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Приведенное значение  $E_a$  стало первым прямым экспериментальным определением величины энергии активации реакции деполимеризации димера  $(C_{60})_2$  при атмосферном давлении и позволяет уточнить результаты косвенных экспериментальных и теоретических определений этой величины.

Полученное значение  $E_a$  оказалось несколько ниже величины энергии активации деполимеризации димеризованного состояния  $C_{60}$  в  $169 \pm 10$  кДж/моль, определенной Нагелем и др. косвенным образом на основании дилатометрических измерений [263], и величины теоретически рассчитанного активационного барьера реакции диссоциации индивидуальной димерной молекулы  $(C_{60})_2$ , равного по данным Порезага с соавторами 154 кДж/моль [264],

### **7.3. Определение температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций полимерных фаз $C_{60}$ при нормальном давлении**

Температурные зависимости теплоемкости O, T, R фаз  $C_{60}$  изучались с использованием поликристаллических образцов этих фаз. Для калориметрических измерений отбирались образцы с максимальным содержанием основной фазы. Для образцов O и R фаз оно составляло  $\geq 95$  моль %, для T фазы  $> 90$ –95 моль %. Измерения теплоемкости в температурном диапазоне 6–340 К осуществлялись с использованием образцов O фазы массой 0.4567 г., T фазы – 0.1988 г., R фазы – 0.4514 г. В семи сериях измерений образца O фазы получено 263 экспериментальных значений  $C_p^\circ$ , в трех сериях измерений T фазы – 202 и в четырех сериях для R фазы – 187 значений  $C_p^\circ$ . Усреднение экспериментальных

точек проводилось с помощью степенных и полулогарифмических полиномов. Средне-квадратичное отклонение их от усредняющих кривых  $C_p^\circ = f(T)$  было в пределах 0.5% в интервале 5–80 К и 0.07% в интервале 80–340 К. Усредняющие кривые температурных зависимостей теплоемкостей O, T и R полимерных фаз  $C_{60}$  в диапазоне температур 5–340 К представлены на Рис. 7.10 [313].

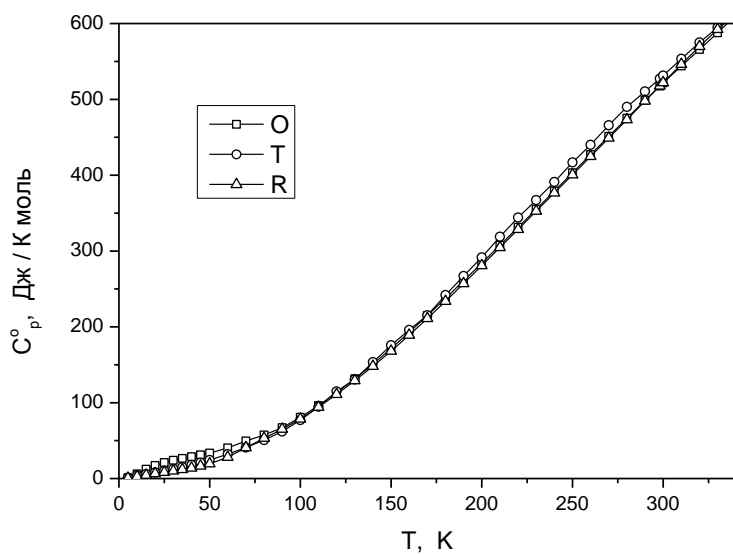


Рис. 7.10. Температурные зависимости теплоемкостей орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз  $C_{60}$ .

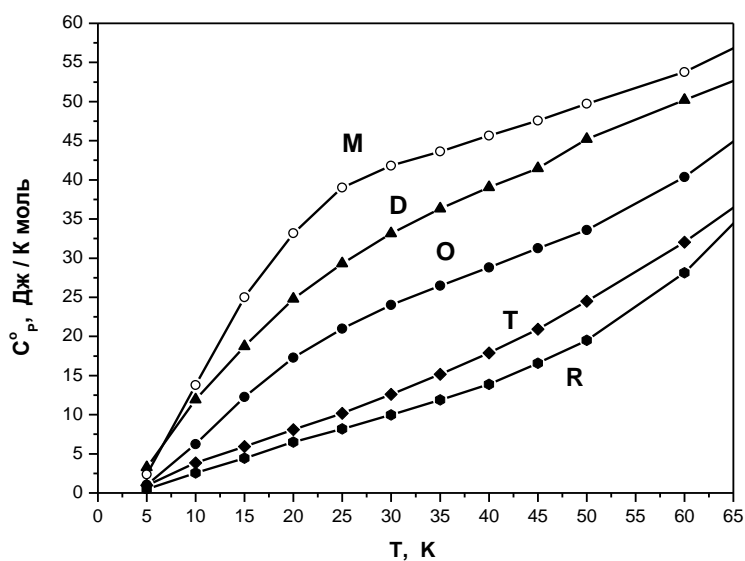


Рис. 7.11. Температурные зависимости теплоемкостей димерной (D), O, T, R полимерных фаз и мономерной (M) фазы исходного фуллерита  $C_{60}$ .

Отдельно на Рис. 7.11. показан фрагмент температурных зависимостей теплоемкостей О, Т и R полимерных фаз  $C_{60}$  в интервале температур 5–65 К. Для сравнения на Рис. 7.11 представлены также температурные зависимости теплоемкостей мономерной (М), по данным работы [155], и димерной фаз  $C_{60}$ .

Из приведенных рисунков следует, что температурные зависимости теплоемкости О, Т и R фаз  $C_{60}$  в диапазоне температур до 340 К не имеют каких-либо выраженных особенностей. Теплоемкости плавно возрастают с ростом температуры. Существенное различие значений  $C_p^\circ$  исследуемых веществ наблюдается при температурах 12–70 К (Рис. 7.11). При этом значения теплоемкости понижаются при переходе от мономерного фуллерита  $C_{60}$  к димерной и далее О, Т и R полимерным фазам  $C_{60}$ , т.е. значения теплоемкости снижаются с увеличением числа межмолекулярных связей, приходящихся на кластер  $C_{60}$ . В интервале температур 70–100 К различие теплоемкостей разных полимерных фаз становится меньше и составляет 10–15 %. При температурах выше 100 К различия значений  $C_p^\circ$  полимерных фаз  $C_{60}$  уже не превышают 2–4 %, что судя по всему, находится в пределах экспериментальных погрешностей измерений.

Следует отметить, что теплоемкость фуллерита  $C_{60}$  во всем температурном диапазоне больше теплоемкостей О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$ . Очевидной причиной этого является снижение вклада вращательных степеней свободы молекулы  $C_{60}$  в теплоемкости полимеров, поскольку молекулы  $C_{60}$ , совершающие вращательное движение в мономерной фазе  $C_{60}$ , при переходе к протяженным состояниям 1D и 2D полимеров оказываются связанными друг с другом жесткими ковалентными связями, исключая вращения  $C_{60}$ .

При температурах ниже 12 К значения теплоемкости исследуемых фаз различаются довольно слабо, и неплохо описываются функцией теплоемкости Дебая:

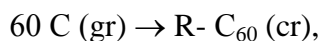
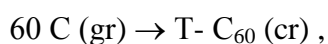
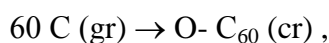
$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T),$$

где  $D$  – символ функции теплоемкости Дебая,  $n$  и  $\Theta_D$  – специально подобранные параметры равные для О фазы:  $n=3$ ,  $\Theta_D = 61.68$  К, для Т фазы:  $n=1$ ,  $\Theta_D = 42.68$  К, для R фазы:  $n=1$ ,

$\Theta_D = 55.20$  К. Приведенное уравнение описывало значения теплоемкости полимерных фаз в интервале температур 7–12 К с погрешностью  $\sim 0,6$  % [313].

По температурным зависимостям теплоемкости кристаллических О, Т, R полимерных фаз были рассчитаны их термодинамические функции в диапазоне температур от  $T \rightarrow 0$  до 340 К, представленные в таблицах П5-П7 (Приложение). Как и в случае димерной фазы энтальпии  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и энтропии  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  фаз вычислялись численным интегрированием кривых  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$  по Т. Значения функции энергии Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  рассчитывались по значениям  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  при соответствующих температурах [323].

Стандартные энтропии образования полимерных фаз  $C_{60}$  в работе были рассчитаны по абсолютным значениям энтропий этих фаз и энтропии углерода в форме графита [313]. Значения  $S^\circ(O)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $S^\circ(R)$  при 298.15 К были приняты равными соответствующим значениям  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  при  $T = 298.15$  К (Табл. П5-П7, Приложение). Значениями нулевых энтропий изученных полимерных фаз  $C_{60}$   $S^\circ(0)$  пренебрегали, поскольку в работе [330] было показано, что для любых кристаллических полимеров  $S^\circ(0)$  малы и значения их находятся, по-видимому, в пределах погрешностей измерений  $C_p^\circ$  и расчетов  $S^\circ(0)$ . Значение  $S^\circ(C_{gr})$  взято по данным справочника [331]. В результате были получены следующие значения:  $\Delta_f S^\circ(O) = -5.0$ ,  $\Delta_f S^\circ(T) = -28.2$  и  $\Delta_f S^\circ(R) = -32.6$  Дж/К·моль. Полученные значения относятся к гипотетическим процессам при  $T = 298.15$  К и  $p = 0.1013$  МПа:



где gr – графит, cr - кристалл

На Рис. 7.12 представлена схема превращений различных фаз  $C_{60}$ , для которых были рассчитаны значения энтропии превращений при  $T = 298.15$  К и стандартном давлении, вычисленные по абсолютным энтропиям реагентов при указанных  $p$ ,  $T$  параметрах. В рас-

чете использовано значение  $S^\circ(C_{60})$  взятое из работы [155], при этом  $S^\circ(O)$  полимерных фаз  $C_{60}$  также приняты равными нулю.

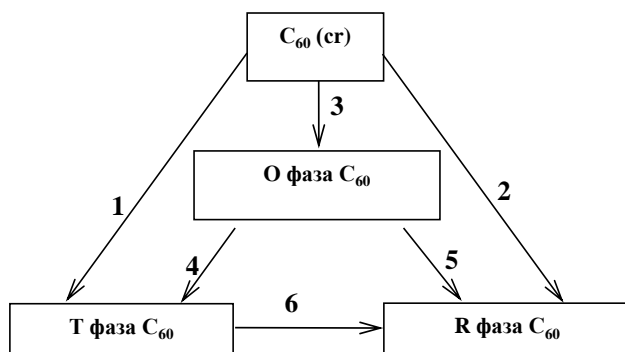


Рис. 7.12. Схема превращений различных фаз  $C_{60}$ .

Полученные значения энтропии указанных превращений составили:

$$\Delta S^\circ(1) = -110.3, \quad \Delta S^\circ(2) = -114.7, \quad \Delta S^\circ(3) = -87.1, \quad \Delta S^\circ(4) = -23.2, \quad \Delta S^\circ(5) = -27.6,$$

$$\Delta S^\circ(6) = -4.4 \text{ Дж / К}\cdot\text{моль}.$$

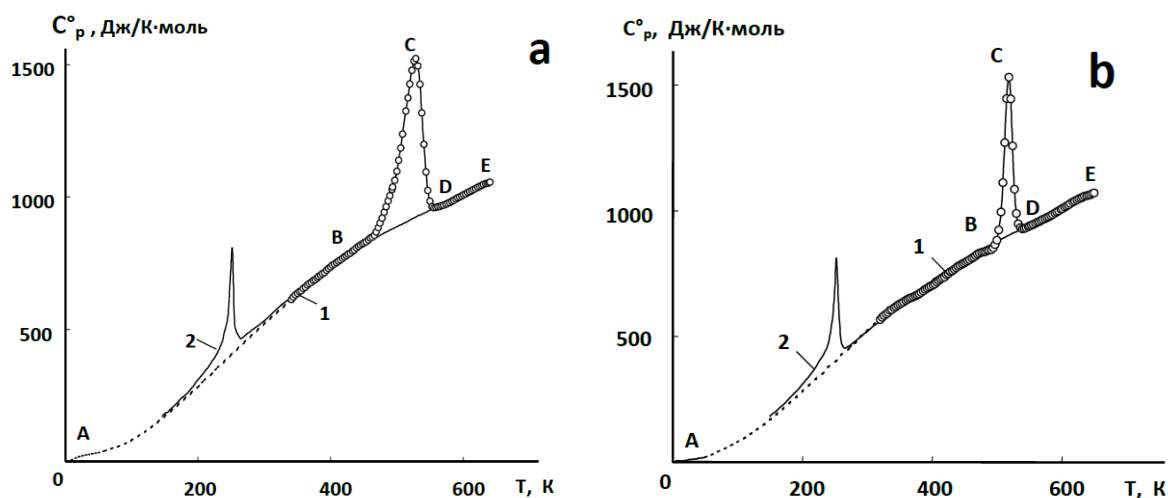
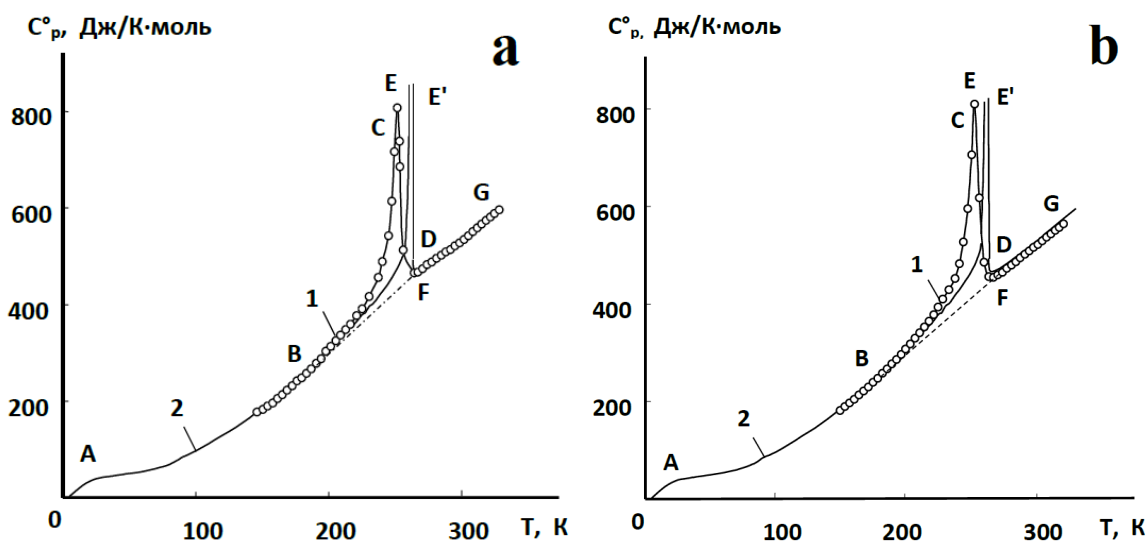


Рис. 7.13. Температурные зависимости теплоемкости орторомбической (а) и ромбоэдрической (б) полимерных фаз  $C_{60}$ . Пунктирными линиями и кружками обозначены первые циклы калориметрических измерений теплоемкости полимерных фаз, сплошные линии соответствуют повторному циклу измерений теплоемкости продуктов деполимеризации О и R полимерных фаз  $C_{60}$ .

Результаты исследований О и R полимерных фаз  $C_{60}$  методом динамической калориметрии в области температур 300–650 К представлены на Рис. 7.13 [315]. Согласно приведенным данным, на температурных зависимостях теплоемкости в этом температур-

ном диапазоне наблюдаются эндотермические эффекты, связанные с деполимеризацией полимерных фаз. Деполимеризация О и R фаз наблюдается при 460–560 и 490–540 К при этом положения максимумов эндотермических пиков отвечают 529 и 519 К. Полученные значения энтальпии деполимеризации  $\Delta H^\circ_{депол}$  составили соответственно: для О фазы – 22; а для R – 10 кДж/моль. Учитывая тот факт, что при  $T > 250$  К значения  $C_p^\circ$  фуллерита  $C_{60}$  и полимерных фаз различаются не более чем на 2–3 %, можно предположить, что  $\Delta H^\circ_{депол}(298.15) = \Delta H^\circ_{депол}(T)$ , где  $T$  – температура деполимеризации. Используя значения теплоемкости полимеризованных состояний, полученные методами адиабатической и динамической калориметрии, термодинамические функции димерной, О и R полимерных фаз  $C_{60}$  были рассчитаны во всем диапазоне их термической стабильности: от  $T \rightarrow 0$  до 380 К для димерной и от  $T \rightarrow 0$  до 490 К для О и R фаз (Приложение, таблицы П5, П6, П7).

Продукты деполимеризации О и R фаз, как и в случае димеризованного состояния, были исследованы дополнительно методом адиабатической вакуумной калориметрии (Рис. 7.14).



**Рис.7.14.** Температурные зависимости теплоемкости продуктов деполимеризации орторомбической (а) и ромбоэдрической (б) полимерных фаз  $C_{60}$  (кривые 1) и исходного фуллерита  $C_{60}$  (кривые 2), измеренные методом АВК.

Продукты деполимеризации О и R фаз  $C_{60}$ , так же как и в случае деполимеризации



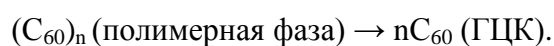
димерной фазы  $C_{60}$ , при нормальных условиях представляют собой мономерную ГЦК фазу фуллерита  $C_{60}$ . Подтверждением этого является проявление ориентационного фазового перехода на зависимостях  $C_p^\circ = f(T)$  в интервале  $\sim 185\text{--}275$  К (кривая 1 на рис. 3а и 3б), как и у исходного фуллерита  $C_{60}$ . Однако, судя по соотношению соответствующих площадей под кривыми кажущихся теплоемкостей ВСДВ и ВЕЕ'ВВ в интервале превращений (Рис. 7.14а и 7.14б), энтальпии переходов в исследуемых образцах несколько меньше, чем у  $C_{60}$ . Термодинамические характеристики переходов для них соответственно равны: температура  $T_{tr}^\circ = 251.50$  и  $252.43$  К, соответствующие им максимальные значения кажущейся теплоемкости в интервале перехода  $C_p^{\circ \max} = 808.0$  и  $810.1$  Дж/К·моль, энтальпия  $\Delta H_{tr}^\circ = (6.21 \pm 0.05)$  и  $(5.75 \pm 0.03)$  Дж/моль. Энтальпии переходов ( $\Delta H_{tr}^\circ$ ) определены графически как площади, ограниченные кривыми ВСДВ. По калориметрическим данным представляется возможным оценить количество ГЦК фазы  $C_{60}$  в продуктах деполимеризации О фазы  $C_{60}$  ( $n_1$ ) и R фазы  $C_{60}$  ( $n_2$ ) из соотношения:

$$n_i = \frac{\Delta H_{tr,i}^\circ}{\Delta H_{tr}^\circ(C_{60})} \cdot 100\%$$

В результате получили  $n_1 = 83$  мол.% и  $n_2 = 77$  мол.%. Соответствующие значения величин для исходного  $C_{60}$  взяты из работы [155]. Наблюдаемое различие в численных значениях энтальпий фазового перехода для исходного фуллерита  $C_{60}$  и фаз  $C_{60}$ , образующихся в результате деполимеризации, может быть вполне обусловлено неодинаковой термической предысторией образцов. Продукты деполимеризации кристаллических О и R полимерных фаз  $C_{60}$  характеризовались также методами колебательной спектроскопии. Полученные спектральные данные для продуктов деполимеризации кристаллических О и R полимерных фаз  $C_{60}$  указывают на то, что они представляют собой мономерную фазу  $C_{60}$ . Таким образом, как и в случае продуктов деполимеризации димеризованных состояний  $C_{60}$ , полученные данные свидетельствуют об уменьшении размеров кристаллитов мономерной ГЦК фазы фуллерита, повышении доли межзеренных границ и увеличении доли

разупорядоченной молекулярной фракции в продуктах деполимеризации по сравнению с исходной ГЦК фазой фуллерита  $C_{60}$ .

Результаты изучения процессов деполимеризации полимерных фаз  $C_{60}$  методом ДСК представлены в работах [311, 314, 316, 317, 321]. На Рис. 7.5 показаны ДСК кривые термического разложения ДС и О, Т, R фаз  $C_{60}$  при атмосферном давлении. Согласно данным рентгенофазового, КР и ИК спектрального анализов конечным продуктом деполимеризации всех полимерных фаз и в этом случае является мономерная фаза  $C_{60}$ , т.е. реакция деполимеризации может быть представлена в виде:



Основные характеристики процессов деполимеризации (температурный диапазон деполимеризации,  $T_{\max}$  – значение температуры, отвечающее положению максимума теплового эффекта,  $\Delta H^{\circ}_{\text{депол}}(T)$  – энтальпия деполимеризации при температуре перехода) представлены в таблице 7.1.

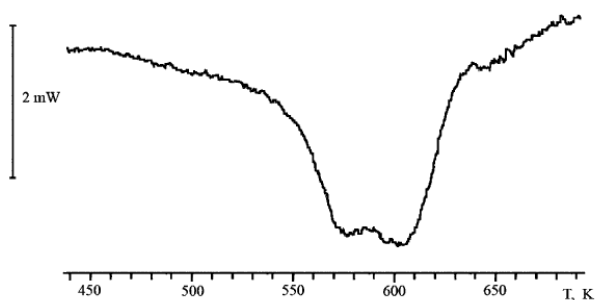
Полученные результаты свидетельствуют о том, что повышение скорости нагрева приводит к повышению температуры начала деполимеризации и температуры, отвечающей положению максимума ДСК пика различных фаз, однако не влияет на величину энтальпии превращений. Как уже отмечалось, фундаментальной причиной этого может быть то, что температура деполимеризации при атмосферном давлении в данном случае не является физической константой вещества, аналогичной  $T_{\text{пл}}$  или  $T_{\text{кип}}$ , поскольку полимерные фазы высокого давления  $C_{60}$  при атмосферном давлении могут быть кинетически стабильными фазами относительно мономерного состояния  $C_{60}$  без четко выраженной температуры перехода. Температура фазового превращения в таком случае является кажущейся температурой перехода, которая зависит не только от индивидуальных термодинамических характеристик полимерной фазы, но и от условий термообработки и в первую очередь от времен изотермической выдержки промежуточных состояний.

С целью однозначного решения вопроса о природе эндотермических эффектов в работе были выполнены эксперименты по постадийной термообработке образцов О и R фаз  $C_{60}$ . Для этого были взяты по одному образцу О и R фаз, которые были раздроблены на несколько частей. ДСК кривые первых частей образцов О и R фаз, обозначенных в таблице 7.1 как 6а и 9а, были записаны по обычной схеме, без какой-либо их предварительной обработки. Другие части образцов, до проведения полного цикла сканирования в калориметре, проходили предварительную термическую обработку при температурах существенно ниже температур начала деполимеризации соответствующих фаз. В случае О фазы термическая обработка второй части образца (6b) проводилась при 488 К в течение 2 часов. Вторая (9b), третья (9c) и четвертая (9d) части образца R фазы обрабатывались при 473 К в течение соответственно 1.5, 4 и 11 часов. Результаты последующего сканирования этих частей образцов О и R фаз даны в таблице 7.1.

Согласно полученным данным, предварительная изотермическая выдержка образцов приводит к снижению величины эндотермического эффекта, что свидетельствует о том, что разложение полимерных фаз  $C_{60}$  при атмосферном давлении имеет место и при температурах ниже кажущихся температур их деполимеризации, хотя и с существенно меньшими скоростями. Это позволяет утверждать, что эндотермические эффекты, наблюдаемые в калориметрических измерениях полимерных фаз  $C_{60}$  при 1 атм и  $T = 440-650$  К, не следует рассматривать в качестве эффектов, связанных с классическими фазовыми переходами первого рода, поскольку они связаны с «кинетически замороженными» превращениями между метастабильными, при этих  $p, T$  параметрах, полимерными и стабильным мономерным состояниями системы.

Детальное исследование структуры T фазы  $C_{60}$  позволило объяснить причину возникновения дублета на ДСК кривых деполимеризации этой фазы. Наличие двух компонент в эндотермическом пике угадывается и на ДСК кривой деполимеризации образца T фазы, приведенной на Рис. 7.5, но в явном виде присутствие этих двух компонент на ДСК

кривой деполимеризации другого образца Т фазы, содержащего по данным ИК спектрального анализа 95 % собственно Т фазы, показано на Рис. 7.15.



**Рис. 7.15.** ДСК кривая деполимеризации тетрагональной (Т) полимерной фазы  $C_{60}$  при скорости сканирования 20 К/мин.

Количественные характеристики процессов деполимеризации нескольких различных образцов Т фазы  $C_{60}$ , приведенные в таблице 7.2, позволили оценить среднее значение  $\Delta H_{\text{депол}}$  Т фазы  $C_{60}$  при атмосферном давлении, которое по данным ДСК составило  $17.66 \pm 1.69$  кДж/моль.

**Таблица 7.2.** Энтальпии деполимеризации Т фазы  $C_{60}$  по данным ДСК.

Номер образца	Скорость сканирования, К/мин	$\Delta H_{\text{депол}}$ кДж/моль	$T_{\text{мин1}}/T_{\text{мин2}}$ , К
1	20	19.02	575/603
2	20	16.70	576/604
3	20	19.29	575/603
4	20	18.05	573/601
5	20	15.25	575/600

Как отмечено в главе 4, структурный анализ монокристаллических образцов Т фазы показывает, что образцы этой фазы, как правило, представляют собой смеси двух типов слоистых упаковок с симметрией  $Immm$  и  $P4_2/mmc$ , относительное содержание которых в образце определяется условиями синтеза и прежде всего маршрутом достижения заданных  $p, T$  параметров обработки. Наличие двух частично разрешенных (Рис 7.15 ) пиков на кривых ДСК образцов Т фазы свидетельствует о том, что, несмотря на то, что структурообразующим элементом обоих типов упаковок является один и тот же полимерный слой

$C_{60}$ , различие энергетических характеристик двух вариантов упаковок проявляется в определенном различии температур начала и  $T_{\max}$  процессов деполимеризации этих состояний.

Сопоставление экспериментальных значений энтальпий деполимеризации различных полимерных фаз  $C_{60}$  показывает, что максимальное значение  $\Delta H^{\circ}_{депол}(T) = 20.1$  кДж/моль имеет О фаза, второе по величине – 17.66 кДж/моль Т фаза, и третье – 10.3 кДж/моль R фаза. На первый взгляд данное соотношение значений  $\Delta H^{\circ}_{депол}(T)$  противоречит простейшей схеме оценки величины теплового эффекта реакций полимеризации  $C_{60}$ , равных  $\Delta H^{\circ}_{депол}(T)$  О, Т, R фаз с противоположным знаком, согласно которой величина теплового эффекта должна быть пропорциональна числу межмолекулярных С–С связей или четырех-членных углеродных циклов, образующихся в результате реакций (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$ . Согласно этой схеме максимальной величиной теплового эффекта должна обладать R фаза, в которой кластер  $C_{60}$  участвует в образовании шести связующих четырех-членных циклов, второй по величине тепловой эффект должен относиться к Т фазе, в которой кластер  $C_{60}$  связан четырьмя межмолекулярными четырех-членными циклами, и третий – к О фазе, в которой кластер  $C_{60}$  связан двумя связующими углеродными циклами.

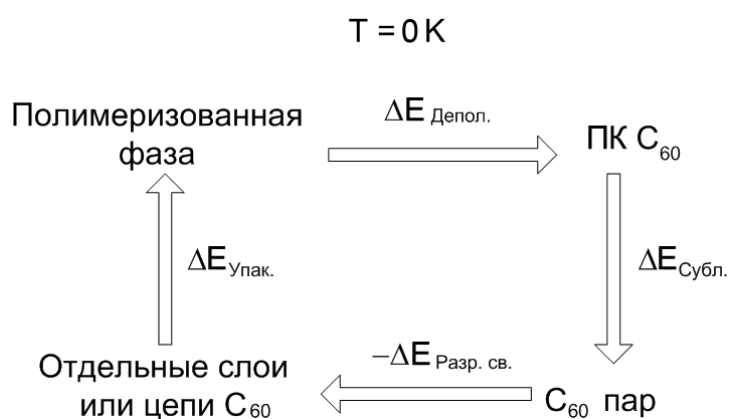
Возникающее противоречие, как было отмечено Лебедевым [332], объясняется тем, что реально энтальпия полимеризации ( $\Delta H^{\circ}_{пол}$ ), обратная по величине энтальпии деполимеризации, представляет собой сумму нескольких членов:

$$\Delta H^{\circ}_{пол} = \Delta E_{ат} + \Delta E_{сопр} + \Delta E_{упаков} + \Delta (H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)) ,$$

где  $\Delta E_{ат}$  – разность средних энергий атомных связей, разрываемых в мономере и образующихся в полимере,  $\Delta E_{сопр}$  – разность энергий сопряжения атомных связей в мономерной и полимерной молекулах,  $\Delta E_{упаков}$  – разность энергий упаковок мономерных и полимерных молекул при 0 К;  $\Delta(H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0))$  – изменение разности энтальпий мономерной и полимерной фаз при нагреве от 0 К до Т. Таким образом, энергетические характеристики процесса деполимеризации определяются не только энергиями разрыва углеродных свя-

зей между соседними молекулами  $C_{60}$ , но и энергиями напряжения полимерной системы и энергиями разрушения кристаллической структуры полимерной фазы, которые существенно различны для О, Т и R фаз и должны учитываться при анализе относительной стабильности различных фаз  $C_{60}$ .

В работе [316] на основе термодинамического цикла, показанного на Рис 7.16, нами была проведена оценка энергий разрыва связей молекул  $C_{60}$  в О, Т, и R фазах  $C_{60}$ , в расчете на один четырех-членный (2+2) цикл.



**Рис. 7.16.** Термодинамический цикл процессов образования и деполимеризации полимерных фаз  $C_{60}$ .

Согласно приведенному циклу для выполнения оценки помимо величин  $\Delta E_{депол}$  полимерных фаз необходимо знание величин энергий упаковок мономерной и полимерной фаз. Рассчитанные значения энергий упаковок мономерной ПК и полимерных О, Т и R фаз  $C_{60}$  представлены в таблице 7.3. Расчет осуществлялся с помощью программы РМС (Packing of Molecules in Crystals) [333]. Заметим, что энергия упаковки ( $\Delta E_{упаков}$ ) в данном случае соответствует изменению внутренней энергии системы при образовании кристаллической решетки определенного типа при  $T = 0 \text{ K}$  из изолированных структурообразующих элементов, линейных или двумерных полимеров  $C_{60}$  в случае О, Т, R фаз, или фуллеренов  $C_{60}$  в случае мономерной фазы фуллерита. Энергия упаковки мономерной фазы  $C_{60}$  с противоположным знаком ( $-\Delta E_{упак}$ ) равна энтальпии сублимации  $C_{60}$  при  $T = 0 \text{ K}$ .

В расчете использовалась структура О фазы с симметрией  $Pm\bar{3}n$ , R фазы с симметрией  $R\bar{3}m(60^\circ)$  в варианте трехслойной упаковки с последовательностью слоев ACBACB, предложенной нами в качестве энергетически выгодной упаковки R полимеров  $C_{60}$ , и получившей свое экспериментальное подтверждение в ходе структурных исследований монокристаллических образцов R фазы. В случае T фазы расчет осуществлялся для двух вариантов кристаллической упаковки с симметрией  $Immm$  и  $P4_2/mmc$ .

Расчет энергий упаковок был выполнен в трех вариантах. В первом варианте молекулярные кластеры  $C_{60}$  в полимеризованных состояниях рассматривались как неискаженные. Во втором – осуществлялась предварительная оптимизация геометрии кластеров  $C_{60}$  в полимеризованных состояниях с использованием подходов теории функционала плотности [310]. В третьем варианте энергии упаковок рассчитывались с использованием оптимизированных структур полифуллеренов  $C_{60}$ , но без учета вклада электростатического взаимодействия. Сравнение результатов показывает, что искажения кластера  $C_{60}$  возникающие в результате полимеризации сравнительно слабо влияют на энергию упаковок полимеров. Учет же электростатического взаимодействия оказывается очень важным при расчете энергий упаковок мономерных фаз  $C_{60}$ . Неучет электростатического взаимодействия в этом случае приводит к нарушению соотношения стабильности  $Pa\bar{3} - P$  и  $Pa\bar{3} - H$  вариантов упаковок фуллерита  $C_{60}$ . Результаты расчетов с использованием кластеров  $C_{60}$  с неискаженной и оптимизированной геометрией представлены в таблице 7.3.

Результаты расчета энергий разрыва связи О, Т, R полимеров  $C_{60}$ , равных соответственно энергиям связи этих полимеров с противоположным знаком, даны в таблице 7.4.

Данные таблиц 7.3 и 7.4 показывают, что абсолютные значения энергий упаковок существенно уменьшаются при переходе от мономерной фазы  $C_{60}$  к полимерным О, Т и далее R фазам. По этой причине экспериментально наблюдаемое соотношение величин энтальпий деполимеризации полимерных фаз  $C_{60}$  действительно определяется соотноше-

нием значений энергий упаковок полимерных фаз, поскольку значения энергий разрыва связей изолированных полимеров, в расчете на одно полимерное звено  $C_{60}$  (таблица 7.4),

**Таблица 7.3. Расчет энергий упаковки и параметров решетки мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$ .**

	$C_{60}$ $P\bar{a}3-P$	O $Pmnn$	T $Immm$	T $P4_2/mmc$	R $R\bar{3}m(60^\circ)$
Кластер $C_{60}$ с неискаженной геометрией					
$\Delta E_{\text{упак}}$ , кДж/моль	-187.9	-158.4	-111.9	-116.6	-99.3
$E_{\text{электр}}$ , кДж/моль	-17.9	-6.3	5.9	0.8	3.4
a, Å	13.88	9.10	9.09	9.09	9.17
b	13.88	9.68	9.09	9.09	9.17
c	13.88	14.38	14.78	14.74	24.34
D, г/см <sup>3</sup>	1.791	1.889	1.960	1.965	2.025
Кластер $C_{60}$ с оптимизированной геометрией					
$\Delta E_{\text{упак}}$	-186.4	-160.2	-111.3	-116.7	-99.5
$E_{\text{электр}}$	-18.2	-7.0	7.6	2.3	4.1
a, Å	13.92	9.118	9.045	9.092	9.059
b	13.92	9.735	9.141	9.092	9.059
c	13.92	14.317	14.775	14.745	24.340
D, г/см <sup>3</sup>	1.776	1.883	1.959	1.963	2.075
Экспериментальные значения параметров <sup>a</sup>					
a, Å	14.045	9.098	9.026	9.064	9.175
b	14.045	9.831	9.083	9.064	9.175
c	14.045	14.720	15.077	15.039	24.568
D, г/см <sup>3</sup>	1.728	1.818	1.936	1.964	2.004

<sup>a</sup> Экспериментальные параметры решеток:  $C_{60}$  [123], O фаза [222], T фаза ( $P4_2/mmc$ ) [295], T фаза ( $Immm$ ) [298], R фаза [300].

возрастают с увеличением числа межмолекулярных связей, приходящихся на  $C_{60}$ , при переходе от O к T и далее к R полимеру  $C_{60}$ .

Приведенные данные показывают также заметное различие энергетических характеристик  $Immm$  и  $P4_2/mmc$  типов упаковок T фазы, которое проявляется в калориметрических экспериментах, связанных с наблюдением процессов деполимеризации этой фазы.



**Таблица 7.4** Расчет энергий разрыва связей различных типов полимерных фаз C<sub>60</sub>.

Фаза	$\Delta E_{\text{депол.}}^a$ кДж/моль C <sub>60</sub>	$\Delta E_{\text{упак.}}$ кДж/моль C <sub>60</sub>	$\Delta E_{\text{разр.}}$ кДж/моль C <sub>60</sub>	$\Delta E_{\text{разрыв.св.}}$ кДж/моль на (2+2) цикл
ПК C <sub>60</sub> (Pa3-P)		-186.4		
O (Pmnn)	15.6	-160.2	41.8	41.8
T (Immm)	13.7	-111.3	88.8	44.4
T (P4 <sub>2</sub> /mmc)	13.7	-116.7	83.4	41.7
R (R $\bar{3}m(60^\circ)$ )	5.7	-99.5	92.6	30.9

<sup>a</sup> Экспериментальные значения энтальпии деполимеризации, пересчитанные к T=0 К

#### **7.4 Относительная стабильность мономерных и полимерных фаз C<sub>60</sub> при различных давлениях и температурах**

Определение температурных зависимостей теплоемкости и энтальпий деполимеризации O, T и R полимерных фаз C<sub>60</sub> в сочетании с известными термодинамическими характеристиками  $C_p^\circ = f(t)$  мономерных (ГЦК и ПК) фаз C<sub>60</sub> [155] и графита [331] позволяет рассчитать термодинамические функции мономерных и полимерных фаз C<sub>60</sub> при различных температурах и давлениях и провести детальный анализ относительной стабильности различных фаз в широком диапазоне температур и давлений.

Первый этап расчета связан определением энтальпий, энтропий и энергий Гиббса ГЦК, ПК, O, T и R фаз C<sub>60</sub> при стандартном давлении (0.1 МПа) в температурном диапазоне 0–1000 К [319].

##### **7.4.1 Определение термодинамических функций мономерных и полимерных фаз C<sub>60</sub> при нормальном давлении в интервале температур 0–1000 К**

###### **7.4.1.1. Расчет термодинамических функций мономерных фаз C<sub>60</sub>**

Энтальпии, энтропии, и энергии Гиббса ГЦК фазы при нормальном давлении в интервале температур 260–800 К и ПК фазы в интервале 0–260 К, т.е. в температурных интервалах, отвечающих области стабильности каждой из фаз, определены стандартным путем. В качестве исходных в расчете использовались следующие данные: энтальпия обра-

зования ГЦК фазы (при  $T = 298.15^\circ \text{ K}$ )  $\Delta_f H^\circ_{\text{гцк}} = H^\circ_{\text{гцк}}(T) - H^\circ_{\text{гр}}(T) = 2346 \text{ кДж/моль}$  [153], энтальпии и энтропии фазового перехода ПК  $\rightarrow$  ГЦК при  $T_c = 260.7 \text{ K}$ :  $\Delta_{tr} H^\circ(T_c) = 7.46 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta_{tr} S^\circ(T_c) = 28.6 \text{ Дж/ K моль}$  [153]. Значения теплоемкостей  $C_p^\circ$  ГЦК фазы в интервале 260–1000 К и ПК фазы в интервале 0–260 К также взяты из обзорной работы [153].

Значения теплоемкости  $C_p^\circ$  и  $H^\circ_{\text{гр}}(T) - H^\circ_{\text{гр}}(0)$  графита в области температур 0–800 К взяты из справочника [331], согласно которому  $H^\circ_{\text{гр}}(298.15) - H^\circ_{\text{гр}}(0) = 1.050 \text{ кДж/моль}$ . Приняв в качестве нулевого уровня энтальпии системы энтальпию графита при абсолютном нуле ( $H^\circ_{\text{гр}}(0) = 0$ ), проведен расчет значений энтальпий различных фаз  $\text{C}_{60}$  относительно этого уровня. Таким образом, в дальнейшем изложении полагается, что  $H^\circ_{\text{гр}}(T) - H^\circ_{\text{гр}}(0) = H^\circ_{\text{гр}}(T)$  и соответственно  $H^\circ_{\text{гр}}(298.15) = 1.05 \text{ кДж/моль}$ , что в пересчете на 1 моль  $\text{C}_{60}$  составляет 63 кДж. Тогда значения  $H^\circ(T)$  различных фаз  $\text{C}_{60}$  могут быть выражены через величины энтальпий образования соответствующих фаз  $\text{C}_{60}$  и  $H^\circ_{\text{гр}}(T)$ , как  $H^\circ_{\text{гцк}}(T) = \Delta_f H^\circ_{\text{гцк}}(T) + H^\circ_{\text{гр}}(T)$ .

Термодинамические характеристики ГЦК фазы при температуре ниже  $T_c = 260.7 \text{ K}$  и ПК фазы выше этой температуры отсутствуют. Поэтому термодинамические функции ГЦК и ПК фаз в диапазоне температур 0–1000 К могут быть определены лишь приближенно. Для этого примем во внимание, что при температурах вблизи температуры фазового превращения  $T_c \pm \delta T$  теплоемкости ГЦК и ПК фаз равны [153]. Допустим на этом основании, что равенство  $C_{p \text{ гцк}}^\circ(T) = C_{p \text{ пк}}^\circ(T)$  сохраняется и при других температурах. Тогда можно записать, что

$$H^\circ_{\text{гцк}}(T) - H^\circ_{\text{гцк}}(0) = H^\circ_{\text{пк}}(T) - H^\circ_{\text{пк}}(0) \quad (1)$$

По данным [153], следует:

$$\Delta_{tr} H^\circ(T_c) = H^\circ_{\text{гцк}}(T_c) - H^\circ_{\text{пк}}(T_c) = 7.46 \text{ кДж/моль} \quad (2)$$

Принимая во внимание (1) и (2), получаем:

$$H^\circ_{\text{гцк}}(T) = H^\circ_{\text{пк}}(T) + 7.46 \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

Равенство (3) означает, что при условии  $C_p^{\circ} \text{ГЦК}(T) = C_p^{\circ} \text{ПК}(T)$  энтальпия ГЦК фазы больше энтальпии ПК фазы на фиксированную величину, равную 7.46 кДж/моль. Соотношение (3), а также известные значения  $H^{\circ} \text{ГЦК}(T)$  при  $T > T_c$  и значения  $H^{\circ} \text{ПК}(T)$  при  $T < T_c$ , дают возможность определить  $H^{\circ} \text{ГЦК}(T)$ ,  $H^{\circ} \text{ПК}(T)$  в интервале температур 0–1000 К. Величины полученных таким образом  $H^{\circ} \text{ГЦК}(T)$ ,  $H^{\circ} \text{ПК}(T)$  представлены в табл.7.5.

Аналогично определяется энтропия в интервале температур 0 – 1000 К.

При условии  $C_p^{\circ} \text{ГЦК}(T) = C_p^{\circ} \text{ПК}(T)$  имеем:

$$S^{\circ} \text{ГЦК}(T) - S^{\circ} \text{ГЦК}(0) = S^{\circ} \text{ПК}(T) - S^{\circ} \text{ПК}(0) \quad (4)$$

Полагая, что

$$\Delta_{tr} S^{\circ}(T_c) = S^{\circ} \text{ГЦК}(T_c) - S^{\circ} \text{ПК}(T_c) = 28.6 \text{ Дж/К моль} , \quad (5)$$

на основании (4) и (5) получаем:

$$S^{\circ} \text{ГЦК}(T) = S^{\circ} \text{ПК}(T) + 28.6 \text{ Дж/К моль} . \quad (6)$$

Формула (6) дает возможность определить энтропии ГЦК и ПК фаз в интервале температур 0–1000 К. Равенство (6) означает, что при условии  $C_p^{\circ} \text{ГЦК}(T) = C_p^{\circ} \text{ПК}(T)$  энтропия ГЦК фазы превосходит энтропию ПК фазы на величину 28.6 Дж/ К моль. Полученные значения  $S^{\circ} \text{ГЦК}(T)$ ,  $S^{\circ} \text{ПК}(T)$  представлены в табл. 7.6.

Энергии Гиббса  $G^{\circ} \text{ГЦК}(T)$ ,  $G^{\circ} \text{ПК}(T)$ , рассчитанные на основании полученных значений энтальпии и энтропии мономерных фаз в интервале температур 0–1000 К, представлены в табл. 7.7. Подобный расчет также предполагает равенство теплоемкостей ГЦК и ПК фаз вблизи температуры фазового перехода  $T_c$ . Хотя из общих соображений очевидно, что теплоемкость ГЦК фазы, в которой молекулы совершают почти свободное вращение, должна быть несколько выше теплоемкости ПК фазы, в которой вращение молекул ограничено. Если предположить, что  $C_p^{\circ} \text{ГЦК}(T) = 1.01 C_p^{\circ} \text{ПК}(T)$ , т.е. теплоемкость ГЦК фазы на 1% превосходит теплоемкость ПК фазы, то, как показывают расчеты, изменение энергии Гиббса ГЦК фазы в диапазоне 0–260 К, составит менее одного процента. Т.е., энергия

Гиббса при замене условия  $C_p^{\circ} \text{ГЦК}(T) = C_p^{\circ} \text{ПК}(T)$  на  $C_p^{\circ} \text{ГЦК}(T) = 1.01C_p^{\circ} \text{ПК}(T)$  практически не изменяется.

#### 7.4.1.2. Расчет термодинамических функций полимерных фаз $C_{60}$

Традиционно энтальпии образования углеродных материалов определяются на основании измерений теплот сгорания. Однако, поскольку различия энтальпий сгорания мономерных и О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  оказываются очень малыми по сравнению с абсолютными значениями этих величин, такого рода измерения предъявляют исключительно высокие требования к качеству образцов различных фаз  $C_{60}$  и точности calorиметрических измерений, которые не удается достичь в настоящее время. Поэтому определение энтальпий образования различных полимерных фаз  $C_{60}$  в работе проводилось с использованием данных по теплотам их деполимеризации при атмосферном давлении.

Согласно нашим данным, полученным на основании изучения процессов деполимеризации поликристаллических образцов полимерных фаз  $C_{60}$ , теплоты превращения этих фаз в мономерную ГЦК фазу  $C_{60}$  составляют соответственно :

$$Q_{D-\text{ГЦК}} = 7,0, \quad Q_{O-\text{ГЦК}} = 20,1, \quad Q_{T-\text{ГЦК}} = 17,7, \quad Q_{R-\text{ГЦК}} = 10,3 \text{ кДж/моль}$$

Учитывая тот факт, что различия значений  $C_p^{\circ}$  мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$  при температурах выше 100 К не превышают 2–4 %, что находится в пределах экспериментальных погрешностей измерений, расчет  $H^{\circ}(T)$  полимерных фаз в первом приближении выполнен в предположении, что теплоемкости ГЦК, D, O, T, R фаз  $C_{60}$  при  $T > 300$  К равны, то есть:

$$C_p^{\circ}(\text{ГЦК}) = C_p^{\circ}(\text{D}) = C_p^{\circ}(\text{T}) = C_p^{\circ}(\text{O}) = C_p^{\circ}(\text{R})$$

Тогда соответственно:  $H^{\circ}_{\text{ГЦК}}(T) - H^{\circ}_{\text{D,O,T,R}}(T) = Q_{\text{D,O,T,R}-\text{ГЦК}}$  при  $T > 300$  К.

Значения  $H^{\circ}(T)$  полимерных фаз  $C_{60}$ , полученные в этом предположении с учетом экспериментальных значений  $C_p^{\circ}$  и, соответственно, значений  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ , определенных в диапазоне температур 0–340 К, представлены в таблице 7.5.

Таблица 7.5. Энтальпии мономерных ГЦК, ПК и О, Т, R полимерных фаз C<sub>60</sub>.

T, K	H° <sub>ПК</sub> кДж/моль	H° <sub>ГЦК</sub> кДж/моль	H° <sub>О</sub> кДж/моль	H° <sub>Т</sub> кДж/моль	H° <sub>R</sub> кДж/моль
0	2336,48	2343,94	2328,42	2332,52	2339,62
5	2336,483	2343,943	2328,421	2332,521	2339,621
10	2336,52	2343,98	2328,438	2332,533	2339,628
15	2336,62	2344,08	2328,485	2332,558	2339,644
20	2336,77	2344,23	2328,559	2332,593	2339,671
25	2336,95	2344,41	2328,655	2332,638	2339,708
30	2337,15	2344,61	2328,768	2332,695	2339,753
35	2337,36	2344,82	2328,895	2332,764	2339,808
40	2337,59	2345,05	2329,033	2332,847	2339,873
50	2338,07	2345,53	2329,35	2333,06	2340,04
60	2338,58	2346,04	2329,72	2333,338	2340,274
70	2339,15	2346,61	2330,165	2333,702	2340,616
80	2339,79	2347,25	2330,7	2334,158	2341,088
90	2340,55	2348,01	2331,32	2334,723	2341,679
100	2341,45	2348,91	2332,06	2335,42	2342,4
110	2342,49	2349,95	2332,94	2336,27	2343,26
120	2343,68	2351,14	2333,99	2337,32	2344,28
130	2345,05	2352,51	2335,21	2338,558	2345,48
140	2346,6	2354,06	2336,62	2339,99	2346,86
150	2348,46	2355,82	2338,23	2341,63	2348,44
160	2350,03	2357,76	2340,05	2343,5	2350,23
170	2352,49	2359,95	2342,09	2345,55	2352,23
180	2354,92	2362,38	2344,35	2347,83	2354,45
190	2357,59	2365,05	2346,84	2350,38	2356,9
200	2360,52	2367,98	2349,57	2353,17	2359,59
210	2363,66	2371,12	2352,52	2356,23	2362,52
220	2367,05	2374,51	2355,72	2359,47	2365,68
230	2370,68	2378,14	2359,15	2361,96	2369,09
240	2374,55	2382,01	2362,82	2365,03	2372,74
250	2378,66	2386,14	2366,73	2368,47	2376,62
260	2383,01	2390,47	2370,88	2372,76	2380,75
270	2387,57	2395,03	2375,28	2377,28	2385,12
280	2392,35	2399,81	2379,91	2382,07	2389,73
290	2397,33	2404,79	2384,78	2387,08	2394,58
298,15	2401,54	2409	2388,92	2391,3	2398,72
300	2402,52	2409,98	2389,88	2392,28	2399,68
310	2407,92	2415,38	2395,28	2397,68	2405,03
320	2413,55	2421,01	2400,91	2403,31	2410,61
330	2419,39	2426,85	2406,75	2409,15	2416,42
340	2425,45	2432,91	2412,81	2415,21	2422,44
400	2465,62	2473,08	2452,98	2455,38	2462,78
500	2545,62	2553,08	2532,98	2535,02	2542,78
600	2640,32	2647,78	2627,68	2630,08	2637,48
700	2746,32	2753,78	2733,68	2736,08	2743,48
800	2860,92	2868,38	2848,28	2850,68	2858,08
900	2981,82	2989,28	2969,18	2971,58	2878,98
1000	3107,72	3115,18	3095,08	3097,48	3104,88

В работе предпринимались попытки уточнения значений  $H^\circ(T)$  полимерных фаз посредством учета различий теплоемкостей мономерной и полимерной фаз  $C_{60}$  в области температур выше 300 К, на основании позднейших измерений температурных зависимостей теплоемкостей методом динамической калориметрии. Однако эти попытки фактически не привели к каким-либо значимым уточнениям первоначально полученных результатов и, скорее, продемонстрировали устойчивость результатов к вариации исходных данных.

Значения энтропий полимерных фаз  $C_{60}$  при температурах выше 340 К в простейшем варианте расчета были получены в предположении квадратичной зависимости энтропий от температуры. Возможность применения квадратичной экстраполяции для определения энтропии при  $T > 300$  К следует из удовлетворительного представления энтропии ГЦК фазы в интервале температур 300–1000 К в виде квадратичного по температуре полинома. Коэффициенты полиномов для полимерных фаз были определены, привлекая данные из интервала температур 300–340 К, приведенные в таблицах П5-7 (Приложение) [313, 315]:

$$S^\circ_O(T) = 342.6 + 1.84(T - 300) - 3.4 \times 10^{-4} (T - 300)^2 \quad (7)$$

$$S^\circ_T(T) = 319.5 + 1.80(T - 300) - 2.4 \times 10^{-4} (T - 300)^2 \quad (8)$$

$$S^\circ_R(T) = 315.0 + 1.82(T - 300) - 2.7 \times 10^{-4} (T - 300)^2 \quad (9)$$

Значения энтропии мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$  для диапазона температур 0–1000 К приведены в Таблице 7.6.

В таблице 7.7 представлены значения энергий Гиббса мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$  для того же температурного диапазона, рассчитанные на основании соответствующих значений энтальпии и энтропии, приведенных в Таблицах 7.5 и 7.6.

Таблица 7.6. Энтропии мономерных ГЦК, ПК и О, Т, R полимерных фаз С<sub>60</sub>.

Т, К	S° <sub>ПК</sub> Дж/моль·К	S° <sub>ГЦК</sub> , Дж/моль·К	S° <sub>О</sub> , Дж/моль·К	S° <sub>Т</sub> , Дж/моль·К	S° <sub>Р</sub> , Дж/моль·К
0	4,9	33,5	0	0	0
5	5,7	34,3	0,3447	0,3396	0,1602
10	10,4	39	2,455	1,91	1,077
15	18,3	46,9	6,18	3,851	2,363
20	26,7	55,3	10,42	5,858	3,927
25	34,7	63,3	14,69	7,87	5,564
30	42,2	70,8	18,8	9,937	7,209
35	48,8	77,3	22,69	12,07	8,89
40	54,7	83,3	26,39	14,27	10,61
50	65,3	93,9	33,37	18,93	14,28
60	74,7	103,3	40,07	24,04	18,55
70	83,4	112	46,99	29,62	23,8
80	92	120,6	54,13	35,71	30,08
90	100,9	129,5	61,39	42,34	37,03
100	110,6	139	69,15	49,62	44,56
110	120,2	148,8	77,57	57,76	52,75
120	130,6	159,2	86,66	66,85	61,65
130	141,6	170,2	96,44	76,78	71,24
140	153,1	181,7	106,9	87,35	81,49
150	165,1	193,7	118	98,7	92,38
160	177,7	206,3	129,7	110,7	103,9
170	191	219,6	142,1	123,2	116
180	204,8	233,4	155	136,2	128,7
190	219,3	247,9	168,5	150	142
200	234,2	262,8	182,4	164,3	155,7
210	249,6	278,2	196,9	179,2	170
220	265,4	294	211,7	194,3	184,7
230	281,5	310,1	227	210,1	199,9
240	298	326,6	242,6	226,3	215,4
250	314,8	343,7	258,5	232,9	231,3
260	331,8	360,7	274,8	249,8	247,4
270	348,7	377,3	291,4	266,8	263,9
280	366,1	394,7	308,2	284,3	280,7
290	383,5	412,1	325,3	301,8	297,7
298,15	397,9	426,5	339,4	316,2	311,8
300	401,1	429,7	342,6	319,5	315
310	418,8	447,4	360,1	337,2	332,5
320	436,7	465,3	377,7	355,2	350,2
330	454,7	483,3	395,5	373,2	368,1
340	473,1	501,7	413,3	391,2	386,1
400	581,8	610,4	523,2	497,1	494,3
500	759,9	788,5	697	669,9	668,2
600	932	960,6	864	837,9	836,7
700	1095,4	1124	1024,2	1001,1	999,8
800	1248,4	1277	1177,6	1159,5	1157,5
900	1390,4	1419	1324,2	1313,1	1309,8
1000	1523,4	1522	1464	1461,9	1456,7

**Таблица 7.7. Энергии Гиббса мономерных ГЦК, ПК и О, Т, R полимерных фаз C<sub>60</sub>.**

<b>T, K</b>	<b>G°<sub>ПК</sub> кДж/моль</b>	<b>G°<sub>ГЦК</sub> кДж/моль</b>	<b>G°<sub>О</sub> кДж/моль</b>	<b>G°<sub>Т</sub> кДж/моль</b>	<b>G°<sub>Р</sub> кДж/моль</b>
0	2336,48	2343,94	2328,42	2332,52	2339,62
5	2336,455	2343,772	2328,419	2332,519	2339,62
10	2336,416	2343,59	2328,413	2332,514	2339,617
15	2336,346	2343,377	2328,392	2332,5	2339,609
20	2336,236	2343,124	2328,351	2332,476	2339,592
25	2336,083	2342,828	2328,288	2332,441	2339,569
30	2335,884	2342,486	2328,204	2332,397	2339,537
35	2335,652	2342,115	2328,101	2332,342	2339,497
40	2335,402	2341,718	2327,977	2332,276	2339,449
50	2334,805	2340,835	2327,682	2332,114	2339,326
60	2334,098	2339,842	2327,316	2331,896	2339,161
70	2333,312	2338,77	2326,876	2331,629	2338,95
80	2332,43	2337,602	2326,37	2331,301	2338,682
90	2331,469	2336,355	2325,795	2330,912	2338,346
100	2330,39	2335,01	2325,145	2330,458	2337,944
110	2329,268	2333,582	2324,407	2329,916	2337,458
120	2328,008	2332,036	2323,591	2329,298	2336,882
130	2326,642	2330,384	2322,673	2328,577	2336,219
140	2325,166	2328,622	2321,654	2327,761	2335,451
150	2323,695	2326,765	2320,53	2326,825	2334,583
160	2321,598	2324,752	2319,298	2325,788	2333,606
170	2320,02	2322,618	2317,933	2324,606	2332,51
180	2318,056	2320,368	2316,45	2323,314	2331,284
190	2315,923	2317,949	2314,825	2321,88	2329,92
200	2313,68	2315,42	2313,09	2320,31	2328,45
210	2311,244	2312,698	2311,171	2318,598	2326,82
220	2308,662	2309,83	2309,146	2316,724	2325,046
230	2305,935	2306,817	2306,94	2313,637	2323,113
240	2303,03	2303,626	2304,596	2310,718	2321,044
250	2299,96	2300,215	2302,105	2310,245	2318,795
260	2296,742	2296,688	2299,432	2307,812	2316,426
270	2293,421	2293,159	2296,602	2305,244	2313,867
280	2289,842	2289,294	2293,614	2302,466	2311,134
290	2286,115	2285,281	2290,443	2299,558	2308,247
298,15	2282,906	2281,839	2287,728	2297,025	2305,757
300	2282,19	2281,07	2287,1	2296,43	2305,18
310	2278,092	2276,686	2283,649	2293,148	2301,955
320	2273,806	2272,114	2280,046	2289,646	2298,546
330	2269,339	2267,361	2276,235	2285,994	2294,947
340	2264,596	2262,332	2272,288	2282,202	2291,166
400	2232,9	2228,92	2243,7	2256,54	2265,06
500	2165,67	2158,83	2184,48	2200,07	2208,68
600	2081,12	2071,42	2109,28	2127,34	2135,46
700	1979,54	1966,98	2016,74	2035,31	2043,62
800	1862,2	1846,78	1906,2	1923,08	1932,08
900	1730,46	1712,18	1777,4	1789,72	1800,16
1000	1584,32	1593,18	1631,08	1635,58	1648,18



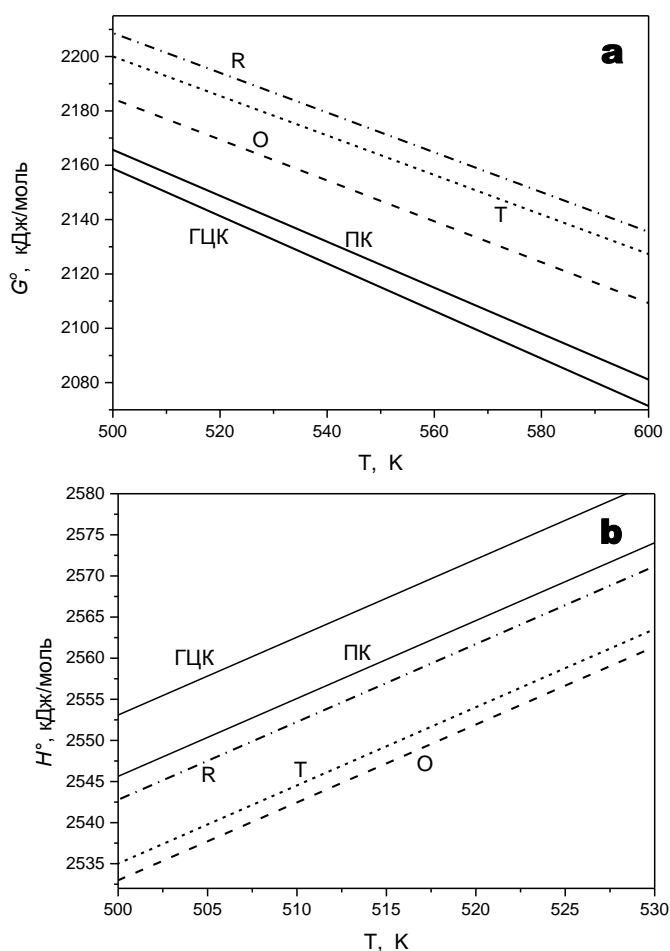
Сравнение значений термодинамических функций различных фаз  $C_{60}$  показывает, что при нормальном давлении в интервале температур 260–1000 К они соотносятся следующим образом:

$$G^{\circ}_{\text{ГЦК}}(T) < G^{\circ}_{\text{ПК}}(T) < G^{\circ}_{\text{O}}(T) < G^{\circ}_{\text{T}}(T) < G^{\circ}_{\text{R}}(T)$$

$$H^{\circ}_{\text{O}}(T) < H^{\circ}_{\text{T}}(T) < H^{\circ}_{\text{R}}(T) < H^{\circ}_{\text{ПК}}(T) < H^{\circ}_{\text{ГЦК}}(T)$$

$$S^{\circ}_{\text{R}}(T) < S^{\circ}_{\text{T}}(T) < S^{\circ}_{\text{O}}(T) < S^{\circ}_{\text{ПК}}(T) < S^{\circ}_{\text{ГЦК}}(T)$$

На Рис. 7.17 показано соотношение энергий Гиббса и энтропий фаз в температурном интервале 500–600 К, в котором происходит деполимеризация полимерных фаз  $C_{60}$ .



**Рис. 7.17.** Температурные зависимости энергии Гиббса (а) и энтальпии (б) мономерных (ГЦК и ПК) и орторомбической (О), тетрагональной (Т) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз  $C_{60}$ .

Из графиков видно, что энергии Гиббса всех полимерных фаз в данном температурном диапазоне выше энергии Гиббса мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$ , что свидетельствует о

том, что все полимерные фазы в этих условиях являются метастабильными относительно ГЦК фазы и должны претерпевать деполимеризацию. Однако конкретный маршрут деполимеризации на основании только термодинамических данных не может быть определен однозначно.

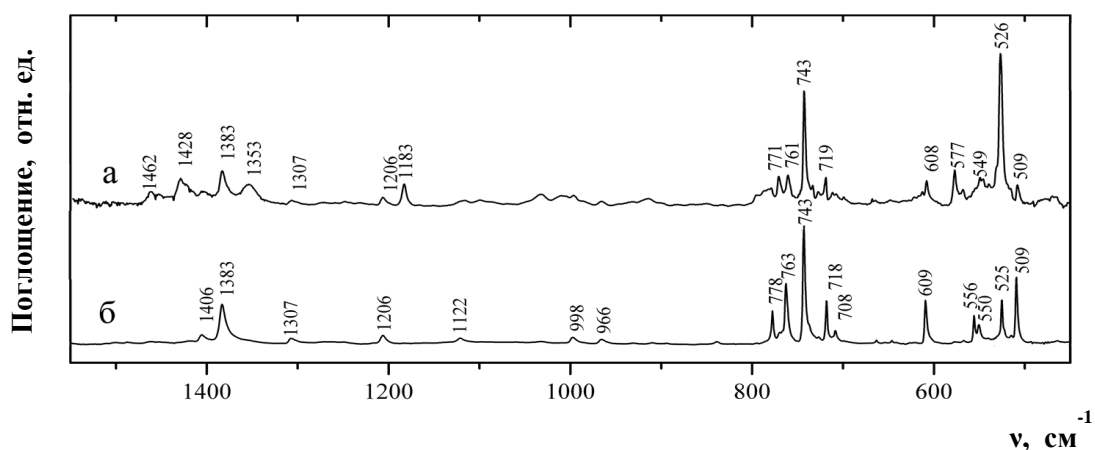
В частности, исходя из соотношений энергий Гиббса, можно предположить несколько вариантов деполимеризации R фазы. Простейший вариант – прямой переход из R в мономерную ГЦК фазу. Однако, кроме этого, возможны и двухстадийные или еще более многоступенчатые варианты превращения R фазы через серию промежуточных состояний, в качестве которых могут выступать T, O и ПК фазы C<sub>60</sub>. При этом согласно полученным данным все переходы в ГЦК фазу происходят с увеличением энтальпии, т.е. являются эндотермическими. Переходы же R в T или T в O фазу происходят с понижением энтальпии, т.е. являются экзотермическими.

Вопрос о путях деполимеризации различных полимерных фаз C<sub>60</sub> обсуждался Нагелем с соавторами в работе [263]. В указанной работе изучалось термическое расширение образцов полимеризованных состояний в процессах циклического нагревания и охлаждения 1D и 2D, согласно терминологии авторов, полимеров C<sub>60</sub> в диапазоне температур 150–500 К. Поскольку данный диапазон захватывает область деполимеризации, в процессе нагрева частичная деполимеризация образцов сопровождается увеличением объема системы за счет образования ГЦК фазы. На основании измерения объема образцов в работе произведены оценки скоростей деполимеризации и энергий активации E<sub>a</sub>. Для 1D полимеров, структурообразующих элементов O фазы, скорость деполимеризации W(T) удовлетворительно описывалась выражением  $W(T) \sim C \exp(-E_a/kT)$ , с единственным значением E<sub>a</sub>, что, по мнению авторов, является свидетельством отсутствия промежуточных фаз в процессе деполимеризации O фазы. В случае образца 2D полимеров, который, судя по приведенным параметрам синтеза, в основном представляет собой R фазу, полученные экспериментальные зависимости уже не удается удовлетворительно описать, используя



на то, что на кривой ДСК деполимеризации Т фазы можно выделить два пика (Рис. 7.15), в ИК спектрах промежуточных состояний системы не наблюдается никаких следов каких-либо других полимеров  $C_{60}$ . Это подтверждает тот факт, что наблюдаемые пики связаны с деполимеризацией двух типов упаковок одних и тех же Т полимеров с различной симметрией упаковки.

ИК спектры исходной R фазы и образца, частично разложившейся R фазы, представлены на Рис.7.19.

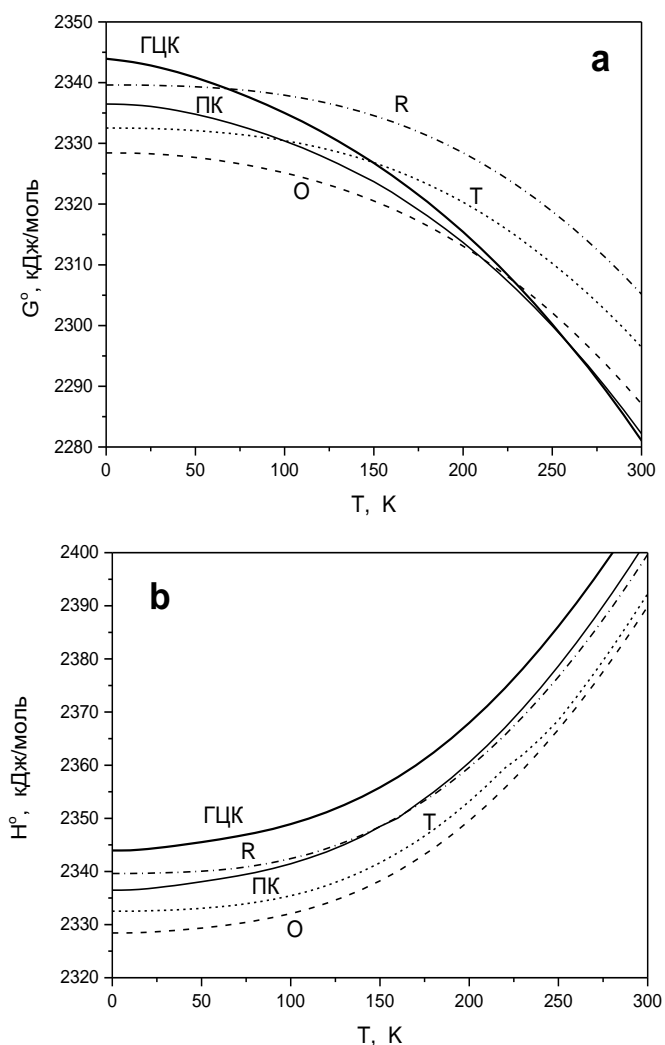


**Рис. 7.19.** ИК спектры исходной ромбоэдрической полимерной фазы  $C_{60}$  (b) и продуктов ее частичной деполимеризации (a) в результате нагрева до 550 К со скоростью 20 К/мин.

В отличие от ситуации, имеющей место при деполимеризации О и Т фаз, ИК спектры образцов, представляющих промежуточные стадии разложения R фазы, уже не могут быть объяснены простой суперпозицией спектров R и мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$ . В спектре наблюдается ряд дополнительных линий при 549, 568, 712, 726, 734, 771  $cm^{-1}$ , а также группы пиков в районах 780–800 и 1460  $cm^{-1}$ , которые не могут быть отнесены к R или мономерной фазам  $C_{60}$ . Это свидетельствует об образовании неких промежуточных полимеризованных состояний  $C_{60}$ , которые, скорее всего, представляют собой смесь некоторых низкомолекулярных олигомеров  $C_{60}$ . Анализ ИК спектров промежуточных состояний, выполненный на основании сравнения имеющихся экспериментальных и расчетных ИК спектров ряда низкомолекулярных олигомеров  $C_{60}$ , позволил предположить, что основ-

ным компонентом промежуточных полимеризованных состояний  $C_{60}$ , образующихся в ходе деполимеризации R фазы, являются треугольные циклические полимеры. Выделение такого рода промежуточных состояний, таким образом, подтверждает двустадийный характер процесса деполимеризации R фазы, предположенный ранее Нагелем с соавторами [263].

Полученные значения энергий Гиббса при атмосферном давлении показывают, что экспериментально наблюдаемые переходы между полимерными и мономерной ГЦК фазой  $C_{60}$  при температурах  $\sim 500\text{--}600\text{ K}$  являются неравновесными. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что порядок распределения энергий Гиббса и энтальпий



**Рис. 7.20.** Температурные зависимости энергии Гиббса (а) и энтальпии (б) мономерных (ГЦК и ПК) и орторомбической (О), тетрагональной (Т) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз  $C_{60}$  в диапазоне температур 0–300 К.

различных фаз  $C_{60}$  при атмосферном давлении и температурах выше 260 К существенно изменяется при температурах ниже 260 К (Рис 7.20).

При температурах 0–210 К минимальное значение энергии Гиббса имеет О фаза, в области температур 210–260 К – мономерная ПК, выше 260 К – ГЦК фаза  $C_{60}$ . При  $T=0$  К фазовые переходы  $R \rightarrow ПК$ ,  $ПК \rightarrow Т$ ,  $Т \rightarrow О$ , если бы они реализовались, должны были бы происходить с понижением энтальпии, т.е. переходы были бы экзотермическими.

Возможность изменения порядка распределения энергий Гиббса и энтальпий в зависимости от температуры рассматривалась в работе [329], авторы которой высказали предположение, что метастабильные при высоких температурах полимерные фазы  $C_{60}$  могут оказаться стабильными в области низких температур. Полученные результаты показали, что это действительно имеет место. Согласно данным представленным на Рис. 7.20 видно, что вблизи нулевой температуры О и Т фазы обладают более низкими значениями энергий Гиббса, где мономерная ПК фаза. Исключение, однако, представляет R фаза, энергия Гиббса при  $T=0$  К которой превосходит энергию Гиббса ПК фазы.

#### 7.4.2. Определение термодинамических функций мономерных и полимерных фаз $C_{60}$ при высоких давлениях в интервале температур 0–1000 К

Как известно [334], зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от давления при постоянной температуре определяются следующими соотношениями:

$$(\partial H/\partial p)_T = V - T(\partial V/\partial T)_p$$

$$(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$$

$$(\partial G/\partial p)_T = V$$

В интегральной форме эти соотношения имеют вид:

$$H_{p,T} = H_{p_0,T} + \int_{p_0}^p [V - T(\partial V/\partial T)_p] dp$$

$$S_{p,T} = S_{p_0,T} - \int_{p_0}^p (\partial V/\partial T)_p dp$$

$$G_{p,T} = G_{p_0,T} + \int_{p_0}^p V dp$$

Таким образом, для определения термодинамических функций при высоких давлениях, необходимо знать значения соответствующих функций при нормальном давлении и уравнение состояния вещества. Значения  $H^\circ(T)$ ,  $S^\circ(T)$  и  $G^\circ(T)$  мономерных и полимерных фаз даны в таблицах 7.5–7.7. Уравнения состояния исследуемых фаз можно представить в виде:

$$V_{p,T} = V_{p_0,T_0}(1 - \beta p)[1 + \alpha(T - T_0)]$$

где  $V_{p_0,T_0} = V^\circ$  – молярный объем, соответствующей фазы  $C_{60}$ , при нормальном давлении  $p_0 = 0,1013$  МПа и  $T_0 = 298,15$  К,  $\beta$  – коэффициент сжимаемости (величина обратная значению  $B_0$  – модуля объемного сжатия:  $\beta = 1/B_0$ ),  $\alpha$  – коэффициент термического расширения. Тогда значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$H_{p,T} = H^\circ(T) + V^\circ_{298}(p - \beta p^2/2)(1 - 298\alpha)$$

$$S_{p,T} = S^\circ(T) - \alpha V^\circ_{298}(p - \beta p^2/2)$$

$$G_{p,T} = G^\circ(T) + V^\circ_{298}(p - \beta p^2/2)[1 + \alpha(T - 298)]$$

В таблице 7.8 представлены значения молярных объемов, коэффициентов термического расширения и сжимаемости, использованные в расчетах значений энтальпий, энтропий и энергий Гиббса мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$  при различных давлениях и температурах. При этом полагалось, что коэффициенты термического расширения и сжатия постоянны и не зависят от давления и температуры.

Следует отметить, что в настоящее время существует большой разброс значений  $B_0$  для различных фаз  $C_{60}$ . Даже для наиболее изученных мономерных ГЦК и ПК фаз  $C_{60}$  значения  $B_0$  колеблются в пределах от 6.8 до 18 ГПа. При этом величины  $B_0$  зависят как от используемой методики измерения, так и от среды передающей давления. По мнению автора обзора [34], проведшего анализ работ, связанных с измерениями упругих характеристик мономерных фаз  $C_{60}$ , значение  $B_0$  (ГЦК) = 9.6 ГПа представляется наиболее прием-

лемым. В виду незначительной разницы в объемах ГЦК и ПК фаз  $C_{60}$  в настоящих расчетах было принято, что  $V_o(\text{ГЦК}) \approx V_o(\text{ПК}) = 9.6 \text{ ГПа}$ .

**Таблица 7.8. Значения молярных объемов, коэффициентов сжимаемости и термического расширения мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$ .**

Фаза $C_{60}$	$V_{298}^{\circ}$ ( $\text{м}^3/\text{моль}$ )	$\alpha$ ( $\text{К}^{-1}$ )	$\beta$ ( $\text{Па}^{-1}$ )
ПК	$424.1 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$ [263]	$1.04 \cdot 10^{-10}$ [34]
ГЦК	$428.4 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$ [263]	$1.04 \cdot 10^{-10}$ [34]
О	$396.4 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$ [263]	$4.95 \cdot 10^{-11}$ [30]
Т	$374.7 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$ [263]	$3.95 \cdot 10^{-11}$ [335]
Р	$362.7 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$ [263]	$3.27 \cdot 10^{-11}$ [335]

С целью оценки влияния величины  $V_o$  на значения энергии Гиббса мономерных фаз  $C_{60}$  в работе проведен расчет энергий Гиббса ГЦК и ПК фаз  $C_{60}$  при значениях  $V_o - 9.6$  и  $15 \text{ ГПа}$  [320]. Расчет показал, что в диапазоне давлений до  $2.0 \text{ ГПа}$  различие энергий Гиббса, вычисленных с  $V_o 9.6$  и  $15.6 \text{ ГПа}$ , не превышает  $1\%$ .

Полученные данные позволяют рассмотреть соотношения величин термодинамических функций исследуемых фаз  $C_{60}$  при различных давлениях и температурах. В качестве иллюстрации на Рис.7.21, 7.22 показаны изменения соотношений величин энергий Гиббса в зависимости от давления в температурном диапазоне  $700-750 \text{ К}$ .

Как видно из Рис. 7.21, в области стабильности ГЦК фазы при давлениях до  $0.8 \text{ ГПа}$  максимальной энергией Гиббса обладает Р фаза. При давлении  $0.8 \text{ ГПа}$  максимальным становится значение энергии Гиббса О фазы. Стабильной же при этом остается ГЦК фаза.

При давлениях  $1.4, 1.5$  и  $1.6 \text{ ГПа}$  происходит радикальное изменение соотношений энергий Гиббса мономерной ГЦК и полимерных фаз. Полимерные фазы становятся стабильнее ГЦК фазы  $C_{60}$ . Причем, согласно полученным данным наиболее стабильной в данном диапазоне давлений и температур является ромбоэдрическая фаза, следующие по уровню стабильности Т и затем О фаза.



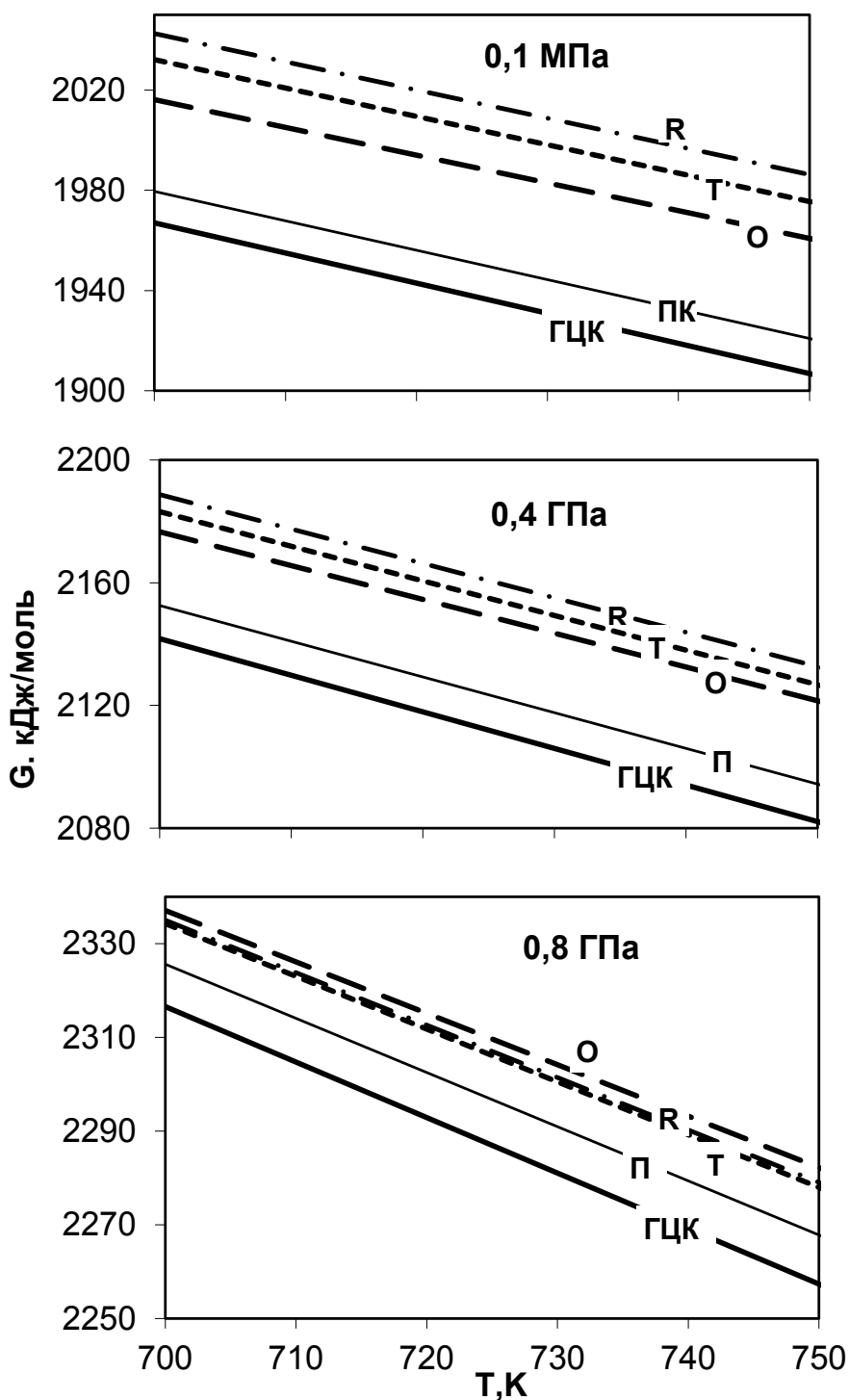
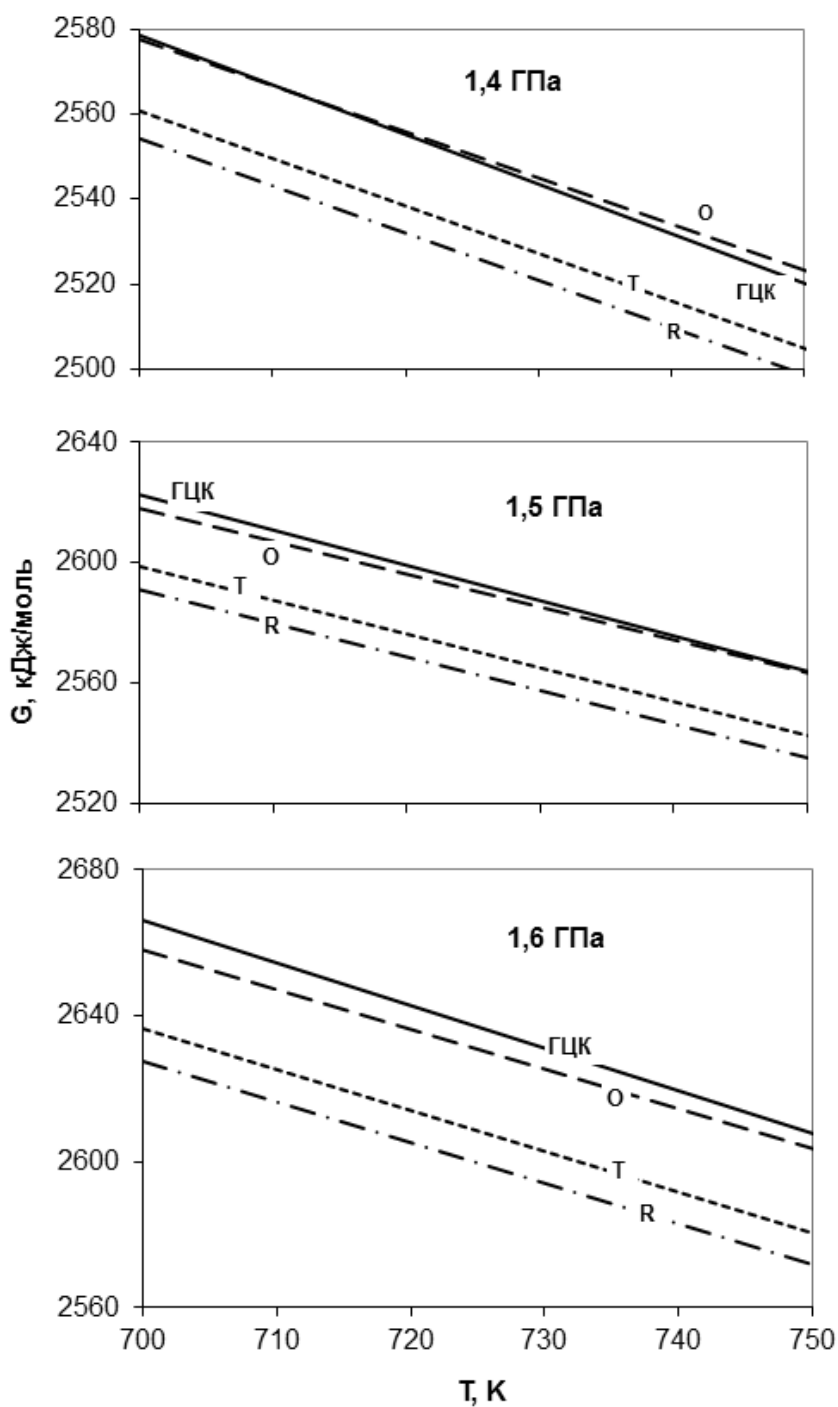


Рис. 7.21. Температурные зависимости энергии Гиббса мономерных и О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  при атмосферном давлении, 0.4 и 0.8 ГПа.

Таким образом, результаты расчетов свидетельствуют о том, что обработка мономерной ГЦК фазы при давлениях выше 1.4 ГПа в области температур 700–750 К может приводить к образованию О, Т и R полимерных фаз  $C_{60}$  и формально, согласно правилу



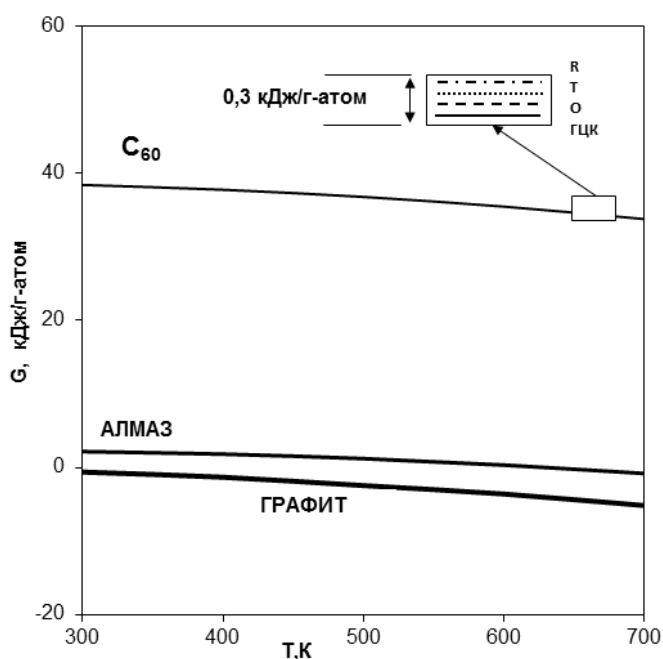
**Рис. 7.22.** Температурные зависимости энергии Гиббса мономерной (ГЦК) и O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$  при 1.4, 1.5 и 1.6 ГПа.

ступеней Оствальда, в системе существует возможность последовательного образования O, T и затем R полимерной фазы  $C_{60}$ .

Интересно отметить, что в ходе кинетических исследований процессов полимеризации фуллерита  $C_{60}$  при 1.5 ГПа в указанном температурном диапазоне [221] возмож-

ность последовательных ступеней полимеризации  $C_{60}$  получило свое принципиальное подтверждение. В работе [221] было показано, что обработка  $C_{60}$  при 723 К в течение 1000 секунд приводит к образованию О полимерной фазы. При увеличении времени изотермической выдержки до 10000 секунд и выше полученные образцы представляют собой уже смеси О и Т полимерных фаз. При этом следует заметить, что при временах изотермической выдержки вплоть до 50000 секунд образование R фазы в детектируемых количествах наблюдать все же не удалось.

Полученные результаты позволяют провести сравнение энергий Гиббса различных фаз  $C_{60}$  с энергиями Гиббса графита и алмаза. В выполненной ранее работе [336] такое сравнение проведено для ГЦК фазы  $C_{60}$ . При этом было отмечено, что если различие энергий Гиббса графита и алмаза при нормальных условиях составляет 2.86 кДж/г-атом, то различие энергий Гиббса ГЦК фазы  $C_{60}$  и графита составляет уже 38.69 кДж/г-атом, т.е. более чем на порядок превышает первую величину. На Рис.7.23 показаны зависимости  $G^\circ(T)$  от температуры графита, алмаза, мономерной ГЦК и различных полимерных фаз  $C_{60}$  при нормальном давлении.



**Рис 7.23.** Энергии Гиббса графита, алмаза и различных фаз  $C_{60}$  при нормальном давлении.

Из приведенного рисунка видно, что поскольку различия энергий Гиббса мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$  не превышают по абсолютной величине 0.4 кДж/г-атом, на графике их зависимости от температуры практически сливаются в одну линию. Поэтому на выделенной вставке Рис. 7.23 в большом масштабе показано соотношение энергий Гиббса мономерной и полимерных фаз  $C_{60}$ .

Интересно отметить, что широкий энергетический интервал между алмазом и исследованными фазами  $C_{60}$  в настоящее время остается «пустым» и не содержит каких-либо углеродных состояний. Хотя можно предположить, что данный энергетический диапазон будет соответствовать 3D полимерам  $C_{60}$ , которые в настоящее время недостаточно изучены, или каким-либо новым формам углерода, методы синтеза которых будут предложены в будущем.

#### 7.4.3 Равновесная р–Т фазовая диаграмма фуллерена $C_{60}$

Согласно основным термодинамическим соотношениям разность энергий Гиббса двух фаз I и II при определенных значениях давления (р) и температуры (Т) можно представить в виде:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^{\circ}_T + \int_{p_0}^p \Delta V dp, \quad (10)$$

где  $\Delta G_{p,T}$  – разность величин энергий Гиббса фаз I и II при соответствующих р, Т значениях давления и температуры,  $\Delta G^{\circ}_T$  – разность величин энергий Гиббса этих фаз при нормальном давлении ( $p_0=0.1013$  МПа) и температуре Т,  $\Delta V$  – изменение объема при превращении 1 моля фазы I в 1 моль фазы II при температуре Т. При точном расчете значение  $\Delta V$  под знаком интеграла является функцией давления и температуры.

Поскольку

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T\Delta S^{\circ}_T,$$

и соответственно

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C^{\circ}_p dT \quad \text{и} \quad \Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C^{\circ}_p/T dT,$$

где  $\Delta H_T^\circ (\Delta H_{298}^\circ)$ ,  $\Delta S_T^\circ (\Delta S_{298}^\circ)$ ,  $\Delta C_p^\circ$  разности энтальпий, энтропий и теплоемкостей фаз I и II при нормальном давлении, 298.15 К и соответствующих температурах Т, то в раз-  
вернутом варианте уравнение (10) будет иметь вид

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT - T \int_{298}^T \Delta C_p^\circ / T dT + \int_{p_0}^P \Delta V dp \quad (11)$$

Принимая, что уравнения состояния различных фаз  $C_{60}$  могут быть представлены в виде:

$$V_T^\circ = V_{298}^\circ [1 + \alpha(T - 298)] (1 - \beta p),$$

получаем, что разность объемов фаз I и II в зависимости от давления и температуры выражается уравнением:

$$\Delta V_{p,T} = \Delta V_{298}^\circ + (\alpha_2 V_2^\circ - \alpha_1 V_1^\circ)(T - 298) - (\beta_2 V_2^\circ - \beta_1 V_1^\circ)p - (\alpha_2 \beta_2 V_2^\circ - \alpha_1 \beta_1 V_1^\circ)(T - 298)p,$$

где  $V_1^\circ$  и  $V_2^\circ$  – молярные объемы фаз I и II в стандартных условиях.

Подставив выражение  $\Delta V_T^\circ$  в (11) получим полную формулу для расчета  $\Delta G_{p,T}$ . Однако, поскольку точный расчет  $\Delta G_{p,T}$  по этой формуле представляет значительные трудности, при проведении интегрирования было принято, что коэффициенты термического расширения ( $\alpha$ ) и сжимаемости ( $\beta$ ) всех исследуемых фаз постоянны и не зависят от давления и температуры, кроме того полагалось, что поскольку  $p \gg p_0 = 0.1013$  МПа, то  $p - p_0 \approx p$ . В этих условиях общая формула преобразуется к виду:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT - T \int_{298}^T \Delta C_p^\circ / T dT + \Delta V_{298}^\circ p + (\alpha_2 V_2 - \alpha_1 V_1)(T - 298)p - (\beta_2 V_2 - \beta_1 V_1)p^2/2 - (\alpha_2 \beta_2 V_2 - \alpha_1 \beta_1 V_1)(T - 298)p^2/2 \quad (12)$$

Учитывая тот факт, что при температурах  $\sim 300$  К теплоемкости всех полимеризованных фаз  $C_{60}$  практически сравниваются в пределах точности измерений с теплоемкостью ГЦК фазы  $C_{60}$ , при  $T > 298$  К можно принять, что  $\Delta C_p^\circ(T) = 0$  для различных пар мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$ , тогда формула (12) примет еще более простой вид:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \Delta V_{298}^\circ p + (\alpha_2 V_2 - \alpha_1 V_1)(T - 298)p - (\beta_2 V_2 - \beta_1 V_1)p^2/2 - (\alpha_2 \beta_2 V_2 - \alpha_1 \beta_1 V_1)(T - 298)p^2/2 \quad (13)$$

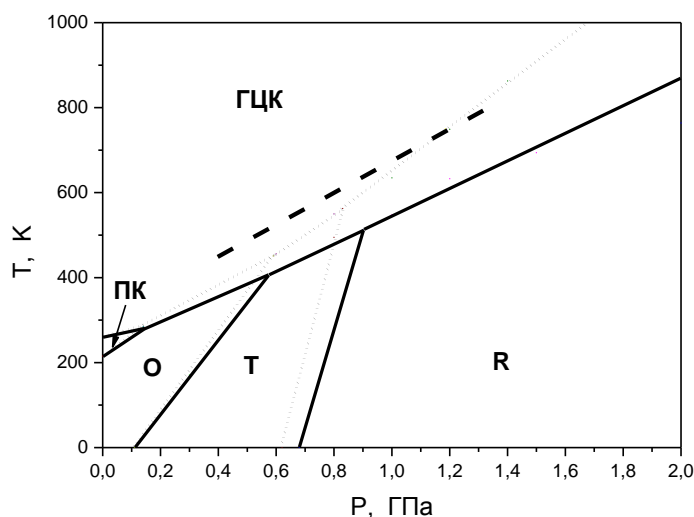
Обозначив:  $\alpha_2 V_2 - \alpha_1 V_1 = \Delta\alpha$ ,  $\beta_2 V_2 - \beta_1 V_1 = \Delta\beta$  и  $\alpha_2 \beta_2 V_2 - \alpha_1 \beta_1 V_1 = \Delta\alpha\beta$ , получим

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} + \Delta V^\circ_{298} p + \Delta\alpha T p - \Delta\alpha 298 p - \Delta\beta/2 p^2 - \Delta(\alpha\beta)T p^2/2 + (\Delta(\alpha\beta)/2) 298 p^2 \quad (14)$$

Поскольку условием равновесия двух фаз является равенство их энергий Гиббса при заданных  $p$ ,  $T$  параметрах, т.е.  $\Delta G_{p,T} = 0$ , уравнение (14) позволяет получить в явном виде выражение для линии равновесия двух фаз на  $p$ - $T$  диаграмме:

$$T = [\Delta H^\circ_{298} + \Delta V^\circ_{298} p - \Delta\alpha 298 p - \Delta\beta/2 p^2 + \Delta(\alpha\beta) 149 p^2] / [\Delta S^\circ_{298} - \Delta\alpha p + (\Delta(\alpha\beta)/2) p^2] \quad (15)$$

Расчетная  $p$ - $T$  фазовая диаграмма  $C_{60}$  представлена на Рис.7.24. Согласно Рис.7.24 мономерные ГЦК, ПК и полимерные О, Т и R фазы имеют области стабильности на диаграмме.



**Рис. 7.24.** Расчетные  $p$ - $T$  фазовые диаграммы  $C_{60}$ , полученные в предположении о независимости скачков объемов фазовых переходов от давления и температуры (точечные линии) и с учетом этих зависимостей (сплошные линии). Символами ГЦК, ПК, О, Т и R обозначены на диаграмме области существования соответствующих мономерных и орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$ . Пунктирной линией на диаграмме показана линия перехода мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$  в полимеризованные состояния, определенная экспериментально Башкиным с соавторами [30].

Следует отметить, что вопрос о стабильности Т фазы длительное время был предметом дискуссии [290, 291], поскольку в образцах, получаемых при высоких давлениях и температурах, она обычно присутствовала в смесях с О и R фазами. Полученные данные

однозначно говорят о том, что Т фаза имеет собственную область стабильности на р,Т диаграмме, как О и R фазы. Фазовая диаграмма также свидетельствует о том, что О фаза является низкотемпературной фазой системы, не только в области повышенных, но и при нормальном давлении.

На Рис. 7.24 пунктиром нанесена линия фазового равновесия между мономерной ГЦК и полимеризованными состояниями  $C_{60}$ , определенная экспериментально на основе дилатометрических измерений в аппарате поршень–цилиндр Башкиным с соавторами [30]. Представленные данные показывают, что положения расчетной и экспериментальной линий фазового равновесия между мономерной ГЦК и полимерными фазами хорошо согласуются между собой.

Вместе с тем необходимо отметить, что данные по прямому экспериментальному определению положений линий фазового равновесия между полимерными фазами  $C_{60}$  в настоящее время в литературе отсутствуют.

Трудности экспериментального определения положений линий фазового равновесия между различными полимерными фазами  $C_{60}$  в значительной мере связаны с низкими скоростями фазовых превращений такого рода. В отличие от переходов между мономерной и полимерной фазами  $C_{60}$ , фазовый переход уже не может быть реализован за счет небольших смещений и поворотов молекул  $C_{60}$ , поскольку структурообразующими элементами исходных фаз являются не отдельные молекулы  $C_{60}$ , а крупные жестко связанные полимеры. Реализация фазового перехода в этих случаях требует фактически полного разрыва системы межмолекулярных связей исходной полимерной фазы, определенной переориентации молекул  $C_{60}$  и последующего формирования новой системы связей. Вследствие этого фазовые переходы между полимерными фазами характеризуются существенно более высокими значениями энергий активации, чем фазовые переходы между мономерными и полимерными фазами  $C_{60}$ .

Сравнение равновесной фазовой диаграммы состояний  $C_{60}$  с экспериментальными  $p$ – $T$  диаграммами превращений фуллерита  $C_{60}$  (Рис. 3.5) показывает, что  $p$ – $T$  области существования О и Т фаз на расчетной диаграмме смещены в области более низких давлений и температур. В результате  $p$ ,  $T$  параметры области синтеза О фазы попадают в область термодинамической стабильности Т фазы, а Т фаза синтезируется в области стабильности R фазы. Эти данные свидетельствуют о том, что  $p$ ,  $T$  параметры синтеза полимерных фаз  $C_{60}$  в значительной мере определяются кинетическими параметрами превращений, что не противоречит законам термодинамики. Синтез полимерных фаз  $C_{60}$  сопровождается понижением энергии Гиббса системы, однако превращения системы при использованных временах изотермической выдержки, как правило, не доходят до стадий образования фаз с минимальным значением энергии Гиббса при данных давлении и температуре.

### ***Заключение***

- Методами адиабатической вакуумной и прецизионной динамической калориметрии определены температурные зависимости теплоемкости ( $C_p$ ) димеризованного состояния (ДС), орторомбической (О), тетрагональной (Т) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз  $C_{60}$  в температурном интервале 5–340 К и температурные зависимости теплоемкости ДС, О и R фаз в диапазоне температур 300–650 К.
- В результате изучения температурных зависимостей теплоемкости димеризованного состояния  $C_{60}$  обнаружено фазовое превращение в димерной фазе при  $T = 50$  К, проинтерпретированное как переход в стеклообразное состояние.
- Методами прецизионной динамической и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы процессы термической деполимеризации полимеризованных состояний  $C_{60}$  при атмосферном давлении и определены энтальпии деполимеризации ди-



мерной, орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$ , которые составили 7.0, 20.1, 17.7 и 10.3 кДж/моль, соответственно.

- В рамках изучения кинетики деполимеризации полимерных фаз  $C_{60}$  при различных температурах установлено, что температуры деполимеризации этих фаз при атмосферном давлении представляют собой кажущиеся температуры фазовых превращений, свидетельствующие о том, что полимерные фазы  $C_{60}$ , как фазы высокого давления, являются метастабильными по отношению к мономерной ГЦК фазе фуллерита  $C_{60}$  во всем диапазоне температур выше 300 К.
- На основании экспериментальных данных проведен расчет основных термодинамических функций (теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) димерной, орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$  в интервале температур 0–1000 К при атмосферном давлении, которые позволили определить реальные соотношения относительной стабильности различных полимерных фаз  $C_{60}$  при атмосферном давлении и выявить ошибочность существовавших ранее представлений в этой области.
- На базе полученных зависимостей термодинамических функций полимерных фаз  $C_{60}$  от температуры при атмосферном давлении и известных термодинамических уравнений рассчитаны энергии Гиббса мономерных и О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  в области давлений до 2 ГПа и температур до 1000 К и впервые построена равновесная р–Т фазовая диаграмма  $C_{60}$ .

## ГЛАВА 8. Химические свойства полимерных фаз $C_{60}$

С химической точки зрения молекула  $C_{60}$  может рассматриваться как замкнутая объемная полиеновая система, все углеродные атомы которой эквивалентны по своей реакционной способности. Наличие ненасыщенных углеродных связей делает возможным участие молекул такого рода в разнообразных химических реакциях и получение их многочисленных химических производных [12]. В рамках данной работы были впервые исследованы возможности функционализации различных полимеризованных состояний  $C_{60}$  [337].

Структурные исследования полимерных фаз  $C_{60}$  показали, что характерной особенностью полифуллеренов, радикально отличающей их от индивидуальных молекул  $C_{60}$ , является то, что в полимерных состояниях различные позиции атомов углерода становятся энергетически не эквивалентными. Это позволяет предполагать, что различные углеродные позиции в полимеризованных состояниях  $C_{60}$  будут существенно различаться по своей реакционной способности как друг от друга, так и от реакционной способности атомов углерода в индивидуальной молекуле фуллерена  $C_{60}$ .

Сравнительное изучение реакционной способности различных полимеризованных состояний  $C_{60}$  было проведено на примере реакций фторирования образцов орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$  газообразным фтором при различных температурах.

Исходные образцы О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  синтезировались согласно методикам, описанным ранее. По данным рентгенофазового и ИК спектрального анализов содержание основной фазы в исследуемых образцах составляло: в случае О и R фаз соответственно 95 и 98 %, в случае Т фазы – 80 %. В последнем образце наряду с Т фазой присутствовало ~ 20 % R фазы.

Процедура фторирования осуществлялась фтор-водородной смесью в проточном газовом реакторе. Перед помещением в реактор образцы полимерных фаз тщательно перетирались в агатовой ступке для обеспечения максимальной площади поверхности взаимодействия с фторирующей газовой смесью. Порошкообразные образцы О, Т, R фаз насыпались в металлические лодочки из сплава Монеля и одновременно помещались в реактор с тем, чтобы обеспечить одинаковые условия обработки. Цикл обработки включал в себя предварительную промывку аппарата непрерывным потоком гелия в течение 2 часов при комнатной температуре, нагрев реакционной зоны до температуры фторирования в токе гелия для удаления остатков воздуха и газовых примесей, адсорбированных на поверхностях образцов и стенках реактора, и последующую обработку образцов фтор-водородной смесью состава 3:1. Фторирующая смесь составляла 10 % от общего объема газового потока, основным компонентом (90 %) которого был гелий. Введение водорода в реакционную газовую смесь способствует образованию молекул фтористого водорода, которые катализируют реакции фторирования материалов на основе  $sp^2$ -состояний углерода, типа графита, углеродных нанотрубок и других [338]. Фторирование образцов проводилось в течение 1 часа при температурах 50, 100, 150, 200 и 250°C. Содержание фтора в продуктах фторирования определялось с помощью энерго-дисперсионного рентгеновского элементного анализа на сканирующем электронном микроскопе фирмы «Philips». Рентгеновские исследования образцов проводились на INEL CPS 120 дифрактометре на  $Cu K_{\alpha 1}$  излучении. ИК спектры снимались с использованием Perkin Elmer Paragon 1000 PC FT- IR спектрометре. Высокотемпературные масс-спектры были получены на Finnigan MAT 95 масс-спектрометре.

Содержание фтора в продуктах фторирования полимерных фаз при различных температурах, определенное на основании энерго-дисперсионного рентгеновского анализа, приведено в таблице 8.1

**Таблица 8.1 Содержание фтора (F/C атом %) в продуктах фторирования О, Т, R полимерных фаз C<sub>60</sub> при различных температурах.**

Фаза	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C
О	-	9.9	29.9	51.8	43.4
Т	-	4.3	32.7	63.5	42.1
R	-	17.3	27.1	70.6	50.6

Согласно полученным данным, при температуре 50°C и времени обработки 1 час в продуктах обработки не наблюдается детектируемого содержания фтора. Активное присоединение фтора начинается при температуре 100°C, что подтверждается как данными элементного анализа, так и весовыми измерениями, регистрирующими увеличение массы исходной навески образцов после фторирования.

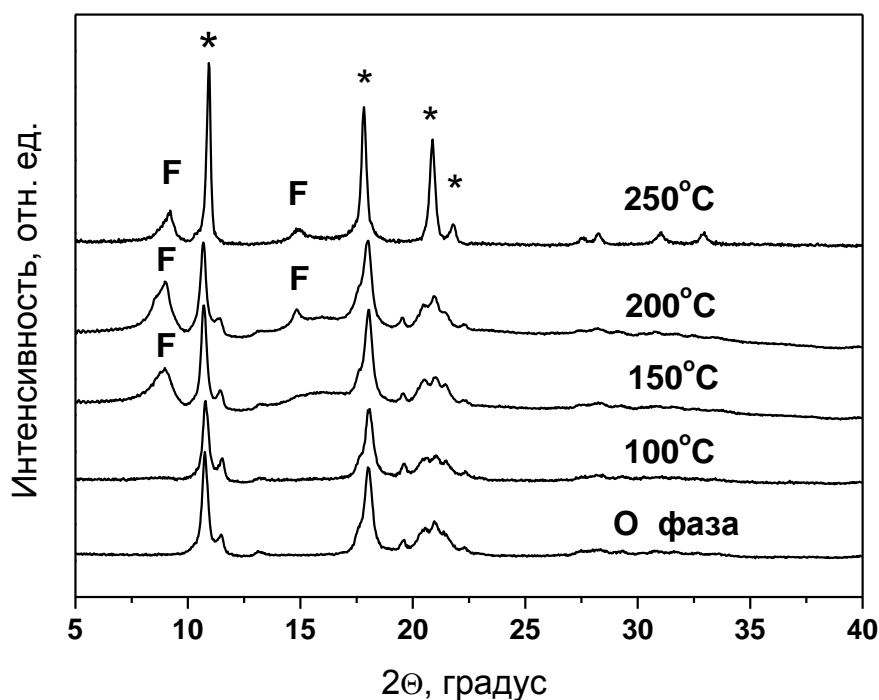
Повышение температуры обработки полимерных фаз в диапазоне от 100 до 200°C сопровождается последовательным увеличением содержания фтора в продуктах фторирования, при этом среднее число атомов фтора, приходящееся на кластер C<sub>60</sub> для О фазы, возрастает от 6 атомов при 100°C до 31 при 200°C. В случае Т фазы это число возрастает от 3 до 38, а для R фазы от 10 до 42 атомов фтора. При температуре обработки 250°C содержание фтора в продуктах фторирования всех трех полимерных фаз C<sub>60</sub> резко понижается. Снижение содержания фтора в продуктах обработки полимерных фаз при температурах выше 200°C связано с возрастанием скоростей деполимеризации полифуллеренов C<sub>60</sub> в этом температурном диапазоне при нормальном давлении. Деполимеризация полифуллеренов, вплоть до молекул C<sub>60</sub>, является фактором дезактивации системы в целом, поскольку фторирование индивидуальных молекул C<sub>60</sub> при 250°C, в используемых в работе условиях, не наблюдается. Данный факт убедительно свидетельствует о существенном возрастании реакционной способности полимеризованных состояний C<sub>60</sub> по сравнению с исходной мономерной фазой фуллерита. Причиной этого очевидно является значительное искажение исходной конфигурации электронных орбиталей молекулярного кластера C<sub>60</sub> в результате полимеризации. В простейшем рассмотрении можно полагать, что степень это-

го искажения и, соответственно, уровень реакционной способности системы пропорционален количеству  $sp^3$ -состояний атомов углерода, появляющихся в кластере  $C_{60}$  в результате полимеризации, происходящей за счет реакций (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$ . Учитывая то, что линейная полимеризация  $C_{60}$ , приводящая к образованию цепных полимеров О фазы за счет 4 одинарных межмолекулярных С–С связей, сопровождается переходом в  $sp^3$ -гибридизованное состояние 4 из 60 атомов углеродного кластера, а в случае образования двумерных полимеров Т и R фаз число таких атомов возрастает соответственно до 8 и 12, естественно ожидать увеличения реакционной способности исследуемых систем при переходе от мономерной ГЦК фазы фуллерита к орторомбической, тетрагональной и далее ромбоэдрической полимерным фазам  $C_{60}$ .

Следствием одновременного протекания реакций фторирования и деполимеризации полимерных фаз  $C_{60}$  является то, что образцы, полученные при 250°C, представляют собой смеси продуктов фторирования полимеров и мономерных молекул  $C_{60}$ . Данные рентгенофазового и ИК спектрального анализов наглядно иллюстрируют все эти процессы.

На Рис. 8.1–3 приведены рентгеновские дифрактограммы исходных О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  и продуктов их фторирования при различных температурах.

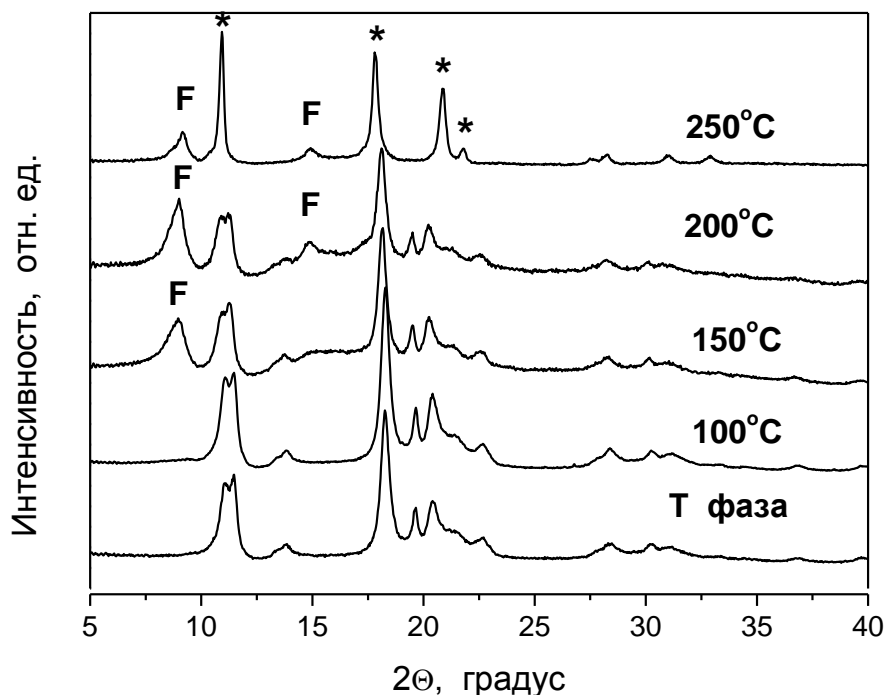
Согласно полученным данным фторирование О фазы при 100°C приводит к очень слабым изменениям в рентгеновской дифрактограмме, связанным с появлением едва различимой широкой полосы в районе  $2\theta \approx 9^\circ$ . На рентгеновской дифрактограмме материала, полученного при 150°C, полоса в районе  $9^\circ$  становится выраженным пиком. При 200°C на дифрактограмме появляется вторая широкая полоса в области  $14\text{--}17^\circ$  с небольшим пиком при  $2\theta \approx 14.8^\circ$ . Линии при  $9$  и  $14.8^\circ$ , связанные с наличием в образце продуктов фторирования цепных полимеров  $C_{60}$ , присутствуют и на дифрактограмме образца фторированного при 250°C. Однако основным компонентом этого образца является мономерная ГЦК



**Рис. 8.1.** Рентгеновские дифрактограммы исходного образца орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  и продуктов ее фторирования при различных температурах. Буквой «F» помечены пики, относящиеся к фторполимерам  $C_{60}$ . Звездочками отмечены наиболее интенсивные пики, относящиеся к мономерной ГЦК фазе фуллерита  $C_{60}$ .

фаза фуллерита  $C_{60}$ , дифракционные пики которой при 17.87, 20.95, 21.82, 27.68, 28.36, 31.19 и 33.15, соответствующие (111), (220), (311), (222), (311), (420), (422), (511) рефлексам кубической фазы, доминируют на дифрактограмме. При этом следует отметить, что пиков, связанных с исходной О фазой, на дифрактограмме образца, полученного при 250°C, уже не наблюдается.

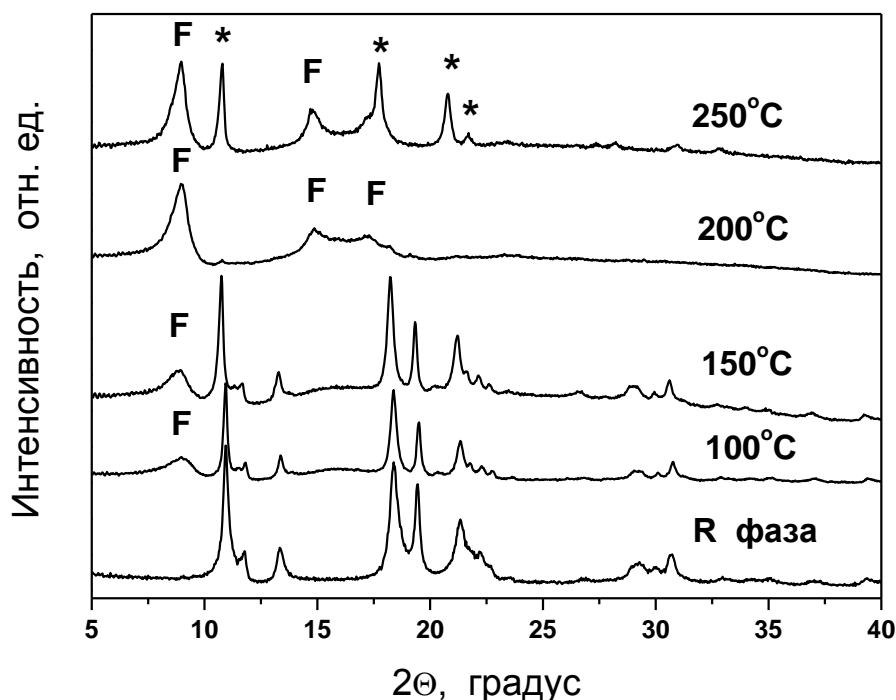
Картина эволюции рентгеновских дифрактограмм материалов, полученных в результате фторирования Т фазы  $C_{60}$  при различных температурах (Рис. 8.2), в основных чертах аналогична картине, наблюдаемой в случае О фазы. Так, фторирование Т фазы при 100°C сопровождается образованием незначительного количества продуктов фторирования едва различимых методом рентгенофазного анализа. При температуре обработки 150°C, как и в случае О фазы, фторирование Т фазы протекает уже с весьма заметными скоростями, о чем свидетельствует появление на дифрактограмме интенсивного пика в районе 9° и широкой полосы в области 14–17°. В продуктах фторирования при 200°C пик



**Рис. 8.2.** Рентгеновские дифрактограммы исходного образца тетрагональной полимерной фазы  $C_{60}$  и продуктов ее фторирования при различных температурах. Буквой «F» помечены пики, относящиеся к фторполимерам  $C_{60}$ . Звездочками отмечены наиболее интенсивные пики, относящиеся к мономерной ГЦК фазе фуллерита  $C_{60}$ .

при  $9^\circ$  становится еще более интенсивным, а на фоне полосы  $14\text{--}17^\circ$  формируется выраженный пик на  $2\theta=14.9^\circ$ . Эти два пика, связанные с образованием фторполимеров  $C_{60}$ , остаются заметными элементами дифрактограммы образца, полученного при  $250^\circ\text{C}$ . Хотя основными линиями дифрактограммы в этом случае также становятся рефлексы мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$ .

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в результате обработки R фазы (Рис. 8.3), свидетельствуют о том, что процессы фторирования R фазы при тех же температурах протекают более интенсивно, чем в случаях O и T фаз. Так, выраженный пик на  $2\theta=9^\circ$  появляется на дифрактограмме продукта фторирования R фазы уже при  $100^\circ\text{C}$ . Примечательно также то, что только в случае R фазы при выбранном времени обработки 1 час удается получить образцы с максимальным, почти 100 % фторированием исходной полимерной фазы. Как следует из Рис. 8.3, на дифрактограмме образца,



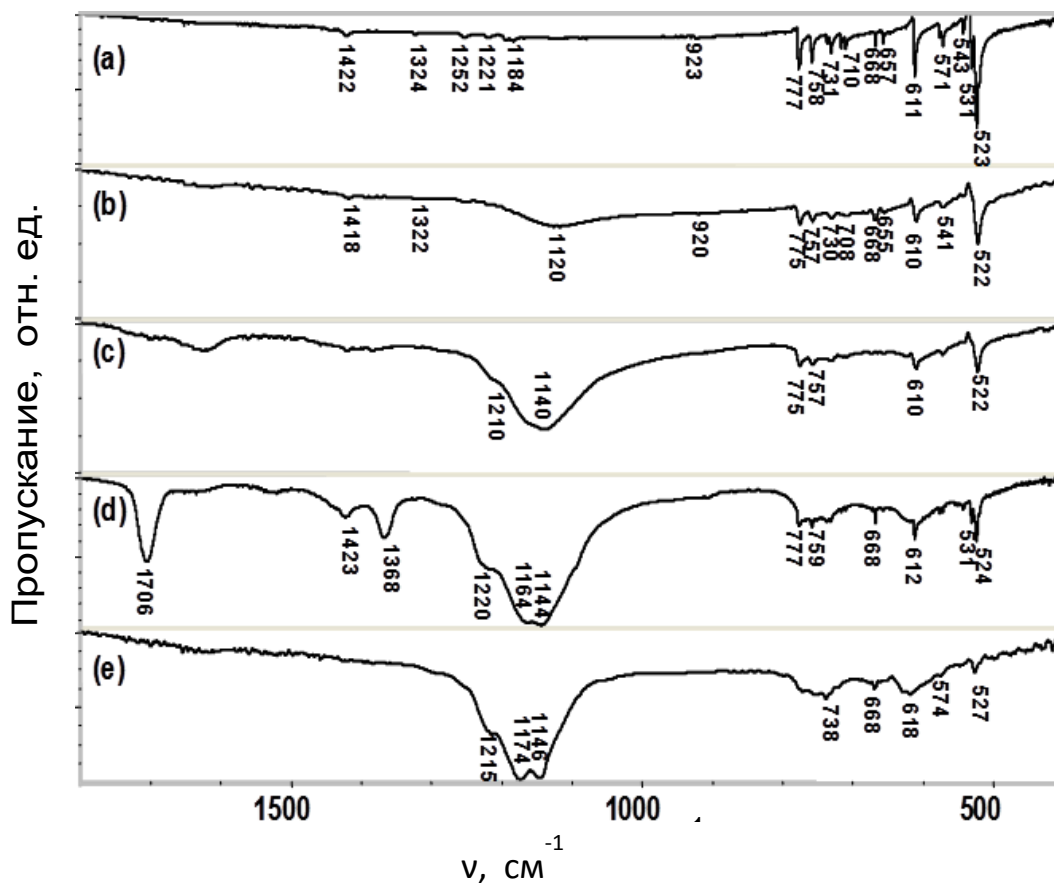
**Рис. 8.3.** Рентгеновские дифрактограммы исходного образца ромбоэдрической полимерной фазы  $C_{60}$  и продуктов ее фторирования при различных температурах. Буквой «F» помечены пики, относящиеся к фторполимерам  $C_{60}$ . Звездочками отмечены наиболее интенсивные пики, относящиеся к мономерной ГЦК фазе фуллерита  $C_{60}$ .

полученного в результате фторирования R фазы при 200°C, уже практически отсутствуют пики исходной полимерной фазы. Вид дифрактограммы определяется 3 широкими пиками на 9°, 14.8°, 17.2°, относящимися к фторполимерам  $C_{60}$ . Значительная ширина этих пиков свидетельствует о том, что в условиях фторирования, использованных в работе, продукт фторирования, скорее всего, представляет собой смесь полимерных молекул с различной степенью фторирования, а не фторполимер  $C_{60}$  определенного стехиометрического состава. На дифрактограмме образца, полученного при 250°C, как и в случаях O и T фаз, наряду с пиками фторполимеров появляются интенсивные дифракционные пики мономерной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ , явно свидетельствующие о протекании деполимеризации исходной R фазы  $C_{60}$  в процессе ее обработки при 250°C.

На Рис. 8.4-6 показаны ИК спектры исходных полимерных фаз и продуктов их фторирования при различных температурах. Качественно приведенные ИК спектры дают



эволюционные картины аналогичные наблюдаемым на основании рентгеновских дифрактограмм. Однако они показывают, что ИК спектры более чувствительны к изменениям полимеров  $C_{60}$  в процессе фторирования, чем рентгеновские дифрактограммы.



**Рис. 8.4.** ИК спектры исходной орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  (а) и продуктов ее фторирования при 100 (b), 150 (c), 200 (d) и 250°C (e).

Так, в случае фторирования О фазы, согласно Рис. 8.4, первые признаки образования С–F связей отчетливо наблюдаются уже при температуре обработки 100°C. Они связаны с появлением широкой полосы в области 1050–1200  $cm^{-1}$ , с максимумом на 1120  $cm^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям С–F связи. В целом, наблюдаемые спектры представляют собой суперпозицию ИК спектров исходных полимеров  $C_{60}$  и продуктов их фторирования. Значительная ширина линий, связанных с С–F колебаниями, свидетельствует о том, что продукт фторирования представляет собой смесь фторполимеров различного сте-

хиометрического состава. Разрыв двойных углерод-углеродных связей в кластере  $C_{60}$  в результате присоединения атомов фтора, и связанное с этим понижение симметрии, приводят и к другим более тонким изменениям спектра: смягчению на  $1-4\text{ см}^{-1}$  колебательных мод исходного полимера, снижению их интенсивности и заметному уширению. Дальнейшее повышение температуры фторирования ведет прежде всего к росту интенсивности полосы валентных  $C-F$  колебаний и ее заметному структурированию. В простейшем варианте анализа этой полосы при температуре  $150^\circ\text{C}$  она может быть представлена как результат суперпозиции 3 спектральных линий при  $1140$ ,  $1160$  и  $1210\text{ см}^{-1}$ . При более высоких температурах положения максимумов этих 3 составляющих компонент определяются более четко, при этом они постепенно смещаются в сторону больших значений волновых чисел. Качественное повышение степени структурированности интегральной полосы свидетельствует о повышении в продуктах фторирования фторполимеров  $(C_{60}F_x)_n$  с некоторым более определенным стехиометрическим составом.

В продукте фторирования О фазы при  $250^\circ\text{C}$  положение центра интегральной полосы валентных  $C-F$  колебаний достигает  $\sim 1160\text{ см}^{-1}$ , положения максимумов, составляющих ее компонент, приходятся на  $1146$ ,  $1174$  и  $1215\text{ см}^{-1}$ . При этом в ИК спектре образца появляются новые линии при  $527$  и  $574\text{ см}^{-1}$ , представляющие  $F_{1u}$  колебательные моды индивидуальной молекулы  $C_{60}$ , свидетельствующие о деполимеризации О фазы в процессе ее фторирования при  $250^\circ\text{C}$ . Эти данные подтверждают результаты рентгенофазового анализа, согласно которым, в отличие от полимеризованных кластеров  $C_{60}$ , индивидуальные молекулы  $C_{60}$  не участвуют активно в реакциях фторирования даже при температуре  $250^\circ\text{C}$ .

Фторирование Т фазы при  $100^\circ\text{C}$  также сопровождается образованием заметного количества  $C-F$  связей, о чем свидетельствует наличие в ИК спектре образца широкой полосы в районе  $1050-1250\text{ см}^{-1}$ , с максимумом при  $1116\text{ см}^{-1}$  (Рис. 8.5). При этом, как и в

случае О фазы, наблюдается некоторое смягчение колебательных мод исходного Т полимера. В спектре образца, фторированного при 150°C, положение максимума полосы

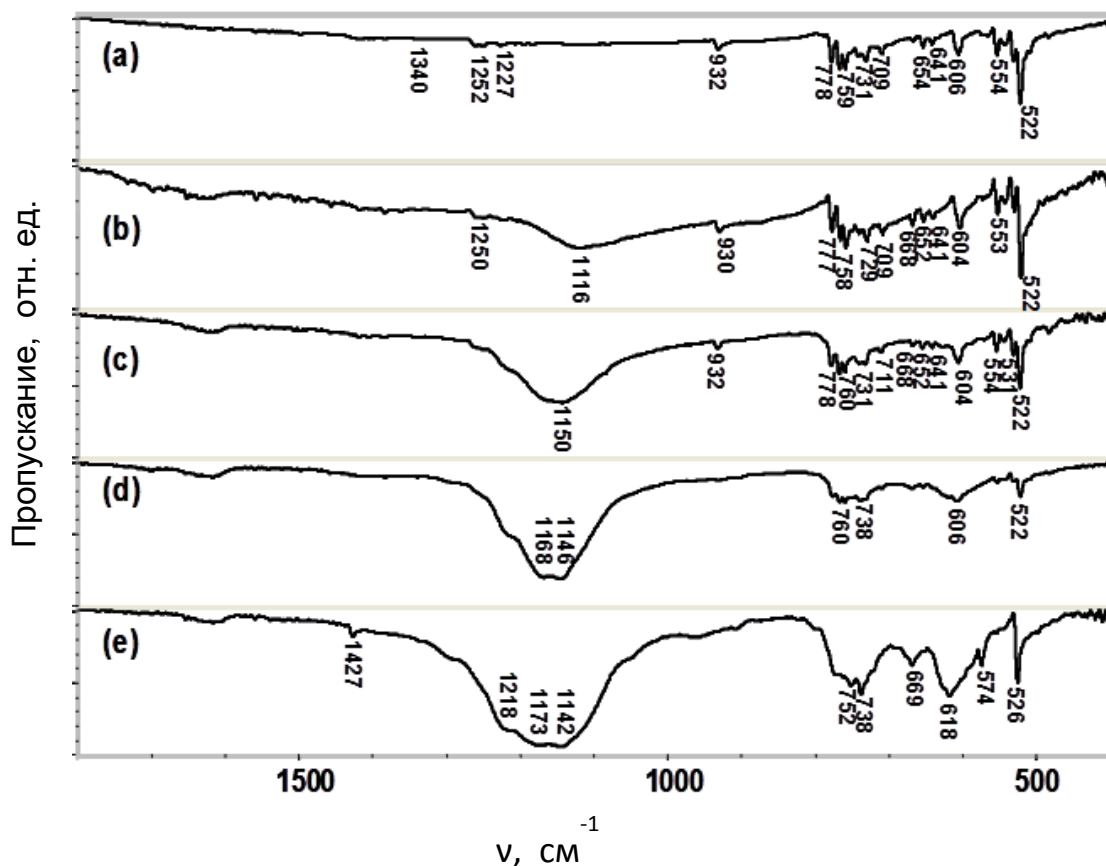


Рис. 8.5. ИК спектры исходной тетрагональной полимерной фазы C<sub>60</sub> (а) и продуктов ее фторирования при 100 (b), 150 (c), 200 (d) и 250°C (e).

валентных C–F колебаний смещается на 35 см<sup>-1</sup> в сторону больших значений волнового числа до 1150 см<sup>-1</sup>. При этом на полосе начинает формироваться плечо со стороны больших волновых чисел. Фторирование Т фазы при 200°C приводит к дальнейшему голубому смещению положения центра полосы валентных C–F колебаний до 1160 см<sup>-1</sup>. Полоса структурируется и может быть разложена как минимум на 3 составные компоненты с положением максимумов при 1146, 1168 и 1216 см<sup>-1</sup>. В спектре образца, полученного при 200°C, наблюдается значительное ослабление интенсивности колебательных мод исходного Т полимера в диапазоне 450–800 см<sup>-1</sup> и формирование в этой области спектра двух широких полос в районах 580–640 и 720–780 см<sup>-1</sup>. В ИК спектре продукта фторирования Т фазы при 250°C полоса валентных C–F колебаний достигает ширины более 200 см<sup>-1</sup> с по-

ложением центра около  $1170\text{ см}^{-1}$ . В структуре полосы могут быть выделены как минимум 5 составляющих компонент с положениями максимумов при 1045, 1142, 1173, 1218, 1295  $\text{см}^{-1}$ . В спектре наблюдаются 3 широкие полосы поглощения в районах 560–640, 640–710, 710–790  $\text{см}^{-1}$ , также относящиеся к продуктам фторирования Т фазы. Кроме того, в спектре образца появляются линии при 526, 574, 1427  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующие о частичной деполимеризации Т полимеров  $\text{C}_{60}$  и появлении в образце индивидуальных молекул  $\text{C}_{60}$ .

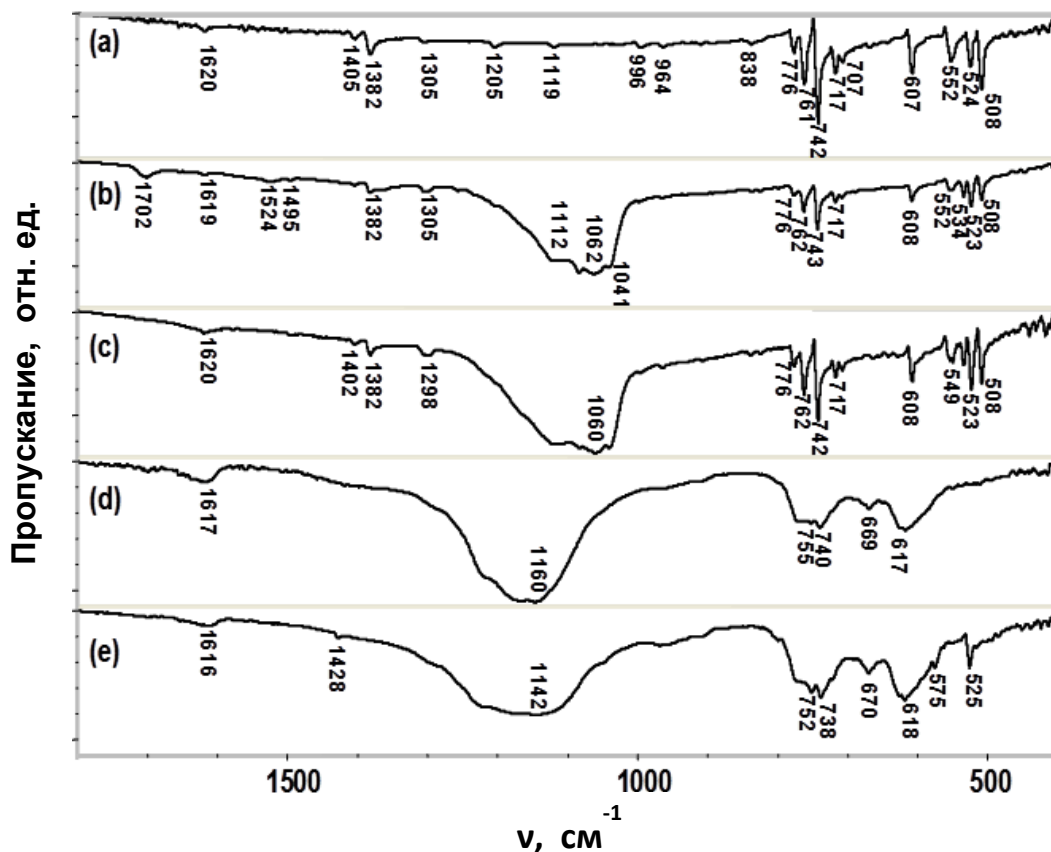


Рис. 8.6. ИК спектры исходной ромбоэдрической полимерной фазы  $\text{C}_{60}$  (а) и продуктов ее фторирования при 100 (b), 150 (c), 200 (d) и 250°C (e).

ИК спектры продуктов фторирования R фазы представлены на Рис. 8.6. Согласно полученным данным, фторирование R фазы при 100°C приводит к появлению в спектре мощной ассиметричной структурированной полосы валентных C–F колебаний в районе 1020–1200  $\text{см}^{-1}$ , наиболее интенсивной по сравнению с аналогичными полосами ИК спектров образцов O и Т фаз, полученных при той же температуре. В структуре полосы выделяются 4 составляющие компоненты с положениями максимумов при 1041, 1062, 1082 и

1112  $\text{cm}^{-1}$ . Фторирование R полимеров  $\text{C}_{60}$  при  $150^\circ\text{C}$  приводит к уширению полосы C–F валентных колебаний. При этом уширение происходит в основном за счет смещения высокочастотной границы полосы. Структура спектра образца, полученного при  $200^\circ\text{C}$  существенно упрощается. Полоса C–F валентных колебаний становится более симметричной, положение центра этой полосы смещается в район  $1160 \text{ cm}^{-1}$ . В низкочастотной части спектра наблюдаются 3 полосы с положениями центров около 617, 669 и  $755 \text{ cm}^{-1}$ . В высокочастотной части спектра присутствует ассиметричная полоса при  $1617 \text{ cm}^{-1}$ . Отсутствие в спектре каких-либо линий исходной R фазы позволяет предположить, что он целиком относится к продуктам ее фторирования. В этом смысле данные ИК спектров подтверждают результаты рентгенофазового анализа, представленные ранее. В ИК спектре образца, полученного при  $250^\circ\text{C}$ , сохраняются все линии фторполимера R фазы  $\text{C}_{60}$ , однако кроме них в спектре присутствуют пики при 525, 575 и  $1428 \text{ cm}^{-1}$ , свидетельствующие о том, что, как и в случае O и T фаз, фторирование R фазы при  $250^\circ\text{C}$  сопровождается ее частичной деполимеризацией вплоть до мономерных молекул  $\text{C}_{60}$ .

В целях получения дополнительной информации о структуре и свойствах фторполимеров  $\text{C}_{60}$  в работе были исследованы температурные зависимости масс-спектров фторполимеров с использованием масс-спектрометра Finnigan MAT 95, оборудованного испарителем проб с программируемыми режимами испарения. Порошки исследуемых образцов помещались в кварцевые эффузионные камеры с диаметром эффузионного отверстия 2 мм и нагревались со скоростью  $50^\circ/\text{мин}$ . Ионизация продуктов испарения осуществлялась электронным ударом.

На Рис. 8.7 представлен масс-спектр продукта фторирования R фазы  $\text{C}_{60}$  при  $200^\circ\text{C}$ , полученный при  $480^\circ\text{C}$ . На вставке показана зависимость интенсивности ионного тока основного иона масс-спектра  $\text{C}_{60}\text{F}^+_{42}$  ( $M/Z=1520$ ) от температуры. Как уже отмечалось, образец, полученный в результате фторирования R фазы  $\text{C}_{60}$ , представляет собой материал

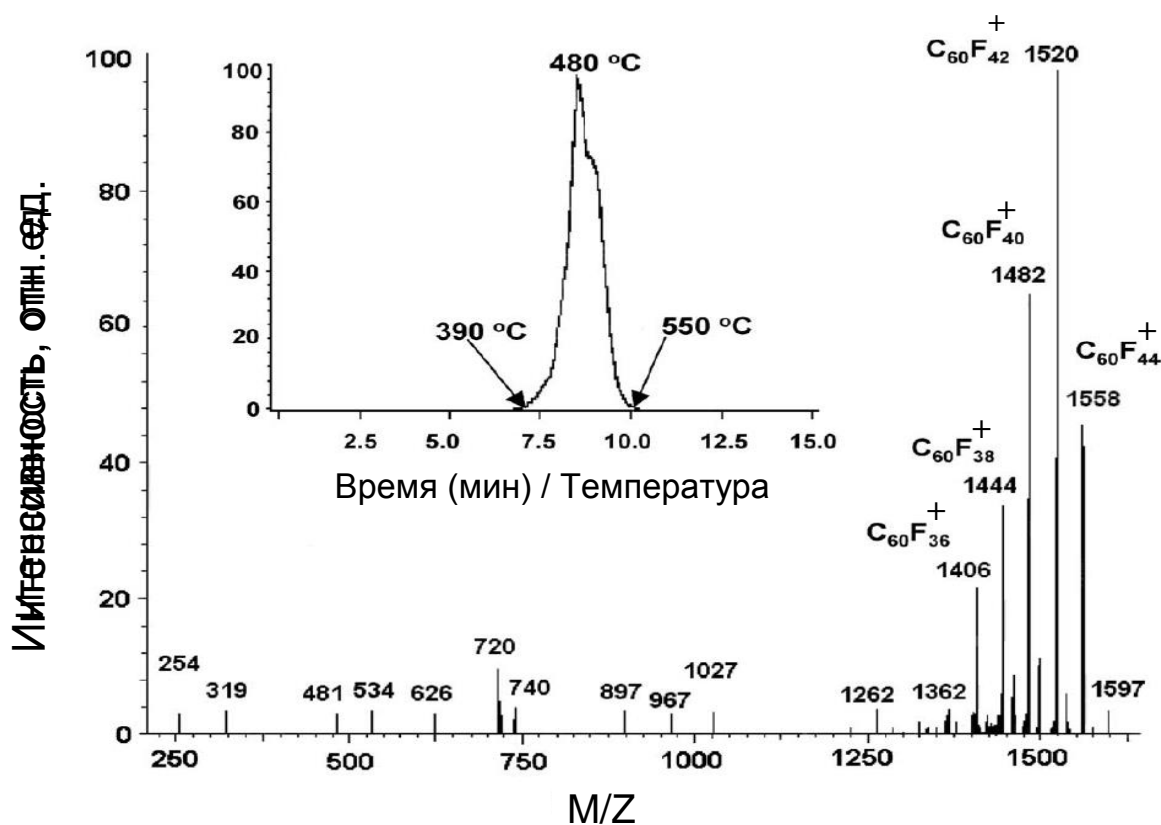


Рис. 8.7. Масс-спектр продукта фторирования R фазы  $C_{60}$  при  $200^\circ\text{C}$ , полученный при  $480^\circ\text{C}$ . На вставке показана зависимость интенсивности ионного тока основного иона масс-спектра  $C_{60}F_{42}^+$  от температуры.

с максимальной степенью фторирования, в котором интегральное отношение содержания фтора к углероду (F/C в % атомн.) составляет, по данным рентгеновского энергодисперсионного анализа, 70.6. То есть, среднее число атомов фтора, приходящихся на 1 кластер  $C_{60}$ , равно 42.36. Согласно Рис. 8.7, эта величина неплохо согласуется с результатами масс-спектрального анализа. Как следует из приведенного масс-спектра, основными ионами в спектре являются однозарядные ионы  $C_{60}F_{36}^+$ ,  $C_{60}F_{38}^+$ ,  $C_{60}F_{40}^+$ ,  $C_{60}F_{42}^+$  и  $C_{60}F_{44}^+$ , при этом наиболее интенсивным ионом в спектре является как раз ион  $C_{60}F_{42}^+$ . Указанные ионы являются основными и в масс-спектрах фторированных состояний O и T полимерных фаз  $C_{60}$ . При этом основные стадии процессов сублимации, регистрируемые на основании температурных зависимостей интенсивностей ионных токов отдельных ионов

$C_{60}F_{36}^+ - C_{60}F_{44}^+$ , протекают практически в том же температурном диапазоне, что и в случае продуктов фторирования R фазы.

Интересно отметить, что структура масс-спектров продуктов фторирования O, T, R полимерных фаз качественно совпадает со структурой масс-спектров продуктов фторирования мономерной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  состава  $C_{60}F_x$  ( $x=36-46$ ). Однако в случае фторпроизводных мономерных молекул  $C_{60}$  масс-спектры продуктов сублимации детектируются при существенно более низких температурах  $\sim 200-220^\circ\text{C}$ . Данный факт свидетельствует о том, что получаемые фторполимеры  $C_{60}$  действительно представляют собой полимерный материал на основе линейных и двумерных полимеров  $C_{60}$ , а не фторированный продукт деполимеризации полимерных фаз  $C_{60}$ .

Обращает на себя внимание и то, что массовые числа наиболее интенсивных ионов масс-спектров продуктов фторирования полимерных фаз отличаются друг от друга на величину  $m/z = 38$  ( $F_2$ ). Это позволяет предположить, что фторирование молекулярных кластеров  $C_{60}$  в структуре полимеров  $C_{60}$  осуществляется, главным образом, за счет парного присоединения атомов фтора, подобно тому, как это происходит при фторировании молекул  $C_{60}$ . В результате фторирования фуллерена  $C_{60}$ , как известно [12], возможно получение полного набора соединений  $C_{60}F_x$ , где  $x$  принимает все четные значения вплоть до 60. Однако фторпроизводные со значениями  $x$  больше 48, так называемые перфториды, присутствуют в продуктах фторирования  $C_{60}$  в очень малых количествах. При этом дальнейшее фторирование  $C_{60}F_{48}$  происходит только с разрушением углеродного каркаса кластера  $C_{60}$ .

Очевидно, что в случае O, T и R полимеров максимально возможное количество присоединенных атомов фтора в расчете на одну молекулу  $C_{60}$  не может превышать соответственно 56, 52 и 48 атомов. Реальное же количество атомов фтора, присоединенных без разрушения полимерного углеродного каркаса, с учетом возможных стерических затруд-

нений, может быть еще меньше. Наблюдаемые масс-спектры фторированных полимерных фаз подтверждают это предположение.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использованная в работе методика фторирования позволяет получать высокофторированные производные различных полифуллеренов  $C_{60}$ . Однако образующиеся фторполимеры не являются индивидуальными веществами определенного стехиометрического состава, а представляют смеси фторпроизводных полифуллеренов со средним числом атомов фтора на мономерное звено 36–44. Заметим, что продукты фторирования фуллерена  $C_{60}$  молекулярным фтором [339–341] также представляют собой смеси фторфуллеренов со средним числом атомов фтора на молекулу 36–46.

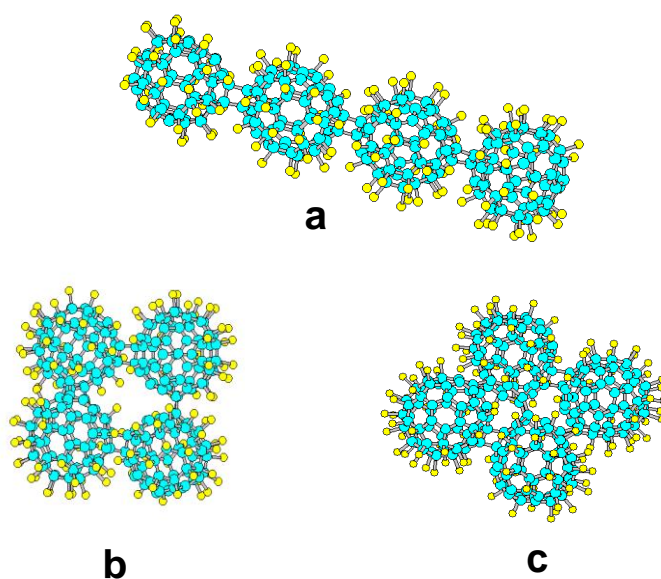
Интересно отметить, что  $(C_{60}F_x)_n$  полимеры демонстрируют высокую растворимость в органических растворителях по сравнению с чистыми О, Т, Р полимерными фазами  $C_{60}$ . И хотя растворимость фторполимеров существенно ниже растворимости собственно фторфуллеренов  $C_{60}F_x$ , возможность получения растворимых форм различных типов фторированных полимеров  $C_{60}$  открывает широкие возможности для синтеза других производных полимеров  $C_{60}$  посредством реакций фторзамещения.

Неселективный характер синтеза не позволил получить и осуществить прямое экспериментальное изучение индивидуальных свойств фторполимерных фаз  $C_{60}$  с различным химическим составом полимерного звена. По этой причине в работе предпринята попытка теоретического анализа структурной устойчивости линейных и двумерных фторполимеров  $C_{60}$ . Относительная стабильность фторполимеров была рассмотрена на примере трех различных структур тетрамера  $(C_{60}F_{36})_4$ . Учитывая большое число рассматриваемых атомов (384), оптимизация геометрии линейной, тетрагональной и ромбоэдрической моделей тетрамерных кластеров (Рис. 8.8) была выполнена методом молекулярной механики (ММ+). Согласно проведенным расчетам минимальной энергией обладает линейная



структура тетрамера (Рис. 8.8a). Тетрагональная и ромбоэдрическая структуры оказываются менее стабильными на 328 и 1328 ккал/моль.

Присоединение 36 атомов фтора к молекулярному кластеру  $C_{60}$  в тетрамерных структурах вызывает увеличение размера кластера и существенное изменение структуры четырех-членных углеродных циклов, связывающих молекулы  $C_{60}$  в исходных О, Т, R полимерах. Так, длины межмолекулярных С–С связей во фторпроизводном линейного тетрамера  $C_{60}$  увеличиваются на 0.06 Å, для тетрагонального – на 0.05 и 0.08 Å, а для



**Рис. 8.8.** Расчетные структурные модели О (a), Т (b) и R(c) типов фторированного тетрамера ( $C_{60}F_{36}$ )<sub>4</sub>.

ромбоэдрического – на 0.05, 0.18 и 0.27 Å. Качественно эти данные свидетельствуют о том, что в случае тетрагонального тетрамера ( $C_{60}F_{36}$ )<sub>4</sub> (Рис. 8.8b) фторирование сопровождается неоднородным удлинением (ослаблением) 2 типов межмолекулярных связей, плоскости четырех-членных углеродных циклов которых ориентированы в параллельно и перпендикулярно плоскости 2D полимера. Для ромбоэдрического тетрамера характер удлинения двух из трех связующих циклов настолько резко выражен, что он должен фактически приводить к развалу структуры фторированного R полимера (Рис. 8.8c) на цепные фрагменты.

Проведенное модельное рассмотрение позволяет предположить, что линейные структуры фторполимеров  $C_{60}$  должны быть наиболее стабильными при повышенных температурах. При этом процессы термической деструкции двумерных высокофторированных полимеров  $C_{60}$  могут протекать через стадию образования линейных фторполимеров. Вместе с тем полученные результаты позволяют заключить, что наряду с термической деструкцией фторполимеров  $C_{60}$  в процессах фторирования 2D полимеров  $C_{60}$  не исключена и хемодеструкция высокофторированных фторполимеров, индуцируемая значительными стерическими напряжениями углеродного каркаса, возникающими вследствие фторирования.

### *Заключение*

- На примере реакции фторирования проведено сравнительное исследование реакционной способности мономерной и различных (орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической) полимерных фаз  $C_{60}$  в диапазоне температур 50–250°C. В результате изучения продуктов фторирования указанных фаз, полученных при 50, 100, 150, 200 и 250°C, методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии, количественного элементного и весового анализов установлено, что реакционная способность кластера  $C_{60}$  существенно возрастает при переходе от индивидуальной молекулы к 1D(O) и далее к 2D(T) и 2D(R) полимеризованным состояниям, что объясняется возникновением энергетически не эквивалентных атомных позиций в полимеризованных состояниях  $C_{60}$  и различной степенью напряженности кластера  $C_{60}$  в линейном 1D(O) и двумерных 2D(T) и 2D(R) полимерах.
- При временах изотермической выдержки в атмосфере газовой фторлирующей смеси 1 час температурный порог начала фторирования полимерных фаз  $C_{60}$  оказывается ниже 100°C. Оптимальные условия фторирования полимерных фаз  $C_{60}$  достигаются при температуре 200°C, при которой наблюдается образование фторполимеров с максимальным содержанием фтора. Дальнейшее повышение температуры фторирования сопровождается

развитием процессов деполимеризации исходных полимерных фаз и появлением в образцах, наряду с фторполимерами  $C_{60}$ , мономерных молекул  $C_{60}$ , которые сохраняются в системе несмотря на наличие фторирующей среды.

- Полученные результаты свидетельствуют о том, что продукты фторирования О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$ , как правило, представляют собой не индивидуальные вещества определенного стехиометрического состава, а смесь фторполимеров различного состава. При максимальных степенях фторирования, достигавшихся в работе, стехиометрический состав фторполимеров характеризовался формулой  $(C_{60}F_x)_n$ , где  $x=36-44$ .
- Качественное подобие рентгеновских дифрактограмм, ИК спектров и масс-спектров фторполимеров  $C_{60}$ , получаемых при максимальных степенях фторирования О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$ , позволяет предположить, что основным продуктом фторирования как линейных 1D(O), так и двумерных 2D(T) и 2D(R) полимеров  $C_{60}$  является цепной полимер  $(C_{60}F_x)_n$ , где  $x=36-44$ , что свидетельствует о возможности химической деструкции двумерных фторполимеров  $C_{60}$ , которая может быть обусловлена высокими стерическими напряжениями 2D фторполимеров в условиях высоких степеней фторирования.
- Полученные фторполимеры  $C_{60}$  представляют собой новый класс наноразмерных фторуглеродных материалов, открывающих возможности для создания других типов производных линейных и двумерных полимеров  $C_{60}$ . На базе данной работы предложена методика получения фторированных полимеров  $C_{60}$ , защищенная международным патентом [35].

## ГЛАВА 9. Превращения полимерных фаз C<sub>60</sub> при высоких давлениях.

Успешный синтез кристаллических полимерных фаз C<sub>60</sub> сделал возможным изучение уравнений состояния этих материалов и их обратимых и необратимых физико-химических превращений, индуцируемых высокими давлениями.

В случае димеризованного состояния C<sub>60</sub> первоочередной задачей представлялось обнаружение предсказывавшихся теоретически обратимых фазовых переходов, связанных с изменением типов молекулярных упаковок димерных молекул под давлением.

В случаях кристаллических упаковок 1D и 2D полимеров C<sub>60</sub> интерес к исследованиям их поведения при давлениях, отличных от давления синтеза, в значительной мере стимулировался интуитивными представлениями о том, что при определенных условиях сжатие упаковок 1D или 2D полимеров C<sub>60</sub> могло приводить к межцепной и межслоевой полимеризации исходных полимеров. То есть, данный методический прием в какой-то мере открывал дополнительные возможности для формирования новых типов полимеризованных состояний C<sub>60</sub> и получения подлинно кристаллических трехмерных полимерных фаз C<sub>60</sub>.

В рамках данной работы *in situ* исследования структурных превращений при высоких давлениях были выполнены на примере димеризованного состояния, орторомбической и тетрагональной полимерных фаз C<sub>60</sub>. Индуцируемые давлением изменения исследуемых материалов регистрировались методами рентгеновской дифракции и КР спектроскопии с использованием соответствующих алмазных камер высокого давления.

### 9.1. Фазовое превращение димеризованного состояния C<sub>60</sub> при высоких давлениях

Исследование превращений димеризованного состояния C<sub>60</sub> выполнено с использованием алмазной камеры высокого давления для рентгеновских исследований [342]. Съемка рентгеновских дифрактограмм при высоких давлениях проводилась на MoK<sub>α</sub> излучении ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) с использованием Image Plate детектора, размещавшегося на

расстоянии 144.82 мм от образца. Данная схема установки обеспечивала съемку фрагментов рентгеновских дифрактограмм в диапазоне  $2\Theta$  до  $13.5^\circ$ .

В качестве исходного материала использовался образец ДС, полученный в результате термобарической обработки монокристалла ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  с линейными размерами  $\sim 5$  мм. Предварительная аттестация образца ДС методами рентгеновской дифракции, ИК и КР спектроскопии показали, что он представляет собой ГЦК фазу ДС с содержанием димерных молекул  $(C_{60})_2$   $\sim 82$  мол. %. Часть исходного образца димеризованного состояния  $C_{60}$ , растертая в порошок, помещалась в отверстие в вольфрамовой гasketе  $\varnothing 150$  мкм в смеси с NaCl, который служил в качестве среды, передающей давление, а также применялся для калибровки давления. Индексирование рентгеновских дифрактограмм осуществлялось с помощью программного пакета DICVOL-91 [280], профильный анализ – с помощью пакета программ GSAS/Le Bail [343, 344].

Экспериментальные рентгеновские дифрактограммы исходного образца димеризованного состояния при нормальных условиях и образца, сжатого в алмазной камере при комнатной температуре и давлении 1.6 ГПа, показаны на Рис. 9.1.

На Рис. 9.1 показан также фрагмент дифрактограммы вольфрамовой фольги, использовавшейся в качестве материала гasketы. На Рис. 9.2 показаны рентгеновские дифрактограммы состояний высокого давления при 0.22, 1.6, 2.6 и 3.6 ГПа, полученные после вычитания общего фона и соответствующего вклада от материала гasketы.

Исходное димеризованное состояние  $C_{60}$  формально может быть описано как ГЦК фаза с параметром кубической ячейки  $a = 14.0$  Å. Рис. 9.1 показывает, что отличительной чертой дифрактограммы состояния высокого давления является появление в ней двух дополнительных пиков в районе  $\sim 6.2$  и  $11.6^\circ$ , которые свидетельствуют о протекании индуцируемого давлением фазового превращения в образце.

Превращение носит обратимый характер и развивается при давлениях выше 0.22 ГПа. (Рис. 9.2).

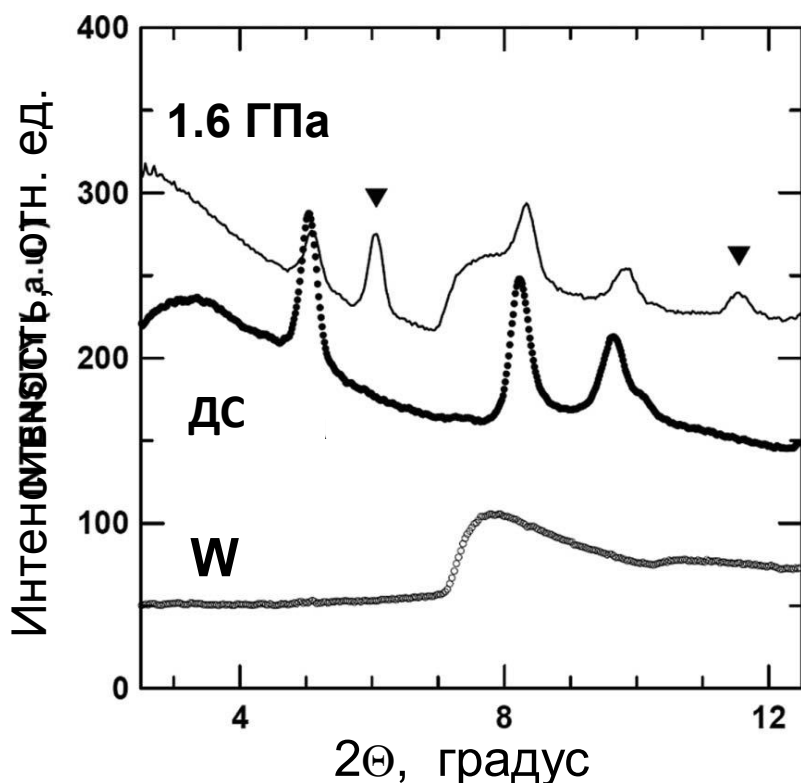
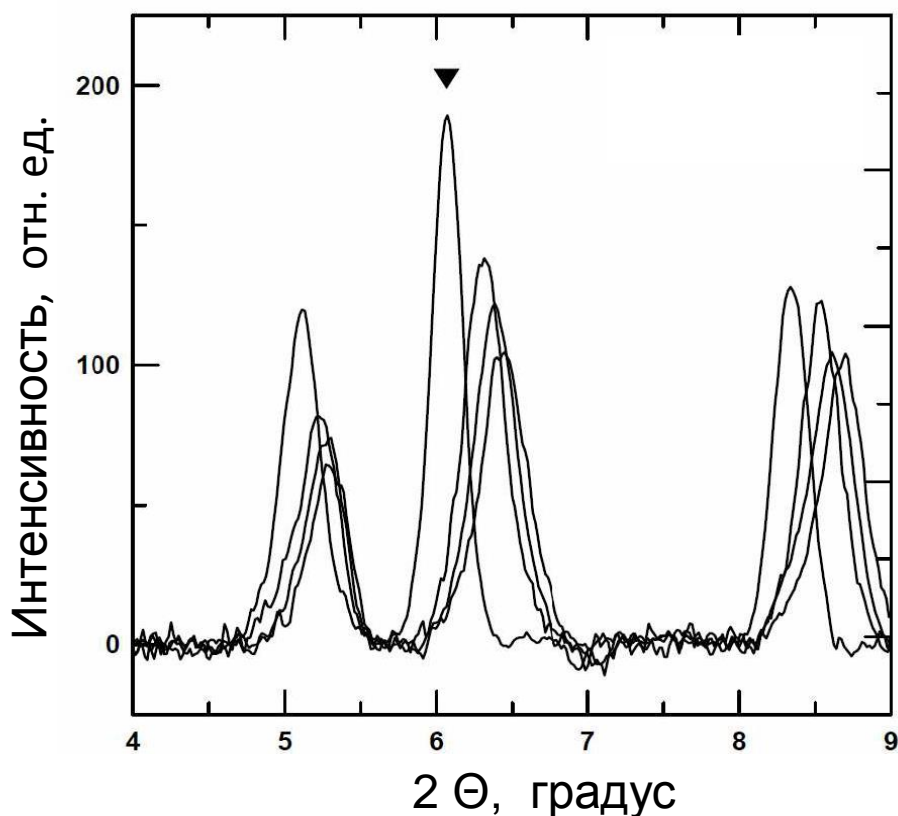


Рис. 9.1. Рентгеновские дифрактограммы образца исходного димеризованного состояния  $C_{60}$  (ДС) при нормальных условиях и фазы высокого давления, образующейся на его основе при давлении 1.6 ГПа. Треугольниками отмечены новые дифракционные пики, появляющиеся при высоких давлениях. Справочно, приведена дифрактограмма вольфрамовой фольги, использовавшейся в качестве материала гаскеты АКВД.

Хотя точное значение барического порога начала фазового превращения исходного димеризованного состояния в димерную фазу высокого давления в работе определить не удалось, заметим, что образование новой фазы фиксировалось во всей исследованной области давления от 0.22 до 8.8 ГПа.

Учитывая обратимый характер наблюдаемого фазового превращения, можно предположить, что оно скорее связано с изменением типа молекулярной упаковки димерных молекул  $(C_{60})_2$ , чем с дальнейшим развитием процессов полимеризации в исходной системе.

К сожалению, малое количество дифракционных пиков, которые удается зарегистрировать на использованной рентгеновской установке, не позволяет осуществить однозначную структурную идентификацию новой фазы. Поэтому полученные данные были



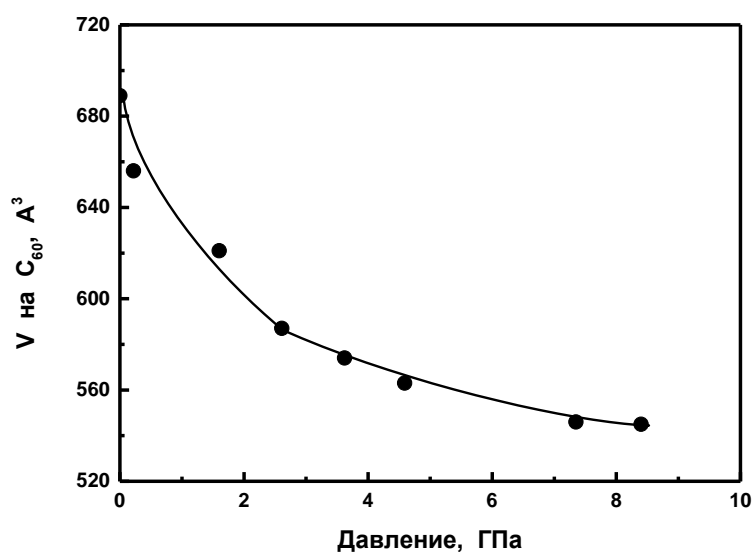
**Рис. 9.2.** *In situ* фрагменты рентгеновских дифрактограмм ДС  $C_{60}$  при давлениях 0.22, 1.6, 2.6 и 3.6 ГПа (слева направо). Треугольником отмечен дифракционный пик, возникающий при высоких давлениях.

проанализированы с учетом энергетически наиболее выгодных структурных моделей кристаллических упаковок димерных молекул  $(C_{60})_2$ , предложенных ранее в работе Дзябченко и др. [267]. Сравнительный анализ экспериментальной и расчетных дифрактограмм, соответствующих различным типам возможных упаковок, показал, что наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных данных имеет место в предположении о тригональной ( $P3_1$ ) элементарной ячейке новой фазы. Значения параметров элементарной ячейки новой фазы ДС при различных давлениях, приведенные в тригональном и ромбоэдрическом вариантах представления, даны в Таблице 9.1.

**Таблица 9.1.** Параметры элементарной ячейки ДС при нормальных условиях и фазы высокого давления ДС при комнатной температуре и различных давлениях.

Р, ГПа	$a_H, \text{Å}$	$c_H, \text{Å}$	$a_R, \text{Å}$	$\alpha_R, ^\circ$	$V/Z, \text{Å}^3$
<b>0.0</b>	<b>9.915</b>	<b>24.88</b>	<b>9.915</b>	<b>60.0</b>	<b>689</b>
0.22	9.559	49.707	9.954	57.4	656
1.6	9.296	49.742	9.814	56.5	621
2.61	9.097	49.124	9.727	55.8	587
3.62	9.040	48.660	9.644	55.9	574
4.59	8.976	48.384	9.586	55.8	563
7.35	8.913	47.655	9.463	56.2	546
8.4	8.885	47.825	9.478	55.9	545

На Рис. 9.3. показана зависимость объема элементарной ячейки ДС от давления.



**Рис. 9.3.** Зависимость объема элементарной ячейки ДС  $C_{60}$  от давления.

Следует отметить, что полученную зависимость объема элементарной ячейки ДС  $C_{60}$  от давления не удастся удовлетворительно описать классическим уравнением Берча-Мурнагана. Возможной причиной этого может быть то, что образец ДС не являлся чистой димерной фазой  $C_{60}$  и содержал заметное (~18 мол.%) количество примеси в виде мономерных и некоторой доли тримерных молекул, способных, судя по всему, привести к раз-



лично зависимостей объемов от давления исследованного ДС и чистой димерной фазы  $C_{60}$ .

## 9.2. Превращения орторомбической полимерной фазы $C_{60}$ при высоких давлениях

*In situ* исследования поведения орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  под давлением при комнатной температуре проводились с использованием трех различных вариантов аппаратуры.

В первом варианте превращения О фазы  $C_{60}$  исследовались с помощью оптической алмазной камеры. При этом были исследованы зависимости КР спектров от давления и мощности лазерного излучения, позволившие обнаружить новый тип фотоиндуцируемых превращений цепных полимеров  $C_{60}$  под давлением, связанный с парной межцепной полимеризацией исходных линейных полимеров [345].

Во втором случае, с целью определения структуры новой полимерной фазы, превращения исходной О фазы  $C_{60}$  под давлением исследовались с использованием алмазной камеры, совмещенной с лабораторной рентгеновской установкой. Характерной особенностью данного варианта рентгеновских исследований являлись длительные времена экспозиции, которые составляли 50–150 часов [342, 346]. Благодаря длительным временам экспозиции рентгеновской съемки на каждой барической станции, в работе обнаружено индуцируемое давлением, в условиях рентгеновского облучения, фазовое превращение О фазы  $C_{60}$  и предложена структурная модель новой полимерной фазы. Но качество рентгеновских дифрактограмм, полученных с использованием лабораторной установки, оказалось недостаточным для однозначного экспериментального подтверждения правильности предложений структурной модели полимерной фазы  $C_{60}$ .

Поэтому в работе была предпринята попытка определения структуры новой фазы высокого давления с использованием синхротронного рентгеновского излучения [347], позволяющего получать качественные картины рентгеновской дифракции на микрообраз-

цах, исследуемых в алмазных камерах высокого давления. Однако оказалось, что вследствие малых времен экспозиции рентгеновской съемки, не превышавших в случае применения синхротронного излучения 10 минут для каждого фиксированного давления, процессы твердофазной межцепной полимеризации линейных полимеров в О фазе  $C_{60}$  не успевают реализоваться в заметной мере при всех использовавшихся значениях давления. Как результат, сжатие О фазы протекало без реализации фазового превращения. Благодаря этому в работе впервые удалось осуществить прямое экспериментальное определение уравнения состояния орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  при комнатной температуре в области давлений до 6.0 ГПа.

### **9.2.1. Фотоиндуцируемая полимеризация орторомбической фазы $C_{60}$ под давлением**

Исследования превращений фуллерита  $C_{60}$  показали, что реакции твердофазной полимеризации  $C_{60}$  могут быть индуцированы как воздействием высоких давлений, так и светового облучения.

Учитывая это, одним из направлений исследований стало изучение возможности «вторичной» полимеризации орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$  под действием давления, лазерного облучения или комбинированного воздействия давления и лазерного облучения. Целью работы было изучение возможности синтеза новых типов полимерных и особенно трехмерных упорядоченных фаз  $C_{60}$  в системах, исходными состояниями в которых выступают не мономерные молекулы  $C_{60}$ , а молекулярные упаковки линейных (1D) и двумерных (2D) полимеров  $C_{60}$ , являющиеся структурообразующими элементами в О, Т и R полимерных фаз  $C_{60}$ . То есть, рассматривался вопрос о возможности реализации трехмерной полимеризации систем за счет образования ковалентных С–С связей между линейными и двумерными полимерами  $C_{60}$  в О, Т и R полимерных фазах. Интерес к такого рода исследованиям в значительной мере был стимулирован результатами ряда теоретических работ, по расчету новых трехмерных кри-

сталлических фаз углерода с использованием полуэмпирических потенциалов и методом теории функционала плотности, которые предсказывали существование кристаллических фаз на основе трехмернополимеризованных состояний фуллерена с различными, вплоть до 60, значениями числа межмолекулярных связей на кластер  $C_{60}$  [232, 348]. Поскольку изначально в линейном 1D-О и двумерных 2D-Т и 2D-Р полимерах  $C_{60}$  в организации межмолекулярных связей задействованы лишь 4, 8 и 12 из 60 атомов кластера  $C_{60}$ , упаковки такого рода полимеров представлялись весьма перспективными объектами с точки зрения возможности дальнейшей трехмерной полимеризации системы.

Процессы вторичных превращений О полимерной фазы  $C_{60}$  стали объектами наших исследований в работах [342, 345, 346, 349, 350].

Изучение поведения О фазы  $C_{60}$  в условиях комбинированного воздействия давления и лазерного облучения проводилось с использованием алмазной камеры типа Мао-Белл [349]. На первом этапе исследовалась зависимость КР спектров от давления и мощности лазерного облучения.

Кусочки исходной О фазы размером  $\sim 50\text{--}100$   $\mu\text{м}$  помещались в камеру вместе с кусочками рубина, использовавшегося для калибровки давления. В качестве среды, передающей давление, применялась смесь метанола с этанолом состава 4:1. Регистрация КР спектров осуществлялась с помощью спектрометра DILOR XY-500 с использованием линии при 514.5 нм  $\text{Ar}^+$  лазера в качестве источника возбуждения.

На Рис. 9.4 представлены КР спектры О полимерной фазы  $C_{60}$  при нормальных условиях и спектры образца при давлениях 0.32 и 0.69 ГПа и комнатной температуре, зарегистрированные при плотностях лазерного излучения 1500 и 2400  $\text{Вт}/\text{см}^2$ . Согласно Рис. 9.4, спектр исходного образца полностью соответствует спектрам качественных образцов О фазы  $C_{60}$ , сообщавшимся ранее [222]. Спектры образцов при высоких давлениях качественно отличаются от спектра исходной О фазы.

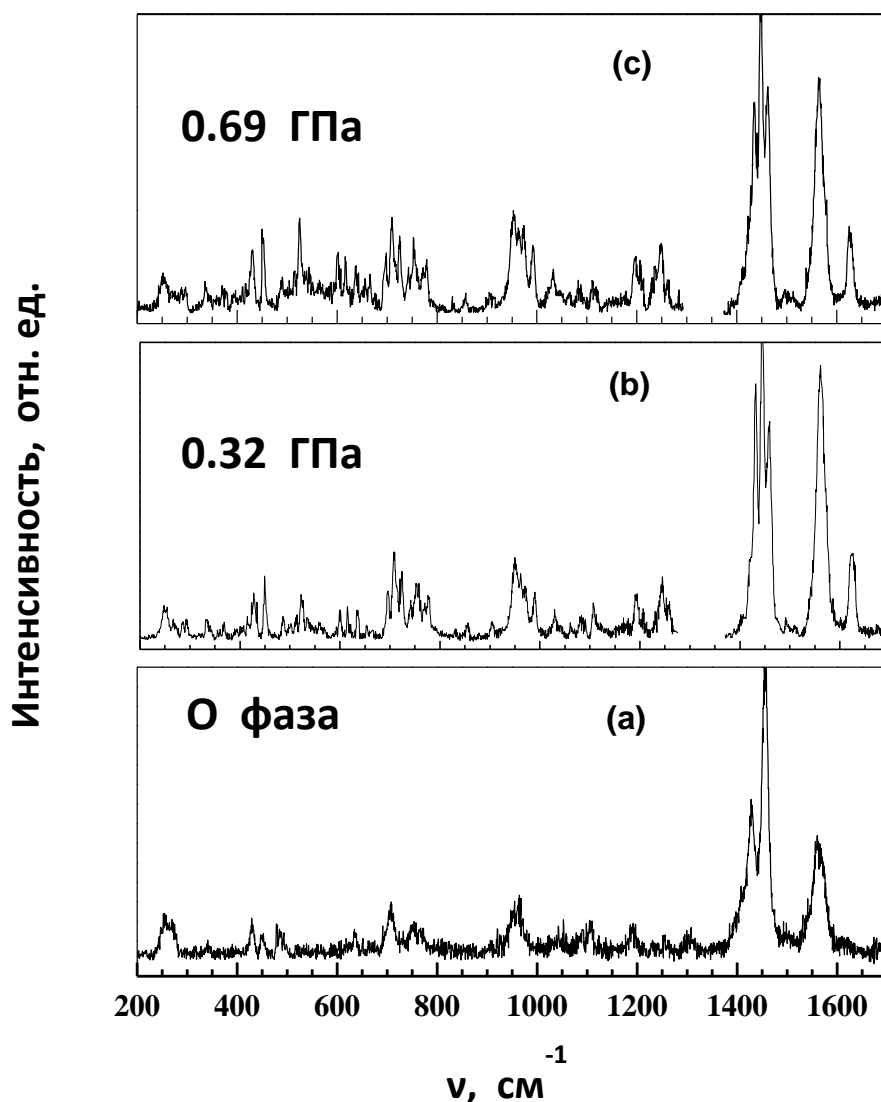


Рис. 9.4. КР спектры исходной орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  при нормальных условиях (а) и продуктов ее обработки при 0.32 (b) и 0.69 ГПа (с).

Эти отличия связаны с расщеплением большинства полос исходного спектра, появлением ряда новых линий и увеличением общего числа линий в спектре. При этом указанные изменения отмечаются уже при минимальных давлениях, регистрируемых в алмазной камере. По этой причине нам не удалось определить величину давления, отвечающую нижнему порогу начала превращения.

Качественно отмеченные изменения КР спектра свидетельствуют о понижении симметрии молекулярного кластера  $C_{60}$  и об образовании нового полимеризованного состояния  $C_{60}$  с повышенным числом межмолекулярных углеродных связей по сравнению с исходной О фазой  $C_{60}$ . Учитывая то, что в исходном состоянии О фаза представляет собой

упаковку линейных полимеров  $C_{60}$ , увеличение числа межмолекулярных связей может быть объяснено образованием ковалентных С–С связей между соседними цепочками 1D полимеров в упаковке, т.е. процессом межцепочечной полимеризации.

Сравнение КР спектров, образующейся полимерной фазы  $C_{60}$ , со спектрами тетрагональной и ромбоэдрической (2D) полимерных фаз  $C_{60}$  (Рис. 9.5) показывает, что эти спектры также различаются по количеству, положению и относительной интенсивности формирующих их линий.

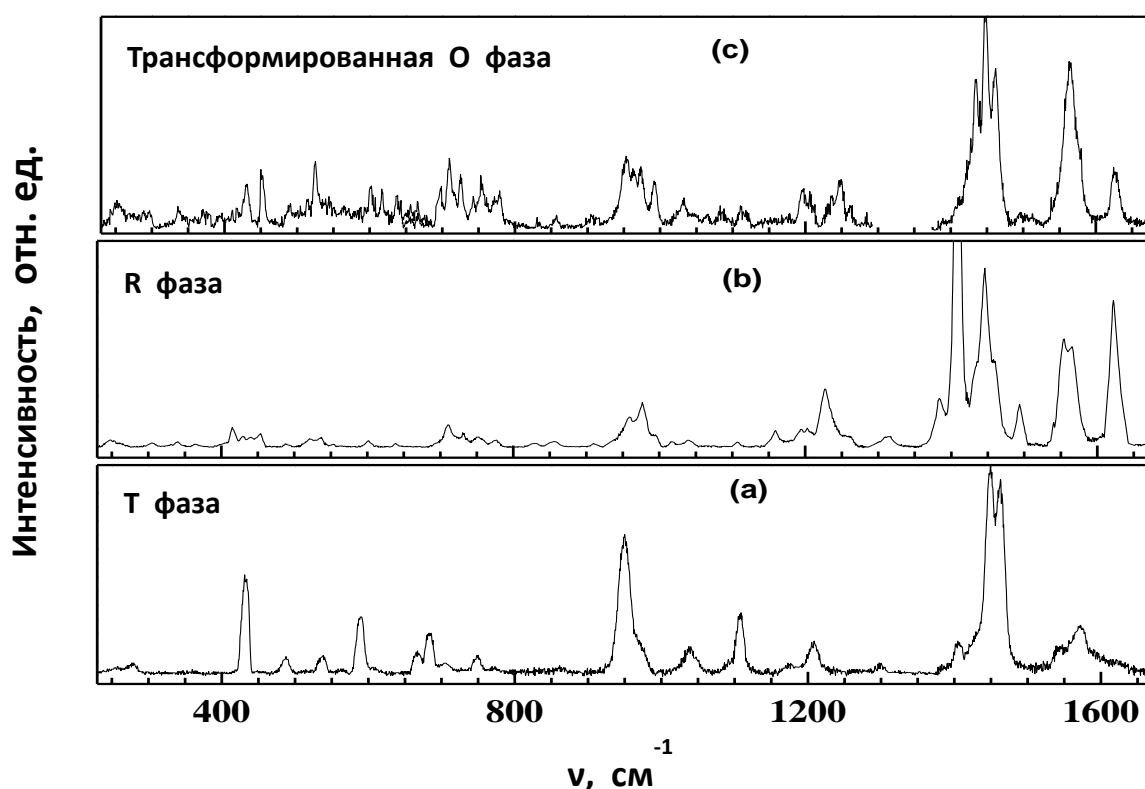


Рис. 9.5. КР спектры тетрагональной (а), ромбоэдрической (b) полимерных фаз  $C_{60}$  и продукта обработки орторомбической полимерной фазы (с).

Сопоставление выделенных частот КР спектра нового полимеризованного состояния  $C_{60}$ , образующегося в результате обработки исходной О фазы  $C_{60}$ , с частотами КР спектров собственно фуллерена  $C_{60}$  и известных О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  (Таблица 9.2), свидетельствует о том, что в работе получен новый тип полимеризованного состояния  $C_{60}$ .

**Таблица 9.2. Частоты колебаний КР спектров мономерной ГЦК, О, Т, R полимерных фаз C<sub>60</sub> и новой полимерной фазы, образующейся в результате парной межцепной полимеризации 1D полимеров C<sub>60</sub> в исходной О фазе и отнесение спектров в терминах колебаний C<sub>60</sub> [349].**

R фаза		Т фаза		Новая полимеризованная О фаза		О фаза		Мономерная ГЦК фаза C <sub>60</sub>	
Мода	$\omega_i$ см <sup>-1</sup>	Мода	$\omega_i$ см <sup>-1</sup>	Мода	$\omega_i$ см <sup>-1</sup>	Мода	$\omega_i$ см <sup>-1</sup>	Мода	$\omega_i$ см <sup>-1</sup>
H <sub>g</sub> (1)	245	H <sub>g</sub> (1)	259	$\Omega(x)^*$	<b>248</b>	H <sub>g</sub> (1)	251	H <sub>g</sub> (1)	273
H <sub>g</sub> (1)	267		280	$\Omega(x)$	<b>266</b>		270		
H <sub>g</sub> (1)	308			$\Omega(x)$	<b>288</b>				
H <sub>u</sub> (1)	342			$\Omega(x)$	<b>333</b>		340		
F <sub>2u</sub> (1)	366			$\Omega(x)$	<b>366</b>				
				$\Omega(x)$	<b>389</b>				
G <sub>u</sub> (1)	406								
H <sub>g</sub> (2)	415			$\Omega(x)$	<b>411</b>				
H <sub>g</sub> (2)	438	H <sub>g</sub> (2)	431	$\Omega(x)$	<b>427</b>	H <sub>g</sub> (2)	425	H <sub>g</sub> (2)	437
H <sub>g</sub> (2)	451						450		
A <sub>g</sub> (1)	492	A <sub>g</sub> (1)	481	$\Omega(x)$	<b>484</b>	A <sub>g</sub> (1)	486	A <sub>g</sub> (1)	496
F <sub>1u</sub> (1)	520			$\Omega(x)$	<b>521</b>	$\Omega(x)$	523		
F <sub>2g</sub> (1)	532	F <sub>2g</sub> (1)	536	$\Omega(x)$	<b>527</b>				
F <sub>1g</sub> (1)	558	F <sub>1g</sub> (1)	563	$\Omega(x)$	<b>561</b>				
H <sub>u</sub> (2)	579	F <sub>1g</sub> (1)	588						
H <sub>u</sub> (2)	596			$\Omega(x)$	<b>598</b>				
		$\Omega(x)$	610	$\Omega(x)$	<b>614</b>				
H <sub>u</sub> (3)	640			$\Omega(x)$	<b>634</b>	H <sub>g</sub> (3)	635		
				$\Omega(x)$	<b>654</b>				
		H <sub>g</sub> (3)	666	$\Omega(x)$	<b>662</b>				
H <sub>g</sub> (3)	695			$\Omega(x)$	<b>694</b>				
F <sub>2u</sub> (2)	709			$\Omega(x)$	<b>707</b>		707	H <sub>g</sub> (3)	710
H <sub>g</sub> (3)	712			$\Omega(x)$	<b>722</b>				
H <sub>g</sub> (3)	731			$\Omega(x)$	<b>739</b>				
H <sub>g</sub> (4)	749	H <sub>g</sub> (4)	747	$\Omega(x)$	<b>752</b>	H <sub>g</sub> (4)	752		
F <sub>2g</sub> (2)	767								
H <sub>g</sub> (4)	776		772	$\Omega(x)$	<b>774</b>		769	H <sub>g</sub> (4)	774
F <sub>2u</sub> (3)	827								
H <sub>u</sub> (4)	856			$\Omega(x)$	<b>853</b>	$\Omega(x)$	843		
H <sub>u</sub> (4)	868	$\Omega(x)$	864						
				$\Omega(x)$	<b>903</b>	$\Omega(x)$	897		
G <sub>g</sub> (2)	958	G <sub>g</sub> (2)	951	$\Omega(x)$	<b>947</b>	$\Omega(x)$	957		
				$\Omega(x)$	<b>959</b>				
F <sub>1g</sub> (2)	977	F <sub>1g</sub> (2)	970	$\Omega(x)$	<b>969</b>				
				$\Omega(x)$	<b>987</b>				
F <sub>2u</sub> (4)	1016								

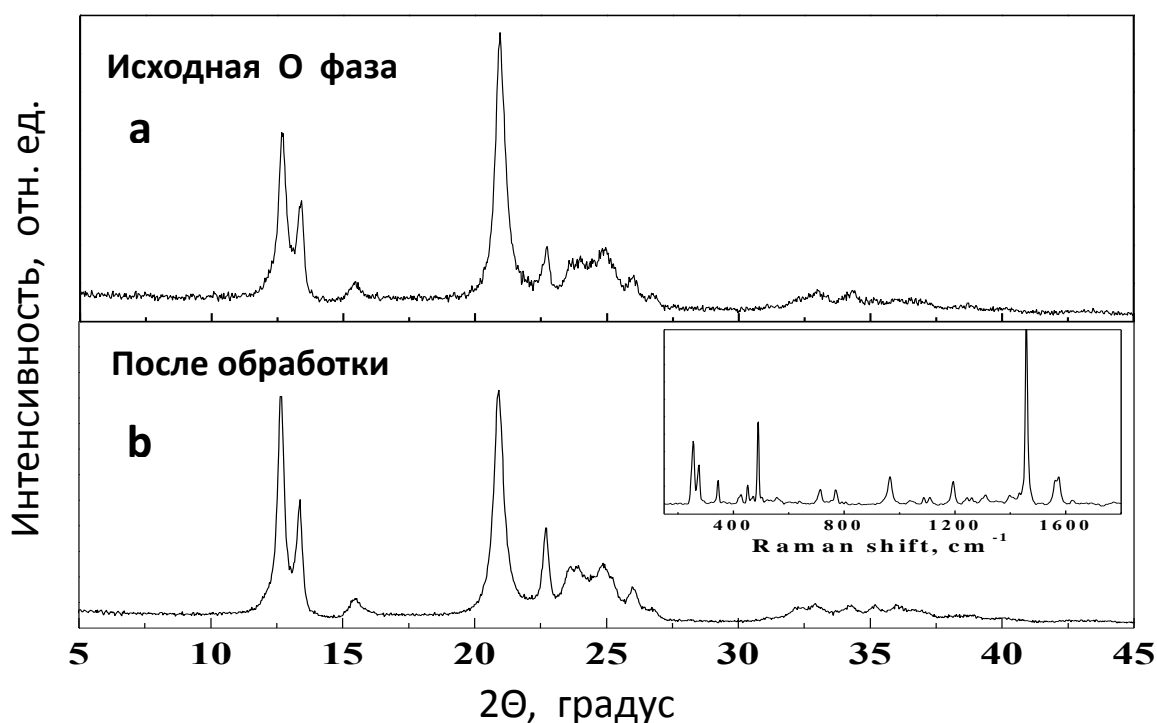
F <sub>2u</sub> (4)	1037			$\Omega(x)$	<b>1027</b>	$\Omega(x)$	1034		
H <sub>g</sub> (5)	1042	$\Omega(x)$	1041						
H <sub>g</sub> (5)	1078	H <sub>g</sub> (5)	1090	$\Omega(x)$	<b>1082</b>	H <sub>g</sub> (5)	1082		
H <sub>g</sub> (5)	1109		1107	$\Omega(x)$	<b>1105</b>		1105	H <sub>g</sub> (5)	1100
G <sub>g</sub> (3)	1158	G <sub>g</sub> (3)	1176						
G <sub>g</sub> (3)	1195			$\Omega(x)$	<b>1190</b>		1190		
F <sub>2g</sub> (3)	1204	F <sub>2g</sub> (3)	1206	$\Omega(x)$	<b>1205</b>				
H <sub>g</sub> (6)	1224								
H <sub>g</sub> (6)	1230			$\Omega(x)$	<b>1241</b>	H <sub>g</sub> (6)	1240	H <sub>g</sub> (6)	1243
H <sub>g</sub> (6)	1260			$\Omega(x)$	<b>1257</b>		1258		
G <sub>g</sub> (4)	1314	G <sub>g</sub> (4)	1299				1307		
H <sub>g</sub> (7)	1385	H <sub>g</sub> (7)	1404		<b>1386</b>	H <sub>g</sub> (7)	1398		
A <sub>g</sub> (2)	1410			$\Omega(x)$	<b>1423</b>		1416		
			1428	$\Omega(x)$	<b>1429</b>		1430	H <sub>g</sub> (7)	1428
		A <sub>g</sub> (2)	1447	$\Omega(x)$	<b>1442</b>		1442		
		F <sub>1g</sub> (3)	1463	$\Omega(x)$	<b>1455</b>	A <sub>g</sub> (2)	1457	A <sub>g</sub> (2)	1470
F <sub>1g</sub> (3)	1495								
H <sub>g</sub> (8)	1554	F <sub>2g</sub> (4)	1543	$\Omega(x)$	<b>1559</b>				
H <sub>g</sub> (8)	1563	H <sub>g</sub> (8)	1567	$\Omega(x)$	<b>1559</b>	H <sub>g</sub> (7)	1560		
H <sub>g</sub> (8)	1569	G <sub>g</sub> (6)	1598				1575	H <sub>g</sub> (8)	1575
G <sub>g</sub> (6)	1621			$\Omega(x)$	<b>1621</b>		1621		
G <sub>g</sub> (6)	1627								

\*  $\Omega(x)$  означает моды новой полимерной фазы C<sub>60</sub> и моды других фаз, отнесение которых не является однозначным.

Проведенные *in-situ* исследования зависимости КР спектров от давления показали, что 1D-О полимеры претерпевают необратимое превращение в новую фазу при давлениях выше 0.3 ГПа.

Учитывая необратимый характер превращения и низкие параметры перехода О фазы C<sub>60</sub> в новое полимеризованное состояние была предпринята попытка получения объемного образца этого состояния за счет обработки исходной О фазы при высоких давлениях в объемной камере высокого давления. На Рис. 9.6 приведены рентгеновские дифрактограммы при нормальных условиях исходного образца О фазы и продукта ее обработки при давлении 3.0 ГПа и температуре 20°C на камере типа «Тороид» в течение 10 минут. На вставке Рис. 9.6 показан КР спектр обработанного давлением образца после извлечения его из камеры высокого давления. Приведенные дифрактограммы свидетельствуют об от-

сутствии каких-либо значимых различий образцов до и после барической обработки при временах обработки образцов порядка десятка минут. Позиции всех наблюдаемых пиков остаются неизменными. Незначительные различия относительных интенсивностей отдельных пиков может быть связано с различием зернистости порошков приготовленных для рентгеновской съемки.



**Рис. 9.6.** Рентгеновские дифрактограммы исходной орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  (а) и продукта ее обработки (б) при 3.0 ГПа и 20°C в камере высокого давления типа «Тороид». На вставке показан КР спектр обработанного образца после снятия нагрузки.

Отметим также, что *ex situ* КР спектр образца после обработки под давлением практически идентичен спектру образца исходной О фазы. Тот факт, что *ex situ* рентгеновские и КР спектральные характеристики 1D-О полимеров  $C_{60}$  после обработки при высоких давлениях не показывают каких-либо различий в структуре и колебательных спектрах обработанного и исходного материалов, в отличие от изменений зарегистрированных в *in situ* исследованиях КР спектров под давлением, позволяет предположить, что эти изменения связаны с лазерным облучением О фазы под давлением. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что превращение О фазы  $C_{60}$ , наблюдаемое в *in situ* исследованиях



КР спектров под давлением, представляет собой фотоиндуцируемую полимеризацию 1D-О полимеров  $C_{60}$ , стимулируемую приложением небольших давлений.

Принимая во внимание, что фотоиндуцируемая полимеризация 1D-О полимеров  $C_{60}$  стимулируется приложением очень небольших давлений, представлялось интересным рассмотреть зависимость процесса фотополимеризации от мощности лазерного облучения, не превышающей при этом предела термической стабильности полимеров. То есть, была предпринята попытка реализации фотоиндуцируемой полимеризации 1D-О полимеров при нормальном давлении. С этой целью была исследована зависимость КР спектров О фазы  $C_{60}$  от мощности лазерного облучения при атмосферном давлении. Результаты измерений представлены на Рис. 9.7.

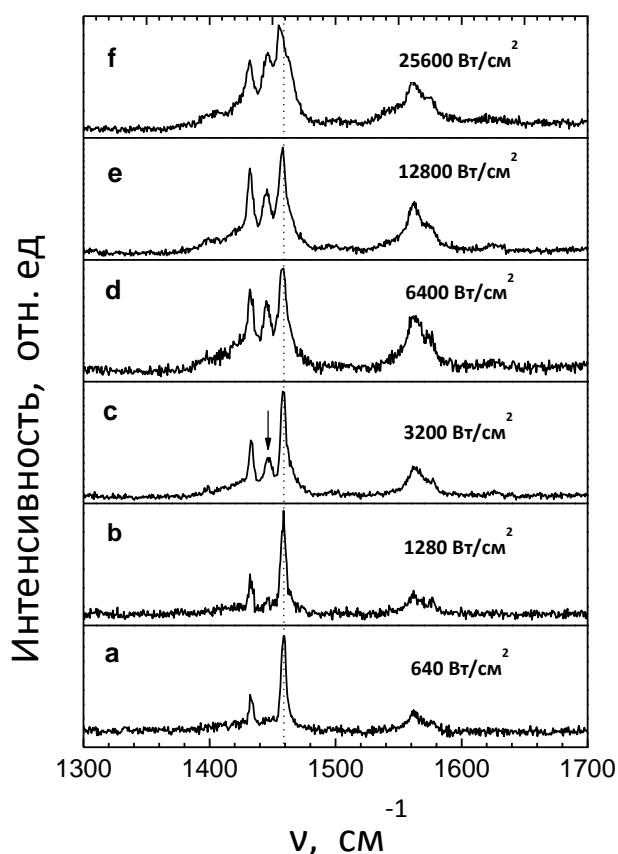
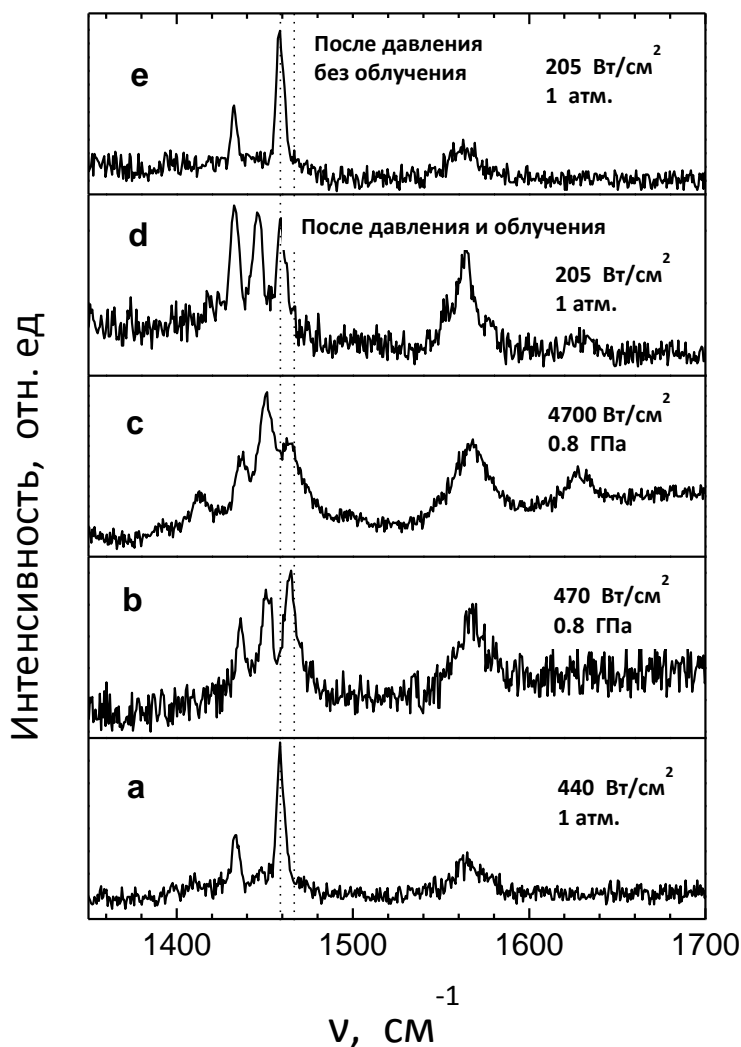


Рис 9.7. КР спектры ( $\lambda_{\text{возб}}=514.5$  нм) орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  и продуктов ее фотополимеризации, полученные при нормальных условиях и различной интенсивности лазерного излучения.

На Рис. 9.7а приведен КР спектр образца О фазы, снятый при плотности лазерного облучения  $640 \text{ Вт/см}^2$ . Спектр идентичен КР спектру чистой О фазы  $\text{C}_{60}$  и не демонстрирует каких-либо следов присутствия фотоиндуцируемого превращения. Повышение интенсивности лазерного излучения до  $1280 \text{ Вт/см}^2$  не приводит к качественному изменению КР спектра при использованных временах регистрации спектров. Отчетливое появление новой полосы при  $1446 \text{ см}^{-1}$  наблюдается при плотности излучения  $3200 \text{ Вт/см}^2$ . Дальнейшее повышение плотности излучения сопровождается постепенным увеличением интенсивности полосы при  $1446 \text{ см}^{-1}$ . При этом наблюдается также рост интенсивности полос при  $1433$  и  $1563 \text{ см}^{-1}$  относительно интенсивности основной линии исходного спектра О фазы при  $1458 \text{ см}^{-1}$ . При максимальной использованной мощности лазерного излучения  $25600 \text{ Вт/см}^2$  полосы КР спектра несколько уширяются, а положения их максимумов слегка смещаются в сторону меньших частот. Дальнейшее повышение мощности излучения приводит к термической деструкции полимерной фазы. На Рис. 9.8 представлены КР спектры снятые при различных интенсивностях излучения и давлениях.

КР спектр О фазы  $\text{C}_{60}$ , снятый при атмосферном давлении и плотности излучения  $\sim 440 \text{ Вт/см}^2$ , приведен на Рис. 9.8а. Этот спектр не демонстрирует каких-либо изменений, связанных с фотополимеризацией. При давлении  $0.8 \text{ ГПа}$  качественные изменения КР спектра наблюдаются уже при мощности  $\sim 470 \text{ Вт/см}^2$ . Увеличение мощности лазерного излучения до  $4700 \text{ Вт/см}^2$  приводит к практически мгновенному превращению исходного материала в новую фазу. КР спектр зарегистрированный в алмазной камере после снятия давления демонстрирует те же основные линии, что и спектр образца при давлении  $0,8 \text{ ГПа}$  (Рис. 9.8b,d). Это показывает, что новая фаза, образующаяся в образце при высоких давлениях в условиях лазерного облучения, остается стабильной и при нормальных условиях. В то же время образец, не подвергнутый лазерному облучению при высоком давлении, имеет КР спектр типичный для неполимеризованной упаковки 1D-О полимеров  $\text{C}_{60}$  (Рис. 9.8е). Заметим, что КР спектр необлученного образца после снятия нагрузки снимал-

ся при мощности излучения  $205 \text{ Вт/см}^2$ , которая значительно ниже интенсивности облучения  $3200 \text{ Вт/см}^2$ , при которой в КР спектре появляются однозначные признаки развития процессов межцепной фотополимеризации 1D-О полимеров  $\text{C}_{60}$ .



**Рис 9.8.** КР спектры ( $\lambda_{\text{возб}}=514.5 \text{ нм}$ ) орторомбической полимерной фазы  $\text{C}_{60}$  (а) и продуктов ее фотополимеризации, полученные при различных давлениях и интенсивностях лазерного излучения.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что необратимые изменения КР спектра О фазы  $\text{C}_{60}$  связаны с лазерным облучением образцов, которое приводит, начиная с некоторой определенной мощности облучения, к стремительному развитию фотоиндуцируемой полимеризации 1D-О полимеров  $\text{C}_{60}$ . При этом пороговое значение мощности облучения, приводящей к фотополимеризации цепных полимеров  $\text{C}_{60}$  при атмосферном давлении  $3200 \text{ Вт/см}^2$  оказывается более чем на 2 порядка больше интенсивности облуче-

ния  $5 \text{ Вт/см}^2$ , достаточной, согласно [181], для фотополимеризации мономерной фазы  $\text{C}_{60}$ .

Как известно [351, 352], молекулы  $\text{C}_{60}$ , находящиеся в основном состоянии, не могут участвовать в образовании димерных молекул  $(\text{C}_{60})_2$  посредством реакций (2+2) циклоприсоединения. Поскольку, согласно правилу Вудворда-Хоффманна, симметрия высших занятых орбиталей молекул  $\text{C}_{60}$  в основном состоянии неблагоприятна для образования парных С–С связей между молекулами. Однако симметрия молекулярной орбитали возбужденного состояния  $\text{C}_{60}$ , возникающего в результате поглощения света, оказывается благоприятной для образования димеров  $(\text{C}_{60})_2$ . Но, в отличие от фотополимеризации молекул  $\text{C}_{60}$ , образование димеров  $(\text{C}_{60})_2$  в результате обработки фуллерита  $\text{C}_{60}$  при высоких давлениях, согласно нашим данным [255], наблюдается даже при комнатной температуре без всякого облучения. Это означает, что при высоких давлениях происходит снятие симметричных ограничений, накладываемых правилом Вудворта-Хоффманна на высшие занятые молекулярные орбитали  $\text{C}_{60}$  в случае их парных взаимодействий. Принимая все это во внимание, можно предположить, что одновременное воздействие давления и лазерного облучения способно стимулировать процессы межмолекулярных взаимодействий и привести к значительному увеличению скорости полимеризации. Результаты работы показывают, что система на базе цепных полимеров  $\text{C}_{60}$  становится существенно более чувствительной к фотохимическим реакциям при высоких давлениях.

### 9.2.2. Индуцируемая давлением полимеризация орторомбической фазы $\text{C}_{60}$

С обнаружением необратимого фотоиндуцируемого фазового превращения О фазы  $\text{C}_{60}$  возник вопрос о структуре новой полимерной фазы. Мы попытались решить эту задачу посредством *in situ* рентгеновских исследований зависимости структуры упаковки 1D-О полимеров  $\text{C}_{60}$  от давления с использованием алмазной камеры высокого давления [342, 346].

Первоначально предполагалось, что работа будет состоять из двух стадий:

i) синтеза новой полимерной фазы за счет лазерного облучения исходной орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  под давлением и ii) собственно рентгеноструктурных исследований новой фазы непосредственно в алмазной камере. Однако в ходе работы было установлено, что фазовое превращение O фазы  $C_{60}$  в новое полимеризованное состояние может быть индуцировано не только действием лазерного облучения под давлением, но и собственно давлением в условиях длительных времен обработки.

С целью получения качественного образца исходной O фазы, она синтезировалась на базе монокристаллов (0.5–3.0 мм) мономерной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ . Полученные монокристаллы O фазы  $C_{60}$  растирались затем в порошок, который был использован в качестве исходного материала при проведении рентгенофазовых исследований под давлением. Порошок исходного материала помещался в отверстие диаметром 150  $\mu\text{m}$  в предварительно обдавленной гаскете алмазной камеры толщиной 120  $\mu\text{m}$ , выполненной из вольфрама. При этом образец смешивался с NaCl, использовавшегося в качестве среды, передающей давление, и репера давления, которое рассчитывалось на основании уравнения состояния NaCl, предложенного Деккером [353]. Рентгеновские дифрактограммы под давлением снимались с помощью Image Plate детектора. Возбуждающий рентгеновский луч диаметром  $\sim 100 \mu\text{m}$  от тонкофокусной молибденовой трубки заводился на образец с помощью рентгеновского оптического капилляра. Времена экспозиции рентгеновской съемки при различных давлениях составляли 50–150 часов.

Зависимость рентгеновских дифрактограмм продуктов обработки O фазы  $C_{60}$  от давления при комнатной температуре представлена на Рис. 9.9. Кроме того, на Рис. 9.9 приведена дифрактограмма исходной O фазы (а), снятая на  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучении ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) при нормальных условиях и пересчитанная на  $\text{MoK}_{\alpha 1}$  излучении ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ). На дифрактограммах, снятых при высоких давлениях, наряду с дифракционными пиками, свя-

занными с полимеризованными состояниями  $C_{60}$ , присутствуют три дополнительных пика, относящихся к W (диффузная линия при  $7^\circ$  и пик при  $14.5^\circ$ ) и NaCl (пик при  $18.15^\circ$ ).

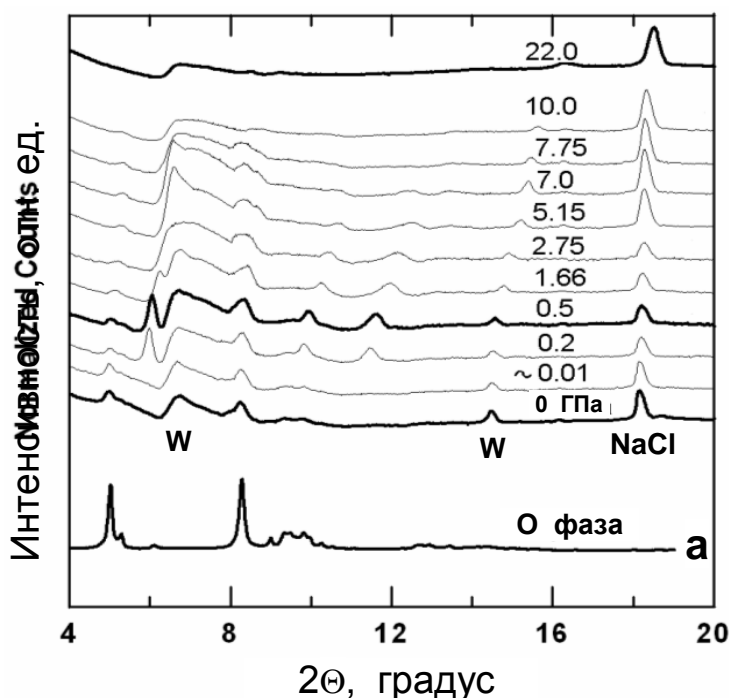
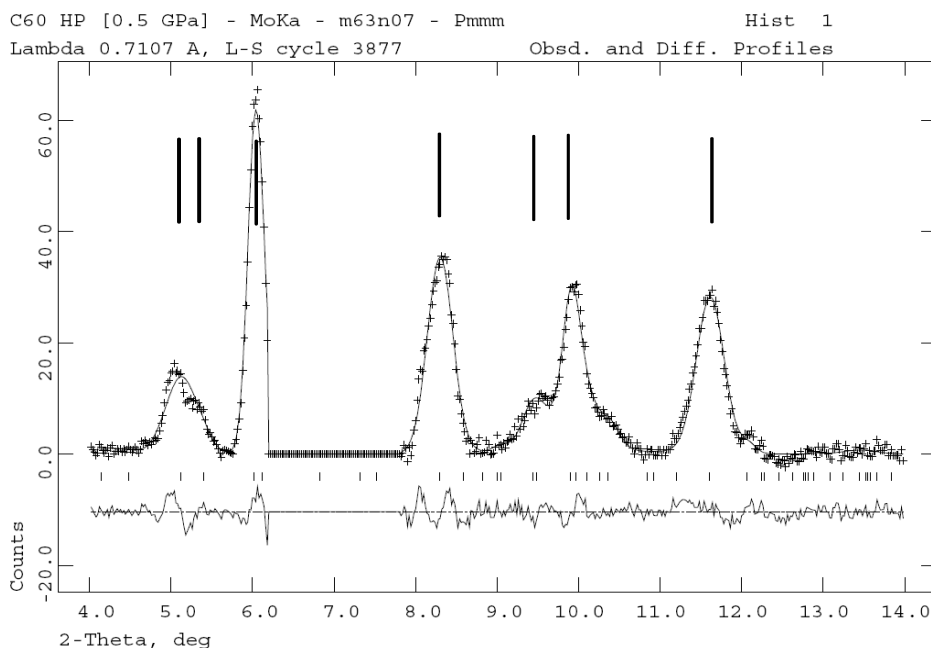


Рис. 9.9. Рентгеновские дифрактограммы исходной орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  и продуктов ее обработки при различных давлениях.

Согласно представленным данным, значительные изменения дифракционной картины, связанной с O фазой  $C_{60}$ , начинаются уже при сравнительно низких давлениях ( $\sim 0.2$  ГПа). Эти изменения заключаются, прежде всего, в появлении серии новых дифракционных пиков при  $6.05$ ,  $9.94$  и  $11.39^\circ$ , которые ярко проявляются в области давлений  $0.2$ – $1.5$  ГПа. При дальнейшем повышении давления от  $1.66$  до  $22$  ГПа наблюдается постепенное снижение интенсивности этих пиков, что свидетельствует об ухудшении кристалличности и постепенной аморфизации образующейся фазы высокого давления.

Рентгеновская дифрактограмма новой фазы высокого давления  $C_{60}$ , полученная на основе экспериментальной дифрактограммы, снятой при  $0.5$  ГПа, после вычитания вкладов, относящихся к W и NaCl, приведена на Рис. 9.10.

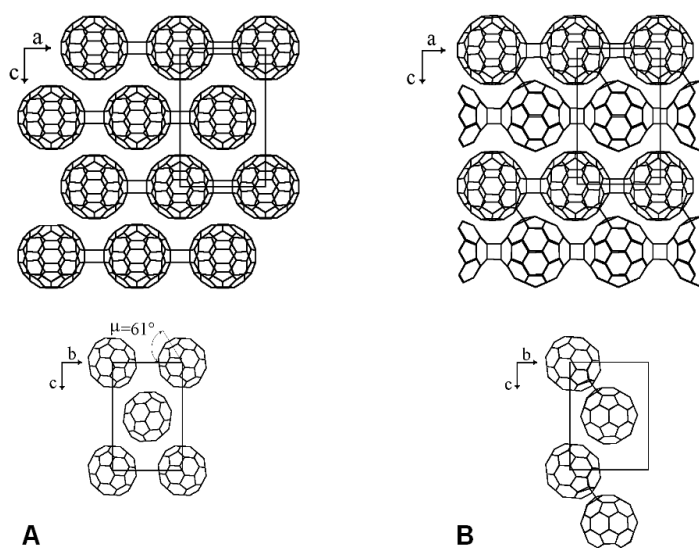


**Рис. 9.10.** Экспериментальная и расчетная дифрактограммы новой полимерной фазы  $C_{60}$ .

Приведенная дифрактограмма позволяет выделить 7 дифракционных пиков, которые были использованы для предварительного индирования рентгенограммы полученной фазы с помощью программного пакета DICVOL91 [280]. Предварительное индирование привело к орторомбической ячейке со следующими параметрами:  $a=8.78$ ,  $b=9.82$ ,  $c=14.75$  Å. Профильный анализ полученной дифрактограммы, проведенный с использованием программного пакета GSAS [343, 344], позволил скорректировать первичные данные и дал следующие значения метрических параметров  $a=9.054$  Å,  $b=9.820$  Å,  $c=13.51$  Å.

Ранее было показано [222], что рентгеновская дифрактограмма исходной орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  хорошо описывается в рамках пространственной группы  $Pmnn$ . Дифрактограмма новой фазы высокого давления свидетельствует о более низкой симметрии вследствие того, что на дифрактограмме присутствуют рефлексы с (120) и (201) индексами в районе  $2\Theta \approx 9.5^\circ$ , запрещенными для пространственной группы  $Pmnn$ . Рис. 9.10 свидетельствует о хорошем совпадении экспериментальной и расчетной дифрактограмм, построенной в предположении, что симметрия новой фазы соответствует пространственной группе  $Pmmm$ .

Используя полученные экспериментальные данные, Чернозатонский с соавторами провели расчет возможной структурной модели новой полимерной фазы  $C_{60}$  методом молекулярной динамики [342]. Полученная теоретическая модель новой фазы показана на Рис. 9.11. Для сравнения на Рис. 9.11а представлена также структурная модель исходной орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$ . Согласно Рис. 9.11б новая фаза представляет собой упаковку димеров из цепных 1D-О полимеров  $C_{60}$ , связанных между собой одинарными С–С ковалентными связями. Несмотря на то, что параметры ячейки модельной структуры ( $a=9.10$ ,  $b=9.84$ ,  $c=13.74$  Å) сравнительно неплохо согласуются с экспериментальными данными, предложенная структурная модель не представлялась бесспорной. Вопросы вызывало, прежде всего, наличие одинарных межмолекулярных С–С связей в данной структурной модели. Дело в том, что образование одинарной С–С связи между соседними молекулами  $C_{60}$ , происходящее за счет разрыва двойных углеродных связей в этих молекулах, означает, что молекула  $C_{60}$  становится радикальной молекулой.



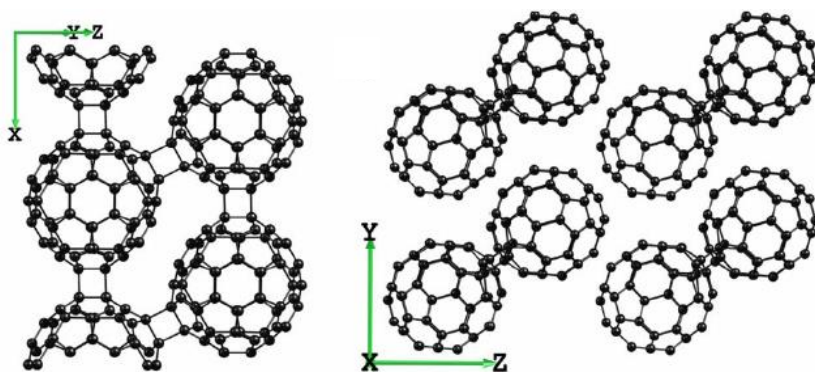
**Рис. 9.11.** Структурные модели исходной орторомбической фазы  $C_{60}$  (А) и новой полимерной фазы  $C_{60}$  (В). Структурная модель новой фазы получена в результате расчета методом молекулярной динамики.

Существование полимеров  $C_{60}$  с одинарными углеродными связями между молекулами в принципе известно. Однако ранее их образование отмечалось только в соединениях фуллерита  $C_{60}$ , интеркалированных щелочными металлами, таких как  $KC_{60}$ ,  $RbC_{60}$  [250]



или  $\text{Li}_4\text{C}_{60}$  [354], в которых полимерная структура, содержащая радикальные молекулы, стабилизировалась наличием в ней катионов щелочных металлов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ). Образование устойчивых полимеризованных состояний  $\text{C}_{60}$  с одинарными углеродными межмолекулярными связями в системе, не содержащей щелочных металлов, ранее не наблюдалось и представлялось маловероятным.

С целью уточнения структурной модели новой полимерной фазы  $\text{C}_{60}$  Чернозатовским с соавторами был проведен ее повторный расчет методом теории функционала плотности [355]. В результате была получена структурная модель новой фазы, представленная на Рис. 9.12.



**Рис. 9.12.** Структурная модель новой полимерной фазы  $\text{C}_{60}$ , рассчитанная методом теории функционала плотности [355].

Согласно Рис. 9.12, уточненная структурная модель новой полимерной фазы  $\text{C}_{60}$  также представляет собой упаковку из димеров цепных полимеров  $\text{C}_{60}$ , однако связь между цепными полимерами в этих димерах осуществляется не одинарными, а парными  $\text{C}-\text{C}$  связями, образующимися в результате реакций (2+2) циклоприсоединения. При этом в структуре возникает 2 типа четырех-членных углеродных циклов, выступающих в качестве связующих межмолекулярных звеньев в исходном линейном полимере  $\text{C}_{60}$  и звеньев, связывающих эти полимеры между собой. Длина углеродных связей в циклах ориентированных вдоль полимерной цепи  $\text{C}_{60}$  и между цепями оказывается различной и составляет 1.57 и 1.60 Å, соответственно.

Энергетический расчет показал, что новой фазе соответствует локальный минимум потенциальной энергии, в результате чего она не обращается в исходную О фазу  $C_{60}$  при снятии давления. Вместе с тем новая фаза имеет более высокую общую энергию, чем О фаза  $C_{60}$ . При атмосферном давлении  $\Delta E$  составляет 0.58 эВ на элементарную ячейку. Однако при высоких давлениях новая фаза становится термодинамически более стабильной, чем О фаза  $C_{60}$ .

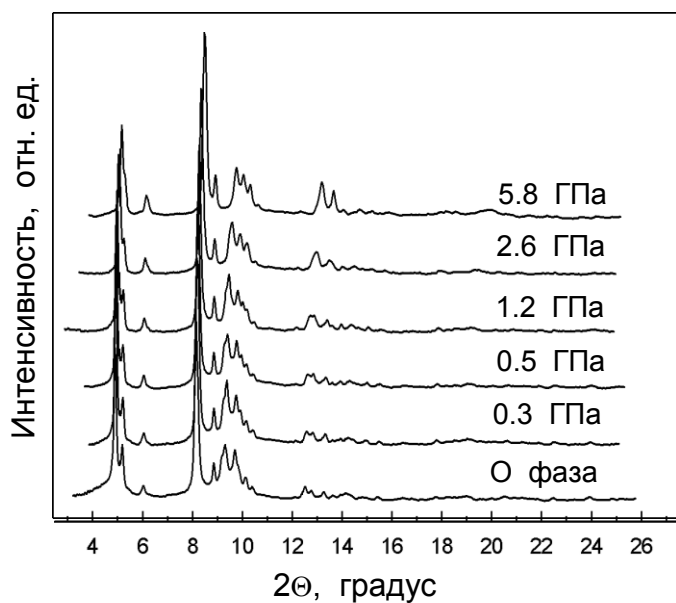
### **9.2.3. Изучение превращений орторомбической полимерной фазы $C_{60}$ под давлением с использованием рентгеновского синхротронного излучения**

Мелкокристаллический порошок исходной О фазы  $C_{60}$  помещался в отверстие в гаскете вместе с силиконовым маслом, применявшимся в качестве среды передающей давление. В камеру также помещалось несколько монокристаллов рубина, использовавшихся для калибровки камеры по давлению. Съемка рентгеновских дифрактограмм исследуемого образца при высоких давлениях осуществлялась на ВМ01А линии европейского источника синхротронного излучения (ESRF) в г. Гренобле (Франция). Длина волны рентгеновского излучения составляла 0.700 Å. Времена экспозиции ~ 10 минут.

Рентгеновские дифрактограммы исходной О фазы  $C_{60}$  при нормальных условиях и различных давлениях до 5.8 ГПа представлены на Рис. 9.13.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что в отличие от данных полученных на лабораторной рентгеновской установке при длительных (50–150 часов) временах экспозиции рентгеновской съемки для каждого фиксируемого давления, в данном случае в системе не наблюдается никаких фазовых превращений О фазы  $C_{60}$ , вплоть до 5.8 ГПа.

Приведенные данные отражают процесс изотермического сжатия О фазы  $C_{60}$ , в ходе которого объем исходной орторомбической элементарной ячейки изменяется от 1310 Å<sup>3</sup> при 1 атм до 1152 Å<sup>3</sup> при 5.8 ГПа. Полученные зависимости параметров элементарной ячейки орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  от давления представлены в Таблице 9.3.



**Рис. 9.13.** Рентгеновские дифрактограммы исходной орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  при нормальных условиях и различных давлениях, полученные с использованием синхротронного рентгеновского излучения.

**Таблица 9.3.** Параметры элементарной ячейки орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  при комнатной температуре и различных давлениях.

р (ГПа)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
0.0	9.83088	14.67227	9.08508	1310
0.3	9.72999	14.57339	9.08049	1288
0.5	9.70445	14.50317	9.08282	1278
1.2	9.6552	14.3750	9.0703	1259
2.6	9.5529	14.1573	9.0875	1229
5.8	9.3032	13.7978	9.97778	1152

На Рис. 9.14 зависимость объема О фазы  $C_{60}$  от давления показана в графической форме. Согласно Рис. 9.14 полученная экспериментальная зависимость объема О фазы от давления неплохо описывается уравнением состояния Берча-Мурнагана [356]:

$$p = 1.5 B_0 \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \left[ 1 + 0.75 (B_0' - 4) \left( \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right) \right],$$

где  $V_0$ ,  $B_0$  и  $B_0'$  означают соответственно объем, модуль объемного сжатия и его первую производную по давлению при нормальных условиях. При этом значения модуля сжатия и его первой производной составили  $B_0=22$  ГПа и  $B_0'=13$ .

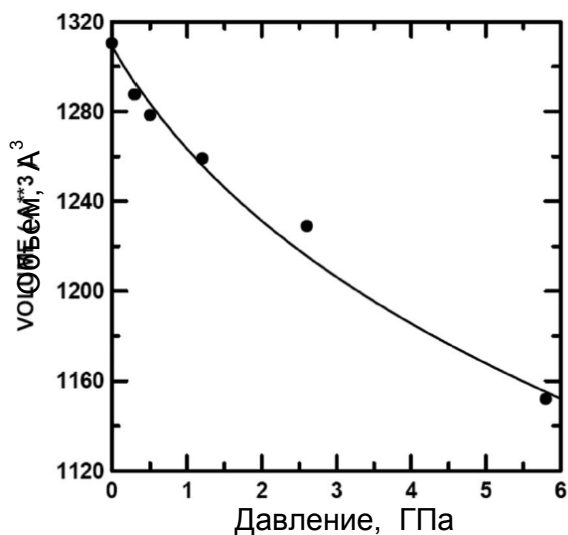


Рис. 9.14. Экспериментальная (черные кружки) зависимость объема элементарной ячейки орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  от давления при комнатной температуре и вид этой зависимости согласно уравнения состояния Берча-Мурнагана (сплошная линия) [356].

### 9.3. Превращения тетрагональной полимерной фазы $C_{60}$ при высоких давлениях. Уравнение состояния тетрагональной ( $P4_2/mmc$ ) полимерной фазы $C_{60}$

Индукцируемые давлением превращения тетрагональной полимерной фазы  $C_{60}$  исследовались в работе на примере  $P4_2/mmc$  модификации Т фазы. Мелкие монокристаллические образцы  $P4_2/mmc$  модификации Т фазы синтезировались в результате специальной процедуры р, Т обработки исходных монокристаллов фуллерита  $C_{60}$ , описанной ранее. Кристаллы Т фазы в смеси с силиконовым маслом помещались в отверстие в стальной гаскете ( $\varnothing$  150 мкм) АКВД вместе с кусочками рубина, применявшимися для калибровки давления, посредством измерения величины сдвига линии люминесценции рубина под давлением, посредством измерения величины сдвига линии люминесценции рубина под давлением [357]. Рентгеновские дифрактограммы образца при комнатной температуре и различных давлениях снимались с помощью лабораторной рентгеновской установки на  $MoK_{\alpha}$  излучении с использованием Image Plate детектора. Времена экспозиции рентгеновской съемки составляли от 24 до 48 часов. Параметры элементарной ячейки Т фазы при высоких давлениях рассчитывались с использованием 8 основных рефлексов (101), (110), (112), (200), (103), (211), (213) и (222) на базе программы U-FIT [358]. Полученные зави-

симости  $a$  и  $c$  параметров тетрагональной ( $P4_2/mmc$ ) ячейки от давления приведены на Рис. 9.15.

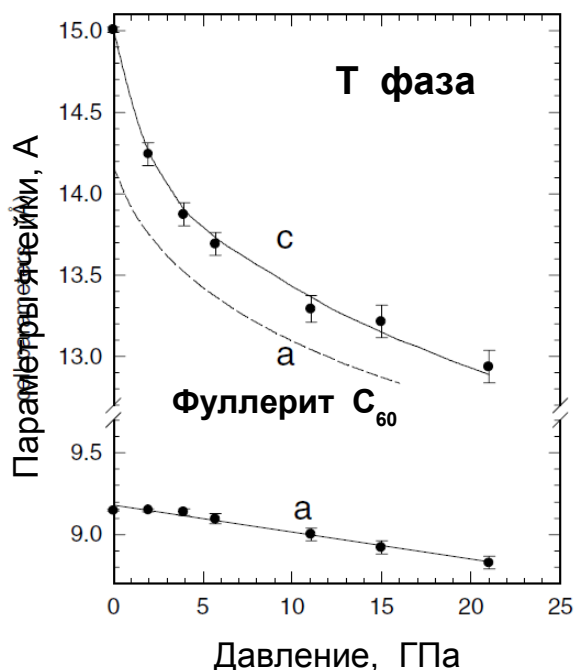
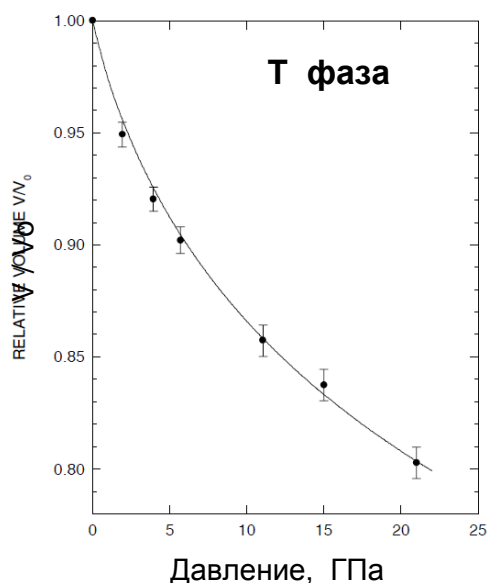


Рис. 9. 15. Зависимость параметров элементарной ячейки тетрагональной ( $P4_2/mmc$ ) полимерной фазы  $C_{60}$  от давления при комнатной температуре. Пунктирной линией показана зависимость от давления параметра  $a$  кубической ячейки фуллерита  $C_{60}$  [359].

Для сравнения на Рис. 9.15 показана также зависимость от давления параметра  $a$  кубической мономерной фазы фуллерита  $C_{60}$ , полученная на той же экспериментальной установке. Представленные результаты показывают, что сжимаемость Т фазы сильно анизотропна. Параметр  $a$  элементарной ячейки Т фазы линейно уменьшается с давлением. Полученное значение коэффициента линейной сжимаемости составляет  $1.87 \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$ . Изменение параметра  $c$  явно нелинейное, при этом величина коэффициента сжимаемости уменьшается от  $30 \times 10^{-3}$  до  $3.3 \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$  при переходе от атмосферного давления до 20 ГПа.

Зависимость относительного объема элементарной ячейки Т фазы от давления представлена на Рис. 9.16.



**Рис. 9.16.** Зависимость относительного объема элементарной ячейки тетрагональной ( $P4_2/mmc$ ) полимерной фазы  $C_{60}$  от давления при комнатной температуре.

Рис. 9.16 свидетельствует о том, что полученные экспериментальные данные плохо аппроксимируются уравнением состояния Берча-Мурнагана, показанного на рисунке сплошной линией. На базе этого уравнения проведена оценка значений модуля объемного сжатия и его первой производной по давлению для  $P4_2/mmc$  модификации тетрагональной фазы  $C_{60}$ , которые составили:  $B_0 = 34.8$  ГПа и  $B_0' = 10.6$ .

Обработка образца Т фазы в алмазной камере высокого давления проводилась до давления 41 ГПа. Следует заметить, что повышение давления выше 10 ГПа сопровождалось постепенным снижением интенсивности наблюдаемых дифракционных линий. При давлении 20 ГПа это снижение интенсивности составило 10–15 % от исходных значений при атмосферном давлении. При давлении 26 ГПа на дифрактометре отчетливо детектировались только 4 наиболее интенсивные линии исходной фазы. При давлениях 29–41 ГПа на дифрактограммах образцов отсутствуют какие-либо четко идентифицируемые линии, что свидетельствует о аморфизации образца Т фазы  $C_{60}$ .

С целью изучения возможности фотоиндуцируемой межслоевой полимеризации 2D полимеров  $C_{60}$  в Т фазе при высоких давлениях, в работе проводился нагрев образца при давлении 41 ГПа посредством его облучения лазерным пучком, с мощностью лазерного

(Nd:YAG) излучения  $\sim 30$  W. Обычно данная мощность излучения обеспечивала нагрев темного образца углеродного материала в АКВД до температур  $\sim 500^\circ\text{C}$ . Облучение поверхности образца в попытке индуцировать фазовое превращение проводилось с различными временами экспозиции вплоть до 10 минут. Однако в результате этих экспериментов никаких изменений рентгеновских дифрактограмм облучаемого образца зарегистрировано не было. Материал оставался полностью рентгеноаморфным.

На дифрактограмме образца извлеченного из камеры высокого давления проявляются несколько слабых дифракционных линий, которые могут быть отнесены к четырем наиболее интенсивным рефлексам исходной Т фазы. Но в целом образец остается аморфным.

Сравнительный анализ данных по сжимаемости мономерной и тетрагональной полимерной фазе  $C_{60}$  наглядно показывает, что различия в характере сжимаемости этих фаз однозначно определяются их структурным различием. В мономерной ГЦК фазе фуллерита молекулы  $C_{60}$  связаны относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами и расположены на расстоянии  $10.02 \text{ \AA}$  друг от друга. В тетрагональной фазе структурообразующим элементом является уже не отдельная молекула  $C_{60}$ , а полимерный слой  $C_{60}$ , в котором молекулы связаны сильными ковалентными связями. Расстояния между центрами  $C_{60}$  в слое составляет уже не  $10.02$ , а  $9.15 \text{ \AA}$ . Ван-дер-ваальсово взаимодействие в Т фазе сохраняется, как взаимодействие между полимерными слоями  $C_{60}$ . При этом кратчайшее расстояние между центрами кластеров  $C_{60}$ , принадлежащих к соседним слоям в Т фазе, становится равным  $9.90 \text{ \AA}$ . Особенности характера связи  $C_{60}$  в мономерной и полимерной фазах определяют относительную близость характеристик аксиальной сжимаемости вдоль направлений векторов  $a$  мономерной и вектора  $c$  полимерной фаз и резкое различие коэффициентов сжимаемости вдоль векторов  $a$  и  $c$  в Т фазе.

Линейная сжимаемость в полимерном слое  $C_{60}$  намного меньше сжимаемости вдоль направления  $c$ , перпендикулярного плоскости полимеризации  $C_{60}$ . Тем не менее

сжимаемость в плоскости полимерного тетрагонального слоя более чем в 2 раза превышает сжимаемость алмаза, коэффициент линейной сжимаемости которого в плоскости (111) оценивается в  $0.76 \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$ .

В Т фазе  $\text{C}_{60}$  уменьшение параметра  $c$  с давлением происходит значительно быстрее, чем уменьшение параметра  $a$ . Вследствие этого при давлении 20 ГПа внутрислоевые (8.9 Å) и межслоевые (9.0 Å) расстояния между центрами кластеров  $\text{C}_{60}$  становятся практически эквивалентными. При давлениях выше 20 ГПа внутримолекулярные расстояния между атомами углерода становятся сравнимыми с расстояниями между атомами, принадлежащими к соседним полимерным слоям  $\text{C}_{60}$ . В этих условиях в системе может происходить разрыв некоторых ковалентных углерод-углеродных связей внутри полимерного слоя и образование новых межслоевых углерод-углеродных связей. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в случае  $P4_2/mmc$  модификации тетрагональной фазы процессы межслоевой полимеризации не носят упорядоченного характера. Поэтому в системе не наблюдается образования 3D кристаллической полимерной фазы  $\text{C}_{60}$ , а происходит аморфизация исходной кристаллической структуры. Аморфизация является практически необратимой. Необратимость аморфизации исследованной модификации Т фазы при высоких давлениях подтверждается не только данными рентгеновского анализа, но и спектрами комбинационного рассеяния образцов, извлеченных из АКВД, в которых присутствует одна широкая полоса с положением максимума при  $\sim 1520 \text{ см}^{-1}$ . Данный вид КР спектра является типичным для неупорядоченных 3D полимеров  $\text{C}_{60}$ .

Полученные результаты выявляют существенное различие индуцируемых давлением превращений истинно тетрагональной ( $P4_2/mmc$ ) и псевдотетрагональной ( $Immm$ ) модификаций Т полимерной фазы  $\text{C}_{60}$ , связанное с различием характера ориентационного упорядочения тетрагональных полимерных слоев  $\text{C}_{60}$  в этих двух типах Т фазы.

Согласно результатам *in situ* изучения КР спектров состояний высокого давления образцов Т фазы  $\text{C}_{60}$  с  $Immm$  типом симметрии [360, 361], сжатие Т фазы  $\text{C}_{60}$  с  $Immm$  ти-



пом симметрии приводит к ее необратимому фазовому превращению в новую 3D полимерную фазу  $C_{60}$  при давлении  $\sim 20$  ГПа. И хотя структура новой полимерной фазы  $C_{60}$  в работах [360, 361] не установлена, присутствие значительного числа четко выраженных линий в КР спектре новой фазы косвенно свидетельствует о достаточно высокой степени структурного упорядочения образующейся 3D полимерной фазы  $C_{60}$ . Предположительно, структура новой фазы может быть подобна структуре кристаллической 3D полимерной фазы  $C_{60}$ , полученной группой Яманаки [192] в результате межслоевой полимеризации  $Immm$  модификации Т фазы при 15 ГПа и 600°C.

Данный факт позволяет заключить, что взаимное расположение атомов углерода в соседних полимерных слоях сжатых состояний  $Immm$  модификации Т фазы оказывается благоприятным, а в случае  $P4_2/mmc$  модификации неблагоприятным для упорядоченной межслоевой полимеризации тетрагональных полимерных слоев  $C_{60}$ . Данное заключение является весьма ценным с практической точки зрения, поскольку позволяет осуществить правильный выбор материала-прекурсора для синтеза того или иного типа 3D полимерной фазы  $C_{60}$  при высоких давлениях.

### ***Заключение***

- На основе *in situ* рентгеновских исследований выполнено прямое экспериментальное определение зависимости параметров кристаллической упаковки димеризованного состояния  $C_{60}$  от давления при комнатной температуре в диапазоне до 8.8 ГПа. В работе впервые обнаружено предсказанное ранее теоретически индуцируемое давлением фазовое превращение исходной ГЦК фазы димеризованного состояния в тригональную фазу с  $P3_1$  типом симметрии.
- В ходе изучения поведения орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  при высоких давлениях методом КР спектроскопии обнаружено явление фотоиндуцируемой межцепной полимеризации линейных полимеров  $C_{60}$  под давлением. Учитывая то, что фотополи-

меризация 1D полимеров  $C_{60}$  стимулируется приложением очень малых давлений, исследована зависимость процессов фотополимеризации от мощности лазерного облучения. В результате установлено, что межцепная полимеризация 1D полимеров  $C_{60}$  в орторомбической фазе может происходить и при нормальных условиях при плотностях лазерного ( $\lambda=514.5$  нм) облучения выше  $3200 \text{ Вт/см}^2$ .

- *In situ* рентгеновские исследования превращений орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  в интервале давлений до 22 ГПа показали, что при длительных временах экспозиции (50-150 часов) процессы межцепной полимеризации 1D полимеров в О фазе  $C_{60}$  при давлениях выше  $\sim 0.2$  ГПа развиваются в системе и без дополнительного воздействия светового облучения.

- На основе полученных экспериментальных данных предложены структурные модели новой полимерной фазы  $C_{60}$ , образующейся в результате межцепной полимеризации 1D полимеров  $C_{60}$ , согласно которым новая фаза, представляющая собой упаковку димеров из 1D полимеров  $C_{60}$ , имеет орторомбическую ячейку, но с более низким ( $Pmmm$ ) типом симметрии.

- В результате изучения зависимости параметров кристаллической решетки от давления с использованием синхротронного рентгеновского излучения впервые проведено прямое экспериментальное определение уравнения состояния орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  при комнатной температуре в области давлений до 6.0 ГПа. Полученная экспериментальная зависимость объема фазы от давления хорошо описывается уравнением Берча-Мурнагана, при этом значения модуля объемного сжатия и его первой производной по давлению для О фазы  $C_{60}$  составили соответственно  $V_0=22$  ГПа и  $V_0'=13$ .

- На базе *in situ* рентгеновских исследований впервые определены зависимости параметров элементарной ячейки тетрагональной ( $P4_2/mmc$ ) полимерной фазы  $C_{60}$  от давления при комнатной температуре в диапазоне до 20 ГПа. Полученные экспериментальные данные хорошо аппроксимируются уравнением состояния Берча-Мурнагана, с помощью

которого проведена оценка значений модуля объемного сжатия и его первой производной по давлению для  $P4_2/mmc$  модификации тетрагональной фазы  $C_{60}$ , составившие  $V_0=34.8$  ГПа и  $V_0'=10.6$ .

- Результаты исследований выявляют существенное различие индуцируемых давлением превращений подлинно тетрагональной ( $P4_2/mmc$ ) и псевдотетрагональной ( $Immm$ ) модификаций Т полимерной фазы  $C_{60}$ , связанное с различием характера ориентационного упорядочения «тетрагональных» 2D-Т полимерных слоев в этих двух типах Т фазы. Отсутствие благоприятных ориентаций двойных C=C связей в соседних 2D-Т полимерных слоях  $C_{60}$  в  $P4_2/mmc$  модификации Т фазы приводит к тому, что процессы межслоевой полимеризации в этой модификации при давлениях 29–41 ГПа носят случайный неупорядоченный характер и сопровождаются образованием аморфного полимерного состояния  $C_{60}$ , тогда как упорядоченная межслоевая полимеризация 2D-Т полимерных слоев  $C_{60}$  в  $Immm$  модификации Т фазы под давлением приводит к образованию упорядоченной 3D полимерной фазы  $C_{60}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены систематические исследования твердофазных превращений фуллерита  $C_{60}$  в условиях высоких статических давлений и температур, а также в условиях комбинированного воздействия на систему давления и сдвиговых деформаций, давления и лазерного облучения, которые показали, что превращения фуллерита при высоких давлениях являются эффективным инструментом создания различных (1D, 2D, 3D) типов полимеризованных состояний  $C_{60}$ , представляющих новый класс углеродных соединений, относящихся к разряду смешанных промежуточных форм углерода. Итогом работы стало развитие методов синтеза однофазных образцов различных кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , позволившее впервые осуществить определение подлинно индивидуальных свойств этих полимерных фаз  $C_{60}$ . К числу важнейших относятся следующие результаты.

1. Построение  $p$ - $T$  диаграммы превращений  $C_{60}$  в условиях квазигидростатического сжатия в области давлений до 15 ГПа и температур до 2200 К. Классификация углеродных состояний высокого давления и определение областей существования мономерных молекулярных, кристаллических O, T, R и разупорядоченных (ГЦК высокого давления) полимерных фаз  $C_{60}$  и атомных состояний системы.

Выяснение природы качественных различий продуктов индуцируемой высокими давлениями и температурами твердофазой полимеризацией  $C_{60}$  при давлениях ниже и выше 9 ГПа, связанное с переходом системы из состояний золь-фракции, в которых все мономерные молекулы связаны в макромолекулы (кластеры химической связи) конечного размера, в состояния гель-фракции, суть бесконечных сеток химических связей на основе трехмернополимеризованных молекул  $C_{60}$ , образующих отдельный класс сверхтвердых углеродных материалов.

Изучение термической стабильности димеризованного состояния, O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$ , представляющих различные варианты золь-фракций  $C_{60}$ , и трехмернопо-

лимеризованных состояния  $C_{60}$ , выявившее повышенную термическую устойчивость геле-фракций  $C_{60}$  по сравнению с различными образцами золь-фракций.

2. Обнаружение индуцируемой давлением твердофазной димеризации молекул фуллерена в условиях ГЦК и ПК фаз фуллерита  $C_{60}$ . Изучение кинетики индуцируемой давлением димеризации фуллерена  $C_{60}$  при 1.5 ГПа методом ИК спектроскопии, позволившее впервые осуществить прямое экспериментальное определение константы скорости реакции димеризации  $C_{60}$  при различных температурах, значений энергии активации и предэкспоненциального множителя и выявившее особенности реакций твердофазной димеризации молекул  $C_{60}$  в ПК и ГЦК фазах фуллерита. Построение структурных моделей реально наблюдаемых димеризованных состояний высокого давления  $C_{60}$  на основе координационно- и ориентационно-разупорядоченных упаковок димерных молекул  $(C_{60})_2$  с примесью различных количеств мономерных и тримерных молекул  $C_{60}$ .

3. Изучение кинетики превращений мономерной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  при различных давлениях, температурах и временах изотермической выдержки от 1 до 100000 секунд и определение на этой основе оптимальных условий синтеза практически однофазных образцов O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$ . Выявление особой роли для получения однофазных образцов кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , наряду с p, T параметрами синтеза, выбора p, T маршрута достижения этих параметров или, другими словами, выбора фазы предшественника, непосредственное превращение которой ведет к образованию синтезируемой полимерной фазы. Развитие метода получения монокристаллических образцов O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$ , связанного с полимеризацией монокристаллов фуллерита  $C_{60}$  в условиях выраженного одноосного сжатия, обеспечивающего преимущественный рост одного из ряда возможных структурных вариантов (доменов). Получение на этой основе наиболее качественных образцов кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , позволивших осуществить определение подлинно индивидуальных свойств различных полимерных фаз  $C_{60}$ .

4. В работе впервые отмечена особая роль явления ориентационной политипии в формировании кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$  на основе упаковок линейных и различных типов двумерных полимеров  $C_{60}$ . При этом впервые выполнено прямое экспериментальное определение угла поворота полимерных цепей  $C_{60}$  относительно друг друга в орторомбической полимерной фазе  $C_{60}$ , подтвердившее то, что кристаллическая упаковка линейных полимеров  $C_{60}$  действительно относится к  $Pmnn$ , а не предлагавшемуся ранее  $Immm$  типу симметрии. Экспериментально показано, что реальные образцы тетрагональной полимерной фазы, как правило, представляют собой смеси двух типов кристаллических упаковок «тетрагональных» полимерных слоев  $C_{60}$  с  $P4_2/mmc$  и  $Immm$  типом симметрии, относительное содержание которых в образцах определяется р,Т маршрутом обработки исходного фуллерита  $C_{60}$ . Установлено, что в случае ромбоэдрической полимерной фазы  $C_{60}$  наиболее стабильным вариантом кристаллической упаковки «гексагональных» полимерных слоев  $C_{60}$  является упаковка с  $R\bar{3}m(60^\circ)$ , а не с предполагавшимся ранее  $R\bar{3}m$  типом симметрии.

5. Экспериментальное определение индивидуальных колебательных спектров линейных, «тетрагональных» и «ромбоэдрических» полимеров  $C_{60}$  и предложение одного из первых вариантов интерпретации ИК и КР спектров О, Т, R полимеров и димера  $C_{60}$ , связанного с отнесением наблюдаемых линий спектров к порождающим их модам фуллерена  $C_{60}$ . Выделение характеристических (аналитических) линии димерных молекул, О, Т и R полимеров  $C_{60}$  в КР и ИК спектрах и развитие на этой базе спектроскопических методик качественного и количественного молекулярного фракционного анализа продуктов одномерной и двумерной полимеризации фуллерена  $C_{60}$ , позволивших выявить ошибочность отнесения многих полимеризованных состояний высокого давления  $C_{60}$ , представленных в литературе, к разряду «чистых» О, Т и R полимерных фаз  $C_{60}$ .

6. Определение температурных зависимостей теплоемкости ( $C_p^\circ$ ) димерной, О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  и значений энтальпии деполимеризации этих фаз при атмосферном

давлении. На основании полученных экспериментальных данных и известных термодинамических характеристик ГЦК и ПК фаз фуллерита  $C_{60}$  проведен расчет термодинамических функций (теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) димерной и O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$  в интервале температур 0–1000 К при  $p = 0.1013$  МПа, которые позволили определить реальные соотношения относительной стабильности различных полимерных фаз  $C_{60}$  при атмосферном давлении и устранить противоречия существовавших ранее представлений в этой области. На базе полученных зависимостей термодинамических функций полимерных фаз  $C_{60}$  от температуры при атмосферном давлении и известных термодинамических уравнений в работе впервые рассчитаны энергии Гиббса мономерных и O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$  в области давлений до 2 ГПа и температур до 1000 К и построена равновесная p–T фазовая диаграмма  $C_{60}$ .

7. Сравнительное изучение химических свойств мономерной и O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$  на примере реакции их фторирования газовыми фторсодержащими смесями. В результате изучения продуктов фторирования указанных фаз, полученных при 50, 100, 150, 200 и 250°C, методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии, количественного элементного и весового анализов установлено, что реакционная способность кластера  $C_{60}$  существенно возрастает при переходе от индивидуальной молекулы к 1D(O) и далее к 2D(T) и 2D(R) полимеризованным состояниям, что объясняется возникновением энергетически не эквивалентных атомных позиций в полимеризованных состояниях  $C_{60}$  и различной степенью напряженности кластера  $C_{60}$  в линейном 1D(O) и двумерных 2D(T) и 2D(R) полимерах. При максимальных степенях фторирования, достигавшихся в работе, стехиометрический состав фторполимеров характеризовался формулой  $(C_{60}F_x)_n$ , где  $x = 36–44$ . Полученные фторполимеры  $C_{60}$  представляют собой новый класс наноразмерных фторуглеродных материалов, открывающих возможности для создания других типов производных линейных и двумерных полимеров  $C_{60}$ . На базе данной работы предложена методика получения фторированных полимеров  $C_{60}$ , защищенная международным патентом.

8. Прямое экспериментальное определение зависимости параметров кристаллической упаковки димеризованного состояния  $C_{60}$  от давления при комнатной температуре в диапазоне до 8.8 ГПа. При этом при давлениях выше 0.22 ГПа было впервые обнаружено обратимое фазовое превращение исходной ГЦК фазы димеризованного состояния в тригональную фазу, предсказанное ранее теоретически.

9. Обнаружение явления фотоиндуцируемой полимеризации линейных полимеров  $C_{60}$  под давлением. Учитывая то, что фотополимеризация 1D полимеров  $C_{60}$  стимулируется приложением очень малых давлений, исследована зависимость процессов фотополимеризации от мощности лазерного облучения. В результате установлено, что межцепная полимеризация 1D полимеров  $C_{60}$  в орторомбической фазе может происходить и при нормальных условиях при плотностях лазерного ( $\lambda=514.5$  нм) облучения выше  $3200$  Вт/см<sup>2</sup>.

10. В результате *in situ* рентгеновских исследований превращений орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  при длительных (50–150 часов) временах экспозиции в интервале давлений до 22 ГПа впервые обнаружено необратимое фазовое превращение O фазы при давлениях выше  $\sim 0.2$  ГПа, протекающее в системе без дополнительного воздействия светового облучения. На основе полученных экспериментальных данных предложены структурные модели новой полимерной фазы  $C_{60}$ , образующейся в результате межцепной полимеризации 1D полимеров  $C_{60}$ , согласно которым новая фаза, представляющая собой упаковку димеров из 1D полимеров  $C_{60}$ , также имеет орторомбическую ячейку, но с более низким (*Pmmm*) типом симметрии.

11. На базе *in situ* рентгеновских исследований проведены первые прямые экспериментальные определения зависимостей параметров решеток орторомбической и тетрагональной (*P4<sub>2</sub>/mmc*) полимерных фаз  $C_{60}$  от давления. Полученные экспериментальные данные хорошо аппроксимируются уравнением состояния Берча-Мурнагана, с помощью которого проведена оценка значений модулей объемного сжатия и их первых производных по давлению при комнатной температуре, которые составили 22 ГПа и 13 для орто-



ромбической, 34.8 ГПа и 10.6 для тетрагональной ( $P4_2/mmc$ ) фаз, соответственно. Результаты исследований выявили существенное различие индуцируемых давлением превращений подлинно тетрагональной ( $P4_2/mmc$ ) и псевдотетрагональной ( $Immm$ ) модификаций Т полимерной фазы  $C_{60}$ , связанное с различием характера ориентационного упорядочения «тетрагональных» 2D-Т полимерных слоев в этих двух типах Т фазы. Отсутствие благоприятных ориентаций двойных  $C=C$  связей в соседних 2D-Т полимерных слоях  $C_{60}$  в  $P4_2/mmc$  модификации Т фазы приводит к тому, что процессы межслоевой полимеризации в этой модификации при давлениях 29–41 ГПа носят случайный неупорядоченный характер, сопровождающиеся образованием аморфного полимерного состояния  $C_{60}$ , тогда как упорядоченная межслоевая полимеризация 2D-Т полимерных слоев  $C_{60}$  в  $Immm$  модификации Т фазы под давлением приводит к образованию, согласно литературным данным, кристаллической 3D полимерной фазы  $C_{60}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C-60 - Buckminsterfullerene // *Nature*. – 1985. – Т. 318, № 6042. – С. 162-163.
2. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C-60 - a New Form of Carbon // *Nature*. – 1990. – Т. 347, № 6291. – С. 354-358.
3. Howard J. B., Mckinnon J. T., Makarovskiy Y., Lafleur A. L., Johnson M. E. Fullerenes C60 and C70 in Flames // *Nature*. – 1991. – Т. 352, № 6331. – С. 139-141.
4. Preparation of fullerenes and fullerene based materials. *Solid State Physics*. / Lieber C. M., Chen C. C.; Под ред. Ehrenreich H., Spaepen F. – New York: Academic Press, 1994.
5. Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon // *Nature*. – 1991. – Т. 354, № 6348. – С. 56-58.
6. Ugarte D. Curling and Closure of Graphitic Networks under Electron-Beam Irradiation // *Nature*. – 1992. – Т. 359, № 6397. – С. 707-709.
7. Gogotsi Y., Libera J. A., Kalashnikov N., Yoshimura M. Graphite polyhedral crystals // *Science*. – 2000. – Т. 290, № 5490. – С. 317-320.
8. Ge M. H., Sattler K. Observation of Fullerene Cones // *Chemical Physics Letters*. – 1994. – Т. 220, № 3-5. – С. 192-196.
9. Osawa E. C60 // *Kagaku*. – 1970. – Т. 25. – С. 854-863.
10. Бочвар Д. А., Гальперн Е. Г. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдрани и карбо-s-икосаэдре. // *Доклады Академии наук СССР*. – 1973. – Т. 209, № 3. – С. 610-612.
11. Science of fullerenes and carbon nanotubes. / Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. – New York: Academic Press, 1995.
12. Фуллерены. / Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. – Москва: Экзамен, 2004.
13. Magic Universe. The Oxford guide to modern science. / Calder N. – Oxford: University Press, 2003.
14. Nathan R. Japan backs carbon project in shift to applied research // *Nature*. – 1998. – Т. 391, № 6670. – С. 827-827.
15. Мир материалов и технологий. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / Харрис П. – Москва: Техносфера, 2003.
16. Joachim C., Gimzewsky J. K., Tang H. Physical principles of the single-C<sub>60</sub> transistor effect // *Physical Review B*. – 1998. – Т. 58, № 24. – С. 16407-16417.
17. Al-Mohamad A., Allaf A. W. Fullerene-60 thin films for electronic applications // *Synthetic Metals*. – 1999. – Т. 104, № 1. – С. 39-44.
18. Wei B. Q., Vajtai R., Jung Y., Ward J., Zhang R., Ramanath G., Ajayan P. M. Organized assembly of carbon nanotubes - Cunning refinements help to customize the architecture of nanotube structures. // *Nature*. – 2002. – Т. 416, № 6880. – С. 495-496.
19. Shiratori Y., Hiraoka H., Takeuchi Y., Itoh S., Yamamoto M. One-step formation of aligned carbon nanotube field emitters at 400 degrees C // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Т. 82, № 15. – С. 2485-2487.
20. Suzuki S., Maeda F., Watanabe Y., Ogino T. Electronic structure of single-walled carbon nanotubes encapsulating potassium // *Physical Review B*. – 2003. – Т. 67, № 11. – С. 115418.
21. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. – 2004. – Т. 306, № 5296. – С. 666-669.
22. Terrones M., Botello-Mendez A. R., Campos-Delgado J., Lopez-Urias F., Vega-Cantu Y. I., Rodriguez-Macias F. J., Elias A. L., Munoz-Sandoval E., Cano-Marquez A. G., Charlier J. C., Terrones H. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications // *Nano Today*. – 2010. – Т. 5, № 4. – С. 351-372.
23. Duclos S. J., Brister K., Haddon R. C., Kortan A. R., Thiel F. A. Effects of Pressure and Stress on C60 Fullerite to 20 GPa // *Nature*. – 1991. – Т. 351, № 6325. – С. 380-382.

24. Samara G. A., Schirber J. E., Morosin B., Hansen L. V., Loy D., Sylwester A. P. Pressure dependence of the orientational ordering in solid C<sub>60</sub>. // *Physical Review Letters*. – 1991. – Т. 67, № 22. – С. 3136-3139.
25. Yoo C. S., Nellis W. J. Phase-Transformations in Carbon Fullerenes at High Shock Pressures // *Science*. – 1991. – Т. 254, № 5037. – С. 1489-1491.
26. Kriza G., Ameline J. C., Jerome D., Dworkin A., Szwarc H., Fabre C., Schutz D., Rassat A., Bernier P., Zahab A. Pressure dependence of the structural phase transition in C<sub>60</sub>. // *Journal de Physique I France*. – 1991. – Т. 1. – С. 1361-1364.
27. Yoo C. S., Nellis W. J. Phase-Transition from C-60 Molecules to Strongly Interacting C-60 Agglomerates at Hydrostatic High-Pressures // *Chemical Physics Letters*. – 1992. – Т. 198, № 3-4. – С. 379-382.
28. Moshary F., Chen N. H., Silvera I. F., Brown C. A., Dorn H. C., Devries M. S., Bethune D. S. Gap Reduction and the Collapse of Solid C-60 to a New Phase of Carbon under Pressure // *Physical Review Letters*. – 1992. – Т. 69, № 3. – С. 466-469.
29. Yamawaki H., Yoshida M., Kakudate Y., S. U., Yokoi H., Fujiwara S., Aoki K., Ruoff R., Malhotra R., Lorents D. Infrared study of vibrational property and polymerization of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> under pressure. // *Journal of Physical Chemistry* – 1993. – Т. 97, – С. 11161-11163.
30. Bashkin I. O., Rashchupkin V. I., Gurov A. F., Moravsky A. P., Rybchenko O. G., Kobelev N. P., Soifer Y. M., Ponyatovskii E. G. A New Phase-Transition in the T-P Diagram of C-60 Fullerite // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – Т. 6, № 36. – С. 7491-7498.
31. Iwasa Y., Arima T., Fleming R. M., Siegrist T., Zhou O., Haddon R. C., Rothberg L. J., Lyons K. B., Carter H. L., Hebard A. F., Tycko R., Dabbagh G., Krajewski J. J., Thomas G. A., Yagi T. New Phases of C-60 Synthesized at High-Pressure // *Science*. – 1994. – Т. 264, № 5165. – С. 1570-1572.
32. Nunez-Regueiro M., Marques L., Hodeau J. L., Bethoux O., Perroux M. Polymerized Fullerite Structures // *Physical Review Letters*. – 1995. – Т. 74, № 2. – С. 278-281.
33. Blank V., Popov M., Buga S., Davydov V., Denisov V. N., Ivlev A. N., Mavrin B. N., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H., Rassat A. Is C(60) Fullerite Harder Than Diamond // *Physics Letters A*. – 1994. – Т. 188, № 3. – С. 281-286.
34. Sundqvist B. Fullerenes under high pressures // *Advances in Physics*. – 1999. – Т. 48, № 1. – С. 1-134.
35. Gu Z., Khabashesku V. N., Margrave L. G., Davydov V. A., Kashevarova J. S., Rakhmanina A. V. Fluorination of polymeric C<sub>60</sub>. Patent USA 7, 122, 710 B2 // *Book Fluorination of polymeric C<sub>60</sub>. Patent USA 7, 122, 710 B2 / Editor*. – USA, 2006.
36. Heimann R. B., Evsyukov S. E., Koga J. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valenceorbital hybridization // *Carbon*. – 1997. – Т. 35, № 10-11. – С. 1654-1658.
37. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. / Беленков Е. А., Ивановская В. В., Ивановский А. Л. – Екатеринбург: Издательство УрО РАН, 2008.
38. Покропивный В. В., Ивановский А. Л. Новые формы углерода и нитрида бора. // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77, № 10. – С. 899-937.
39. Warren B. E. X-ray diffraction in random layer lattices // *Physical Review* – 1941. – Т. 59, № 9. – С. 693-698.
40. Franklin R. E. The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon // *Acta Crystallographica*. – 1950. – Т. 3. – С. 107-121.
41. Carbon. Electrochemical and physicochemical properties. / Kinoshita K. – New York, John Wiley & Sons, 1988.
42. Franklin R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons // *Proceedings of the Royal Society A*. – 1951. – Т. 209, № 3-4. – С. 196-218.
43. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Siguhara K. Graphite fibres and filaments. // *Springer Series in Materials Science*. – Berlin: Springer-Verlag, 1988.

44. Moore A. W. // Chemistry and Physics of Carbon / Walker P. L., Throver P. A. – New York: Marcel Dekker, 1981. – С. 233.
45. Yoshida A., Kabugari Y., Hishiyama Y. Microtexture and magnetoresistance of glass-like carbons // Carbon. – 1991. – Т. 29. – С. 1107-1111.
46. Oberlin A. High-resolution TEM studies of carbonization and graphitization // Chemistry and Physics of Carbon / Throver P. A. – New York: Marcel Dekker, 1989. – С. 1-143.
47. Robertson J. Amorphous carbon // Advances in Physics –1986. – Т. 35. – С. 317-374.
48. Schultz P. A., Leung K., Stechel E. B. Small rings and amorphous tetrahedral carbon // Physical Review B. – 1999. – Т. 59, № 2. – С. 733-741.
49. McKenzie D. R., Muller D., Pailthorpe B. A. Compressive-Stress-Induced Formation of Thin-Film Tetrahedral Amorphous-Carbon // Physical Review Letters. – 1991. – Т. 67, № 6. – С. 773-776.
50. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman spectrum of graphite. // Journal of Chemical Physics. – 1970. – Т. 53, № 3. – С. 1126-1130.
51. Solin S. A., Ramdas A. K. Raman spectrum of diamond // Physical Review B. – 1970. – Т. 1, № 4. – С. 1687-1698.
52. Ferrari A. C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon // Physical Review B. – 2001. – Т. 64, № 7. – С. 075414-1/13.
53. Beyssac O., Goffe B., Petit J. P., Froigneux E., Moreau M., Rouzaud J. N. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy // Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2003. – Т. 59, № 10. – С. 2267-2276.
54. Tan P. H., Dimovski S., Gogotsi Y. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones // Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences. – 2004. – Т. 362, № 1824. – С. 2289-2310.
55. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Communications. – 2007. – Т. 143, № 1-2. – С. 47-57.
56. Terrones H., Terrones M., Hsu W. K. Beyond C60: Graphite structures for the future // Chemical Society Reviews. – 1995. – Т. 24. – С. 341-350.
57. Terrones M., Terrones H. The carbon nanocosmos: novel materials for the twenty-first century // Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences. – 2003. – Т. 361. – С. 2789-2806.
58. Физические свойства алмаза. / – Киев: Наукова думка, 1987.
59. Касаточкин В. И., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Попов П. М., В. В. К. Кристаллические формы линейной модификации углерода. // Доклады Академии наук СССР. – 1967. – Т. 177, № 2. – С. 358-360.
60. Lagow R. J., Kampa J. J., Wei H. C., Battle S. L., Genge J. W., Laude D. A., Harper C. J., Bau R., Stevens R. C., Haw J. F., Munson E. Synthesis of Linear Acetylenic Carbon - the Sp Carbon Allotrope // Science. – 1995. – Т. 267, № 5196. – С. 362-367.
61. Wittaker A. G., Wolten G. M. Carbon: A Suggested New Hexagonal Crystal Form // Science. – 1972. – Т. 178. – С. 54-56.
62. Smith P. P. K., Buseck P. R. Carbyne Forms of Carbon - Do They Exist // Science. – 1982. – Т. 216, № 4549. – С. 984-986.
63. Smith P. P. K., Buseck P. R. Carbyne Forms of Carbon - Evidence for Their Existence - Response // Science. – 1985. – Т. 229, № 4712. – С. 486-487.
64. Структурная химия углерода и углей. / Касаточкин В. И.; Под ред. Касаточкин В. И. – Москва: Наука, 1969.
65. Rubin Y., Kahr M., Knobler C. B., Diederich F., Wilkins C. L. The Higher Oxides of Carbon C<sub>8n</sub>O<sub>2n</sub> (N = 3-5) - Synthesis, Characterization, and X-Ray Crystal-Structure - Formation of Cyclo[N]Carbon Ions C<sub>n</sub><sup>+</sup> (N = 18, 24), C<sub>n</sub><sup>-</sup> (N = 18, 24, 30), and Higher Carbon-Ions Including

- C60+ in Laser Desorption Fourier-Transform Mass-Spectrometric Experiments // Journal of the American Chemical Society. – 1991. – Т. 113, № 2. – С. 495-500.
66. Haddon R. C. The Fullerenes - Powerful Carbon-Based Electron-Acceptors // Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences. – 1993. – Т. 343, № 1667. – С. 53-62.
67. Stephan O., Ajayan P. M., Colliex C., Cyrot-Lackmann F., Sandre E. Curvature-induced bonding changes in carbon nanotubes investigated by electron energy-loss spectrometry // Physical Review B. – 1996. – Т. 53, № 20. – С. 13824-13829.
68. Структура и свойства углеродных наноструктур и их производных. Квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование. / Аврамов П. В., Овчинников С. Г. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2000.
69. Vanderbilt D., Tersoff J. Negative-Curvature Fullerene Analog of C60 // Physical Review Letters. – 1992. – Т. 68, № 4. – С. 511-513.
70. Terrones H., Terrones M. Quasiperiodic icosahedral graphite sheets and high-genus fullerenes with nonpositive Gaussian curvature. // Physical Review B. – 1997. – Т. 55, № 15. – С. 9969-9974.
71. Umemoto K., Wentzcovitch R. M., Saito S., Miyake T. Body-centered tetragonal C<sub>4</sub>: a viable sp<sup>3</sup> carbon allotrope // Physical Review Letters. – 2010. – Т. 104. – С. 125504/1-4.
72. Kroto H. W., Allaf A. W., Balm S. P. C60 - Buckminsterfullerene // Chemical Reviews. – 1991. – Т. 91, № 6. – С. 1213-1235.
73. Fagan P. J., Calabrese J. C., Malone B. The Chemical Nature of Buckminsterfullerene (C60) and the Characterization of a Platinum Derivative // Science. – 1991. – Т. 252, № 5009. – С. 1160-1161.
74. Hawkins J. M., Meyer A., Lewis T. A., Loren S., Hollander F. J. Crystal-Structure of Osmylated C60 - Confirmation of the Soccer Ball Framework // Science. – 1991. – Т. 252, № 5003. – С. 312-313.
75. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D. S., Brown C. A., Dorn H. C., Johnson R. D., Devries M. Bond Lengths in Free Molecules of Buckminsterfullerene, C60, from Gas-Phase Electron-Diffraction // Science. – 1991. – Т. 254, № 5030. – С. 410-412.
76. Taylor R., Hare J. P., Abdulsada A. K., Kroto H. W. Isolation, Separation and Characterization of the Fullerenes C-60 and C-70 - the 3rd Form of Carbon // Journal of the Chemical Society-Chemical Communications. – 1990. № 20. – С. 1423-1424.
77. Johnson R. D., Meijer G., Bethune D. S. C-60 Has Icosahedral Symmetry // Journal of the American Chemical Society. – 1990. – Т. 112, № 24. – С. 8983-8984.
78. Tycko R., Haddon R. C., Dabbagh G., Glarum S. H., Douglass D. C., Muijsce A. M. Solid-State Magnetic-Resonance Spectroscopy of Fullerenes // Journal of Physical Chemistry. – 1991. – Т. 95, № 2. – С. 518-520.
79. Johnson R. D., Bethune D. S., Yannoni C. S. Fullerene Structure and Dynamics - a Magnetic-Resonance Potpourri // Accounts of Chemical Research. – 1992. – Т. 25, № 3. – С. 169-175.
80. Copley J. R. D., David W. I. F., Neumann D. A. Structure and dynamics of buckyballs // Neutron News. – 1993. – Т. 4, № 4. – С. 20-28.
81. Yannoni C. S., Bernier P. P., Bethune D. S., Meijer G., Salem J. R. Nmr Determination of the Bond Lengths in C60 // Journal of the American Chemical Society. – 1991. – Т. 113, № 8. – С. 3190-3192.
82. David W. I. F., Ibberson R. M., Matthewman J. C., Prassides K., Dennis T. J. S., Hare J. P., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M. Crystal structure and bonding of ordered C<sub>60</sub>. // Nature. – 1991. – Т. 353. – С. 147-149.
83. Leclercq F., Damay P., Foukani M., Chieux P., Bellissentfunel M. C., Rassat A., Fabre C. Precise Determination of the Molecular-Geometry in Fullerene C-60 Powder - a Study of the Structure Factor by Neutron-Scattering in a Large Momentum-Transfer Range // Physical Review B. – 1993. – Т. 48, № 4. – С. 2748-2758.

84. Menon M., Richter E., Subbaswamy K. R. Structural and vibrational properties of fullerenes and nanotubes in a nonorthogonal tight-binding scheme // *Journal of Chemical Physics*. – 1996. – T. 104, № 15. – C. 5875-5882.
85. Porezag D., Frauenheim F., Kohler S., Seifert G., R. K. Construction of tight-binding-like potential on the base of density-functional theory: application to carbon. // *Physical Review B*. – 1995. – T. 51. – C. 12947-12957.
86. Wang C. Z., Chan C. T., Ho K. M. Structure and dynamics of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>. // *Physical Review B*. – 1992. – T. 46, № 15. – C. 9761-9767.
87. Adams G. B., Page J. B., Sankey O. F., Sinha K., Menendez J., Huffman D. R. 1st-Principles Quantum-Molecular-Dynamics Study of the Vibrations of Icosahedral C<sub>60</sub> // *Physical Review B*. – 1991. – T. 44, № 8. – C. 4052-4055.
88. Haser M., Almlöf J., Scuseria G. E. The Equilibrium Geometry of C<sub>60</sub> as Predicted by 2nd-Order (Mp2) Perturbation-Theory // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – T. 181, № 6. – C. 497-500.
89. Giannozzi P., Baroni S. Vibrational and Dielectric-Properties of C-60 from Density-Functional Perturbation-Theory // *Journal of Chemical Physics*. – 1994. – T. 100, № 11. – C. 8537-8539.
90. Dunlap B. I., Brenner D. W., Mintmire J. W., Mowrey R. C., White C. T. Local Density Functional Electronic-Structures of 3 Stable Icosahedral Fullerenes // *Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – T. 95, № 22. – C. 8737-8741.
91. Dixon D. A., Chase B. E., Fitzgerald G., Matsuzawa N. Prediction of the Fundamental Vibrational Frequencies for C-60 by Local-Density Functional Theory // *Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – T. 99, № 13. – C. 4486-4489.
92. Choi C. H., Kertesz M., Mihaly L. Vibrational assignment of all 46 fundamentals of C(60) and C(60)(6-): Scaled quantum mechanical results performed in redundant internal coordinates and compared to experiments // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – T. 104, № 1. – C. 102-112.
93. Troullier N., Martins J. L. Structural and Electronic-Properties of C-60 // *Physical Review B*. – 1992. – T. 46. – C. 1754-1765.
94. Jing X., Chelikowsky J. R. Nucleation of carbon clusters // *Physical Review B*. – 1992. – T. 46, № 23. – C. 15503-15508.
95. Kim S. G., Tomanek D. Melting the fullerenes: a molecular dynamics study // *Physical Review Letters*. – 1994. – T. 72, № 15. – C. 2418-2421.
96. *Chemistry of the Elements.* / Greenwood N. N., Earnshaw A. – Oxford: Pergamon, 1984.
97. Zhang Q. M., Yi J. Y., Bernholc J. Structure and Dynamics of Solid C<sub>60</sub> // *Physical Review Letters*. – 1991. – T. 66, № 20. – C. 2633-2636.
98. Meilunas R., Chang R. P. H., Liu S., Jensen M., Kappes M. M. Infrared and Raman spectra of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> films at room temperature. // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – T. 70, № 9. – C. 5128-5130.
99. Wang K. A., Rao A. M., Eklund P. C., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Observation of Higher-Order Infrared Modes in Solid C-60 Films // *Physical Review B*. – 1993. – T. 48, № 15. – C. 11375-11380.
100. Dong Z. H., Zhou P., Holden J. M., Eklund P. C., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Observation of Higher-Order Raman Modes in C-60 Films // *Physical Review B*. – 1993. – T. 48, № 4. – C. 2862-2865.
101. Bethune D. S., Meijer G., Tang W. C., Rosen H. J., Golden W. G., Seki H., Brown C. A., De Vries M. S. Vibrational Raman and Infrared-Spectra of Chromatographically Separated C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Fullerene Clusters // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – T. 179. – C. 181-186.
102. Matus M., Kuzmany H. Raman spectra of single-crystal C<sub>60</sub>. // *Applied Physics A*. – 1993. – T. 56. – C. 241-248.
103. Akselrod L., Byrne H. J., Donovan S., Roth S. A raman analysis of C<sub>60</sub> at low temperature: a study of molecular and crystal-field effects. // *Chemical Physics* – 1995. – T. 192. – C. 307-317.

104. Lynch K., Tanke C., Menzel F., Brockner W., Scharff P., Stumpp E. Ft-Raman Spectroscopic Studies of C-60 and C-70 Subsequent to Chromatographic-Separation Including Solvent Effects// *Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – Т. 99. – С. 7985-7992.
105. Cappelletti R. L., Copley J. R. D., Kamitakahara W. A., Li F., Lannin J. S., Ramage D. Neutron measurements of intramolecular vibrational modes in C<sub>60</sub>. // *Physical Review Letters*. – 1991. – Т. 66. – С. 3261-3264.
106. Prassidis K., Dennis T. J. S., Hare J. P., Tomkinson J., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M. Inelastic neutron-scattering spectrum of the fullerene C<sub>60</sub>. // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – Т. 187, № 5. – С. 455-458.
107. Coulombeau C., Jobic H., Bernier P., Fabre C., Schutz D., Rassat A. Neutron inelastic-scattering spectrum of footballene C<sub>60</sub>. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – Т. 96, № 1. – С. 22-26.
108. Heid R., Pintschovius L., Godard J. M. Eigenvectors of internal vibrations of C<sub>60</sub>: theory and experiment. // *Physical Review B*. – 1997. – Т. 56, № 10. – С. 5925-5936.
109. Gensterblum G., Pireaux J. J., Thiry P. A., Caudano R., Vigneron J. P., Lambin P., Lucas A. A., Kratschmer W. High-resolution electro-energy-loss spectroscopy of thin films of C<sub>60</sub> on Si(100). // *Physical Review Letters*. – 1991. – Т. 67, № 16. – С. 2171-2174.
110. Nissen M. K., Wilson S. M., Thewalt M. L. W. Highly structured singlet oxygen photoluminescence from crystalline C<sub>60</sub>. // *Physical Review Letters*. – 1992. – Т. 69, № 16. – С. 2423-2426.
111. Van Loosdrecht P. H. M., Van Bentum P. J. M., Verheijen M. A., Meijer G. Raman-scattering in single crystal C<sub>60</sub>. // *Chemical Physics Letters*. – 1992. – Т. 198, № 6. – С. 587-595.
112. Bowmar P., Hayes W., Kurmoo M., Pattenden P. A., Green M. A., Day P., Kikuchi K. Raman and infrared determination of vibrational fundamentals of single-crystal C<sub>60</sub> and derivatives and C<sub>70</sub>. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – Т. 6. – С. 3161-3170.
113. Love S. P., McBranch D., Salkola M. i., Coppa N. V., Robinson J. M., Swanson B. I., Bishop A. R. Near-infrared Raman spectroscopy of solid C<sub>60</sub>. raman activation of silent modes by <sup>13</sup>C and samples disorder. // *Chemical Physics Letters*. – 1994. – Т. 225. – С. 170-180.
114. Rosenberg A., Kendziora C. Effect of <sup>13</sup>C isotopic substitution on the Raman spectrum of C<sub>60</sub>. // *Physical Review B*. – 1995. – Т. 51, № 14. – С. 9321-9324.
115. Martin M. C., Du X. Q., Kwon J., Mihaly L. Observation and Assignment of Silent and Higher-Order Vibrations in the Infrared Transmission of C-60 Crystals // *Physical Review B*. – 1994. – Т. 50, № 1. – С. 173-183.
116. Choi C. H., Kertesz M., Mihaly L. Vibrational assignment of all 46 fundamentals of C<sub>60</sub> and C<sub>60</sub><sup>6-</sup>: scalet quantum mechanical results performed in redundant internal coordinates and compared to experiments. // *Journal of Physical Chemistry*. – 2000. – Т. 104. – С. 102-112.
117. Onida G., G. B. Vibrational spectrum of C<sub>60</sub>: a bond-charge model calculation. // *Europhysics Letters*. – 1992. – Т. 18, № 5. – С. 403-408.
118. Попов А. А. Колебательные спектры и молекулярное строение производных фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>.; Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2003.
119. G.B. Adams, J.B. Page, In *Topics in Applied Physics* / Eds. Gordona M., Guntherodt G. – Berlin: Springer-Verlag, 2000. – 46 с.
120. Schettino V., Pagliai M., Ciabini L., Cardini G. The vibrational spectrum of fullerene C<sub>60</sub>. // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – Т. 105, № 50. – С. 11192-11196.
121. Heiney P. A., Vaughan G. B. M., Fisher P. A., Coustel N., Cox D. E., Copley J. R. D., Neumann D. A., Kamitahara W. A., Creegan K. M., Cox D. M., McCauley J. P., Smith A. B. Discontinuous volume change at the orientational-ordering transition in solid C<sub>60</sub>. // *Physical Review B*. – 1992. – Т. 45, № 8. – С. 4544-4547.
122. Heiney P. A., Fisher P. A., McGhie A. R., Romanow W. J., Denenstein A. M., McCauley J. P., Smith A. B. Orientational ordering transition in solid C<sub>60</sub>. // *Physical Review Letters*. – 1991. – Т. 66, № 22. – С. 2911-2914.

123. David W. I. F., Ibberson R. M., Dennis T. J. S., Hare J. P., Prassides K. Structural phase transition in the fullerene C<sub>60</sub>. // *Europhysics Letters*. – 1992. – Т. 18, № 3. – С. 219-225.
124. Heiney P. A. Structure, dynamics and ordering transition of solid C<sub>60</sub>. // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1992. – Т. 53, № 11. – С. 1333-1352.
125. Yannoni C. S., Johnson R. D., Meijer G., Bethune D. S., Salem J. R. C-13 Nmr-Study of the C<sub>60</sub> Cluster in the Solid-State - Molecular-Motion and Carbon Chemical-Shift Anisotropy // *Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Т. 95. – С. 9-10.
126. Tycko R., Haddon R. C., Dabbagh G., Glarum S. H., Douglass D. C., Mujsce A. M. Solid-State Magnetic-Resonance Spectroscopy of Fullerenes // *Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Т. 95. – С. 518-520.
127. Kiefl R. F., Scheider J. W., McFarlane A., Chow K., Duty T. L., Kreitzman S. R., Estle T. L. Molecular-Dynamics of Mu<sup>+</sup>-C<sub>60</sub> Radical in Solid C<sub>60</sub> // *Physical Review Letters*. – 1992. – Т. 68. – С. 1347-1350.
128. Sprik M., Cheng A., Klein M. L. Modeling the Orientational Ordering Transition in Solid C<sub>60</sub> // *Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – Т. 96. – С. 2027-2029.
129. Sachidanandam R., Harris A. B. Orientational Ordering Transition in Solid C-60 - Comment // *Physical Review Letters*. – 1991. – Т. 67, № 11. – С. 1467-1467.
130. David W. I. F., Ibberson R. M., Dennis T. J. S., Hare J. P., Prassides K. Structural Phase-Transitions in the Fullerene C-60 // *Europhysics Letters*. – 1992. – Т. 18. – С. 735-736.
131. Launois P., Ravy S., Moret R. Interactions and molecular orientations in solid C-60 // *International Journal of Modern Physics B*. – 1999. – Т. 13, № 3. – С. 253-281.
132. Schranz W., Fuith A., Dolinar P., Warhanek H., Haluska M., Kuzmany H. Low-Frequency Elastic Properties of the Structural and Freezing Transitions in Single-Crystal C-60 // *Physical Review Letters*. – 1993. – Т. 71. – С. 1561-1564.
133. Alers G. B., Golding B., Kortan A. R., Haddon R. C., Thiel F. A. Existence of an Orientational Electric Dipolar Response in C-60 Single-Crystals // *Science*. – 1992. – Т. 257. – С. 511-514.
134. Moret R. Orientational ordering in the low-temperature phase of C<sub>60</sub> studied by single-crystal x-ray diffraction. // *Physical Review B*. – 1993. – Т. 48, № 23. – С. 17619-17621.
135. Meingast C., Gugenberger F. Orientational glass transition and structural relaxation in solid C<sub>60</sub>. // *Modern Physics Letters*. – 1993. – Т. 7, № 27. – С. 1703-1724.
136. Gugenberger F., Heid R., Meingast C., Adelman P., Braun M., Wuhl H., Haluska M., Kuzmany H. Glass-Transition in Single-Crystal C-60 Studied by High-Resolution Dilatometry // *Physical Review Letters*. – 1992. – Т. 69, № 26. – С. 3774-3777.
137. David W. I. F., Ibberson R. M., Matsuo T. High-Resolution Neutron Powder Diffraction - a Case-Study of the Structure of C-60 // *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*. – 1993. – Т. 442, № 1914. – С. 129-146.
138. Guo Y. J., Karasawa N., Goddard W. A. Prediction of Fullerene Packing in C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Crystals // *Nature*. – 1991. – Т. 351, № 6326. – С. 464-467.
139. Lu J. P., Li X. P., Martin R. M. Ground-State and Phase-Transitions in Solid C-60 // *Physical Review Letters*. – 1992. – Т. 68, № 10. – С. 1551-1554.
140. Cheng A., Klein M. L. Molecular-Dynamics Investigation of Orientational Freezing in Solid C-60 // *Physical Review B*. – 1992. – Т. 45, № 4. – С. 1889-1895.
141. Burgos E., Halac E., Bonadeo H. Intermolecular Forces and Phase-Transitions in Solid C(60) // *Physical Review B*. – 1994. – Т. 49, № 22. – С. 15544-15549.
142. Дзябченко А. В., Шильников В. И., Суслов И. А. Расчет оптимальной упаковки и сравнение моделей электростатического взаимодействия молекул в кристалле C<sub>60</sub>. // *Журнал структурной химии*. – 1997. – Т. 38, № 6. – С. 1115-1121.
143. Дзябченко А. В., Агафонов В. Н. Моделирование кристаллической упаковки и полимерных превращений фуллерена C<sub>60</sub> при высоком давлении // *Журнал физической химии*. – 1998. – Т. 72, № 11. – С. 2006-2010.



144. Дзябченко А. В., Бельский В. К., Зоркий П. М. Расчет оптимальной упаковки молекул в кристаллах в атом-атомном приближении. Алгоритм и программа для ЭВМ. // Кристаллография. – 1979. – Т. 24, № 2. – С. 221-226.
145. Дзябченко А. В. Поиск структурного сходства и распознавание симметрии при моделировании кристаллических упаковок фуллерена C<sub>60</sub>. // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 2. – С. 244-249.
146. Matsuo T., Suga H., David W. I. F., Ibberson R. M., Bernier P., Zahab A., Fabre C., Rassat A., Dworkin A. The heat capacity of solid C<sub>60</sub>. // Solid State Communications. – 1992. – Т. 83, № 9. – С. 711-715.
147. Beyermann W. P., Hundley M. F., Thompson J. D., Diederich F. N., Gruner G. Low-temperature specific heat of C<sub>60</sub>. // Physical Review Letters. – 1992. – Т. 68, № 13. – С. 2046-2049.
148. Olson J. R., Topp K. A., Pohl R. O. Specific heat and thermal conductivity of solid fullerenes. // Science. – 1993. – Т. 259. – С. 1145-1148.
149. Johari G. P. Entropy of buckminsterfullerene at 0 K. // Journal of Chemical Physics. – 1993. – Т. 100, № 3. – С. 2220-2222.
150. Beckhaus H. D., Veverkin S., Ruchardt C., Diederich F., Thilgen C., Ter Meer H. U., Mohn H., Muller W. C<sub>70</sub> ist stabiler als C<sub>60</sub>: experimentelle Bestimmung der Bildungswärme von C<sub>70</sub> // Angewandte Chemie. – 1994. – Т. 106. – С. 1033-1035.
151. Kolesov V. P., Pimenova S. M., Pavlovich V. K., Tamm N. B., Kurskaya A. A. Enthalpies of combustion and formation of fullerene C-60 // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1996. – Т. 28. – С. 1121-1125.
152. An X., He J., Bi Z. Standard molar enthalpies of combustion and formation of C-60 // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1996. – Т. 28. – С. 1115-1119.
153. Дикий В. В., Кабо Г. Я. Термодинамические свойства фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 2. – С. 107-117.
154. De Bruijn J., Dworkin A., Szwarc H., Godard J. M., Ceolin R., Fabre C., Rassat A. Thermodynamic properties of a single crystal of fullerene C<sub>60</sub>. // Europhysics Letters. – 1993. – Т. 24, № 7. – С. 551-556.
155. Лебедев Б. В., Жогова К. Б., Быкова Т. А., Каверин Б. С., Карнацевич В. Л., Лопатин М. А. Термодинамика фуллерена C<sub>60</sub> в области 0-340 К. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1996. № 9. – С. 2229-2233.
156. Лебедев Б. В. Термодинамические свойства фуллеренов и их производных. // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, № 5. – С. 775-793.
157. Korobov M. V., Sidorov L. N. Thermodynamic Properties of Fullerenes // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1994. – Т. 26. – С. 61-73.
158. Jin Y., Cheng J., Varma-Nair M., Liang G., Fu Y., Wunderlich B., Xiang X. D., Mostovoy R., Zettl A. K. Thermodynamic Characterization of C-60 by Differential Scanning Calorimetry // Journal of Physical Chemistry – 1992. – Т. 96. – С. 5151-5156.
159. Steele W. V., Chirico R. D., Smith N. K., Billups W. E., Elmore P. R., Wheeler A. E. Standard Enthalpy of Formation of Buckminsterfullerene // Journal of Physical Chemistry. – 1992. – Т. 96. – С. 4731-4733.
160. Sommer T., Kruse T., Roth P. Thermal stability of fullerenes: a shock tube study on the pyrolysis of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> // J. Phys. B. – 1996. – Т. 29. – С. 4955-4964.
161. Sundar C. S., Bharathi A., Hariharan Y., Janaki J., Sastry V. S., Radhakrishnan T. S. Thermal Decomposition of C-60 // Solid State Communications. – 1992. – Т. 84, № 8. – С. 823-826.
162. Leifer S. D., Goodwin D. G., Anderson M. S., Anderson J. R. Thermal-Decomposition of a Fullerene Mix // Physical Review B. – 1995. – Т. 51, № 15. – С. 9973-9978.
163. Poirier D. M., Owens D. W., Weaver J. H. Alkali-Metal-Fulleride Phase-Equilibria // Physical Review B. – 1995. – Т. 51. – С. 1830-1843.

164. Cheng A., Klein M. L., Caccamo C. Prediction of the Phase-Diagram of Rigid C-60 Molecules // *Physical Review Letters*. – 1993. – T. 71. – C. 1200-1203.
165. Abramo M. C., Caccamo C. Molecular-dynamics simulations of solid C-60 and C-70 through a spherical two-body potential // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1996. – T. 57. – C. 1751-1755.
166. Hagen M. H. J., Meijer E. J., Mooij G. C. A., Frenkel D., Lekkerkerker H. N. W. Does C-60 Have a Liquid-Phase // *Nature*. – 1993. – T. 365. – C. 425-426.
167. Wolk J. A., Horoyski P. J., Thewalt M. L. W. Pressured-Induced Structural Metastability in Crystalline C-60 // *Physical Review Letters*. – 1995. – T. 74, № 17. – C. 3483-3486.
168. Sundqvist B. Polymeric fullerene phases formed under pressure // *Fullerene-Based Materials: Structures and Properties*. – 2004. – T. 109. – C. 85-126.
169. Anderson O., Soldatov O., Sundqvist B. Thermal conductivity of C-60 at pressures up to 1 GPa and temperatures in the 50-300 K range // *Physical Review B*. – 1996. – T. 54, № 5. – C. 3093-3100.
170. Meletov K. P., Christofilos D., Kourouklis G. A., Ves S. Pressure-Induced Phase-Transitions in C-60 Single-Crystals // *Chemical Physics Letters*. – 1995. – T. 236, № 3. – C. 265-270.
171. Ruoff R. S., Ruoff A. L. Is C60 stiffer than diamond ? // *Nature*. – 1991. – T. 350. – C. 663-664.
172. Woo S. J., Lee S. H., Kim E., Lee K. H., Lee Y. H., Hwang S. Y., Jeon I. C. Bulk modulus of the C60 molecule via the tight binding method. // *Physics Letters A*. – 1992. – T. 162. – C. 501-505.
173. Jishi R. A., Mirie R. M., Dresselhaus M. S. Force-Constant Model for the Vibrational-Modes in C-60 // *Physical Review B*. – 1992. – T. 45. – C. 13685-13689.
174. Fisher P. A., Heiney P. A., McGhie A. R., Romanow W. J., Denenstien A. M., McCauley J. P., Smith A. B. Compressibility of solid C<sub>60</sub>. // *Science*. – 1991. – T. 252. – C. 1288-1290.
175. Hanfland M., Beister H., Syassen K. Graphite under Pressure - Equation of State and 1st-Order Raman Modes // *Physical Review B*. – 1989. – T. 39, № 17. – C. 12598-12603.
176. Pintschovius L., Blaschko O., Krexner G., Pyka N. Bulk modulus of C<sub>60</sub> studied by single-crystal neutron diffraction. // *Physical Review B*. – 1999. – T. 59, № 16. – C. 11020-11026.
177. Ludwig H. A., Fietz W. H., Hornung F. W., Grube K., Wagner B., Burkhart G. J. C<sub>60</sub> under pressure - bulk modulus and equation of state. // *Zeitschrift fur Physik B*. – 1994. – T. 96. – C. 179-183.
178. Vinet P., Ferrante J., Smith J. R., Rose J. H. A universal equation of state for solids. // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 1986. – T. 19. – C. L467-L473.
179. Nunez-Regueiro M., Monceau P., Hodeau J.-L. Crushing C<sub>60</sub> to diamond at room temperature. // *Nature*. – 1992. – T. 355. – C. 237-239.
180. Yoo C. S., Nellis W. J. Phase transition from C60 molecules to strongly interacting C60 agglomerates at hydrostatic high pressures. // *Chemical Physics Letters*. – 1992. – T. 198, № 3-4. – C. 379-382.
181. Rao A. M., Zhou P., Wang K. A., Hager G. T., Holden J. M., Wang Y., Lee W. T., Bi X. X., Eklund P. C., Cornett D. S., Duncan W. A., I.J. A. Photoinduced polymerization of solid C<sub>60</sub> films. // *Science*. – 1993. – T. 259, № 955-957.
182. Rao A. M., Eklund P. C., Venketasubramanian N., Tucker J., Duncan M. A., Bendele G. M., Stephens P. W., Hodeau J.-L., Marques L., Nunez-Regueiro M., Bashkin I. O., Ponyatovskii E. G., Moravsky A. P. Properties of C<sub>60</sub> polymerized under high pressure and temperature. // *Applied Physics A*. – 1997. – T. 64. – C. 231-239.
183. Rao A. M., Eklund P. C., Hodeau J.-L., Marques L., Nunez-Regueiro M. Infrared and Raman studies of pressure-polymerized C<sub>60</sub>. // *Physical Review B*. – 1997. – T. 55, № 7. – C. 4766-4773.
184. Xu C. H., Scuseria G. E. Theoretical Predictions for a 2-Dimensional Rhombohedral Phase of Solid C-60 // *Physical Review Letters*. – 1995. – T. 74. – C. 274-277.

185. Porezag D., Pederson M. R., Frauenheim T., Kohler T. Structure, stability and vibrational properties of polymerized  $C_{60}$ . // *Physical Review B*. – 1995. – Т. 52, № 20. – С. 14963-14970.
186. Adams G. B., Page J. B., Sankey O. F., O'Keeffe M. Polymerized  $C_{60}$  studied by first-principles molecular dynamics. // *Physical Review B*. – 1994. – Т. 50, № 23. – С. 17471-17479.
187. Porezag D., Frauenheim T. Structural and vibrational properties of  $C_{60}$  oligomers. // *Carbon*. – 1999. – Т. 37. – С. 463-470.
188. Okada S., Saito S. Electronic structure and energetics of pressure-induced two-dimensional  $C_{60}$  polymers. // *Physical Review B*. – 1999. – Т. 59, № 3. – С. 1930-1936.
189. Belavin V. V., Bulusheva L. G., Okotrub A. V., Tomanek D. Stability, electronic structure and reactivity of the polymerized fullerite forms. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2000. – Т. 61. – С. 1901-1911.
190. Adams G. B., Page J. B. Theoretic studies of Raman spectra of planar polymerized  $C_{60}$ . // *Physica Status Solidi B*. – 2001. – Т. 226, № 1. – С. 95-106.
191. Berber S., Osawa E., Tomanek D. Rigid crystalline phases of polymerized fullerenes // *Physical Review B*. – 2004. – Т. 70, № 8. – С. 085417-1/6.
192. Yamanaka S., Kubo A., Inumaru K., Komaguchi K., Kini N. S., Inoue T., Irfune T. Electron conductive three-dimensional polymer of cuboidal  $C_{60}$  // *Phys Rev Lett*. – 2006. – Т. 96, № 7. – С. 076602.
193. Zipoli F., Bernasconi M. First principles study of three-dimensional polymers of  $C_{60}$ : structure, electronic properties and Raman spectra. // *Physical Review B*. – 2008. – Т. 77. – С. 115432-1/8.
194. Lloyed E. C. Accurate characterization of high-pressure environment. // *National Bureau of Standards Spec. Publ. (US)*. – 1971. – Т. 326. – С. 313.
195. Homan C. G. Phase diagram of Bi up to 140 kbars. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1975. – Т. 36. – С. 1249-1254.
196. Ohtani A., Mizukami S., Katayama M., Onodera A., Kawai N. Multi-anvil apparatus for high pressure X-ray diffraction. // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1977. – Т. 16, № 10. – С. 1843-1848.
197. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. / Тонков Е. Ю. – Москва: Наука, 1983.
198. Takahashi E. Melting of a Dry Peridotite K1b-1 up to 14 Gpa - Implications on the Origin of Peridotitic Upper Mantle // *Journal of Geophysical Researches*. – 1986. – Т. 91. – С. 9367-9382.
199. High pressure experimental methods. / Eremets M. I. – Oxford: Oxford University Press, 1996. – 180 с.
200. Bean V. E. Toward an international practical pressure scale: An AIRAPT task group report. // *The X-th AIRAPT International High Pressure Conference on Research in High Pressure Science and Technology* – Amsterdam, The Netherlands, July 8-10, 1985. – С. 144-151.
201. Малоградиентная камера для синтеза искусственных материалов (МАКСИМ). / Институт физики высоких давлений АН СССР. – Троицк, 1981.
202. Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Novikov A. P. Toroid-type high-pressure chamber. // *High Temperatures - High Pressures*. – 1977. – Т. 9. – С. 637-639.
203. Walter M. J., Thibault Y., Wei K., Luth R. M. Characterizing experimental pressure and temperature conditions in multi-anvil apparatus. // *Canadian Journal of Physics*. – 1995. – Т. 73. – С. 273-286.
204. Джайарамен А. Сверхвысокие давления (обзор) // *Приборы для научных исследований*. – 1986. № 6. – С. 3-25.
205. Barnett D., Block S., Piermarini G. J. An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell. // *Review of Scientific Instruments*. – 1973. – Т. 44. – С. 1-9.
206. Decker D. L., Barnett J. D. Proposed thermodynamic pressure scale for an absolute high-pressure calibration. // *Journal of Applied Physics*. – 1970. – Т. 41. – С. 833-835.

207. Decker D. L., Bassett W. A., Merrill L., Hall H. T., Barnett J. D. High pressure calibration: A critical review. // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1972. – Т. 1. – С. 773-836.
208. Blank V. D., Zerr A. J. Optical chamber with diamond anvils for shear deformation of substances at pressures up to 96 GPa. // *High Pressure Research*. – 1992. – Т. 8. – С. 567-571.
209. Technique of operating the diamond-window pressure cell: considerations of the design and functions of the diamond anvils. *Carnegie Institute Washington Year-Book*. / Mao H. K., Bell P. M. – Washington, 1977. *Carnegie Institute Washington Year-Book*. – С. 646-650.
210. FIT2D Reference Manual V3.1 / SNBL/ESRF. – Grenoble, France, 1998.
211. Бланк В. Д., Буга С. Г., Попов М. Ю., Давыдов В. А., Агафонов В. Н., Шварк А., Сеоля Р., Расса А., Фабре К. Фазовые переходы и анамальное упрочнение твердого C<sub>60</sub> в сдвиговой алмазной камере высокого давления. // *ЖТФ*. – 1994. – Т. 64, № 8. – С. 153-156.
212. Blank V., Buga S., Popov M., Davydov V., Kulnitsky B., Tatyatin E., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H., Rassat A., Fabre C. Phase transitions in solid C<sub>60</sub> under pressure up to 40 GPa. // *Mol. Mater.* – 1994. – Т. 4. – С. 149-154.
213. Blank V. D., Buga S. G., Popov M. Y., Davydov V. A., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H., Rassat A., Fabre G. Fullerene C-60 under the Influence of High-Pressure Together with High-Shear Stresses - How Ta Scratch Diamond // *New Journal of Chemistry*. – 1995. – Т. 19, № 3. – С. 253-262.
214. Davydov V. A., Dubitsky G. A., Kashevarova L. S., Plotyanskaya S. A., Korobov M. V., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H. Transformations of C<sub>60</sub> fullerite at 9.5 GPa. // *Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials* / Под ред. Ruoff R. S., Kadish K. M. – Т. 95-10 – Reno, Nevada, USA: The Electrochemical Society, 1995. – С. 964-972.
215. Keita D., Nadjo L., Davydov V. A., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H. Polymerization of solid C<sub>60</sub> under high pressure through partial molecular coalescence. // *New Journal of Chemistry*. – 1995. – Т. 19, № 7. – С. 769-772.
216. Szwarc H., Davydov V. A., Plotyanskaya S. A., Kashevarova L. S., Agafonov V., Ceolin R. Chemical modifications of C-60 under the influence of pressure and temperature: From cubic C-60 to diamond // *Synthetic Metals*. – 1996. – Т. 77, № 1-3. – С. 265-272.
217. Davydov V. A., Kashevarova L. S., Revin O. G., Agafonov V., Dubois P., Ceolin R., Szwarc H. Study of high-pressure states of C<sub>60</sub> // *Mol. Mater.* – 1996. – Т. 7. – С. 285-288.
218. Давыдов В. А., Кашеварова Л. С., Рахманина А. В., Агафонов В. Н., Сеоля Р., Шварк А. Индуцируемая давлением поликонденсация фуллерена C<sub>60</sub>. // *Письма в ЖЭТФ*. – 1996. – Т. 63, № 10. – С. 778-783.
219. Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H. Structural studies of C-60 transformed by temperature and pressure treatments // *Carbon*. – 1997. – Т. 35, № 6. – С. 735-743.
220. Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Agafonov V., Allouchi H., Ceolin R., Dzyabchenko A. V., Senyavin V. M., Szwarc H. Tetragonal polymerized phase of C-60 // *Physical Review B*. – 1998. – Т. 58, № 22. – С. 14786-14790.
221. Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Agafonov V., Allouchi H., Ceolin R., Dzyabchenko A. V., Senyavin V. M., Szwarc H., Tanaka T., Komatsu K. Particularities of C-60 transformations at 1.5 GPa // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – Т. 103, № 11. – С. 1800-1804.
222. Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Senyavin V. M., Ceolin R., Szwarc H., Allouchi H., Agafonov V. Spectroscopic study of pressure-polymerized phases of C-60 // *Physical Review B*. – 2000. – Т. 61, № 18. – С. 11936-11945.
223. Sundqvist B., Andersson O., Lundin A., Soldatov A. Phase diagram, structure, and disorder in C<sub>60</sub> below 300 K and 1 GPa // *Solid St. Commun.* – 1995. – Т. 93. – С. 109-112.
224. Воронов О. А., Рахманина А. В. Кинетика карбонизации нафталина под давлением 8 ГПа. // *Неорганические материалы*. – 1992. – Т. 28, № 7. – С. 1408-1413.

225. Воронов О. А., Касаточкин А. В., Радимов Н. П., Костиков В. И., Рахманина А. В., Хлыбов Е. П., Яковлев Е. Н. Карбонизация каменноугольного пека при высоком давлении // Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, № 12. – С. 1994-1996.
226. Davydov V. A., Rakhmanina A. V., Agafonov V., Narymbetov B., Boudou J.-P., Szwarc H. Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressures. // Carbon. – 2004. – Т. 42. – С. 261-269.
227. Davydov V. A., Rakhmanina A. V., Boudou J.-P., Thorel A., Allouchi H., Agafonov V. Nanosized carbon forms in the processes of pressure-temperature-induced transformations of hydrocarbons. // Carbon. – 2006. – Т. 44, – С. 2015-2020.
228. Keita D., Nadjjo L., Ceolin R., Agafonov V., Andre D., Szwarc H., Dugue J., Rassat A. Atomic-Force Microscopy Characterization of Stable Faces in Cubic C-60 and Hexagonal C-60, 2ccl(4) Single-Crystals // Chemical Physics. – 1994. – Т. 179, – С. 595-605.
229. Howes V. R. A Strength-Area Relationship for Diamond // Proceedings of Physical Society – 1962. – Т. 80. – С. 78-80.
230. Seal M. The abrasion of diamond // Proceedings of the Royal Society A. – 1958. – Т. 248. – С. 379-393.
231. Рентгенофазовый анализ. / Ковба Л. М., Трунов В. К. – Москва: Издательство Московского Университета, 1976.
232. Burgos E., Halac E., Weht R., Bonadeo H., Artacho E., Ordejon P. New superhard phases for three-dimensional C-60-based fullerites // Physical Review Letters. – 2000. – Т. 85, № 11. – С. 2328-2331.
233. Идеи скейлинга в физике полимеров. / Де Жен П. – Москва: Мир, 1982.
234. Ерухимович И. Я. Статистическая теория перехода золь-гель в слабых гелях. // ЖЭТФ. – 1995. – Т. 108, № 3(9). – С. 1004-1030.
235. Чернозатонский Л. А., Гальперн Е. Г., Станкевич И. В. Полимеры из C<sub>60</sub> барреленов. // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – Т. 67, № 9. – С. 678-683.
236. Chernozatonskii L. A., Serebryanaya N. R., Mavrin V. N. The superhard crystalline three-dimensional polymerized C-60 phase // Chemical Physics Letters. – 2000. – Т. 316, № 3-4. – С. 199-204.
237. Chernozatonskii L. A. Layer Structures of Covalently Bound C-60 Barrelenes and Lb Films // Chemical Physics Letters. – 1993. – Т. 209, № 3. – С. 229-232.
238. Serebryanaya N. R., Blank V. D., Ivdenko V. A., Chernozatonskii L. A. Pressure-induced superhard phase of C-60 // Solid State Communications. – 2001. – Т. 118, № 4. – С. 183-187.
239. Серебряная Н. Р. Полимеризованные структуры сверхтвердых фаз C<sub>60</sub>: Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук; МГУ. – Москва, 2001.
240. Blank V. D., Buga S. G., Dubitsky G. A., Serebryanaya N. R., Popov M. Y., Sundqvist B. High-pressure polymerized phases of C-60 // Carbon. – 1998. – Т. 36, № 4. – С. 319-343.
241. Бражкин В. В., Ляпин А. Г. Превращения фуллерита C<sub>60</sub> при высоких давлениях и температурах // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 893-897.
242. Бражкин В. В., Ляпин А. Г., Попова С. В. Механизм трехмерной полимеризации фуллерита C<sub>60</sub> при высоких давлениях. // Письма в ЖЭТФ. – 1996. – Т. 64, № 11. – С. 755-759.
243. Бражкин В. В., Ляпин А. Г., Попова С. В., Бейлисс С. К., Варфолаамеева Т. Д., Волошин Р. Н., Гаврилюк А. Г., Кондрин М. В., Мухамадьяров В. В., Троян И. А., Демишев С. В., Пронин А. А., Случаенко Н. Е. Взаимосвязь структуры и свойств для новых метастабильных углеродных фаз, полученных при высоких давлениях из фуллерита C<sub>60</sub> и карбина. // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т. 76, № 11. – С. 805-817.
244. Osawa S., Osawa E., Hirose Y. Doubly Bonded C-60 Dimers and Congeners - Computational Studies of Structures, Bond-Energies and Transformations // Fullerene Science and Technology. – 1995. – Т. 3, № 5. – С. 565-585.

245. Бражкин В. В., Ляпин А. Г., Ляпин С. Г., Попова С. В., Волошин Р. Н., Ключев Ю. А., Налетов А. М., Мельник Н. А. Новые кристаллические и аморфные модификации углерода, полученные при высоком давлении. // УФН. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 1019-1022.
246. Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Popova S. V., Voloshin R. N., Antonov Y. V., Lyapin S. G., Kluev Y. A., Naletov A. M., Melnik N. N. Metastable crystalline and amorphous carbon phases obtained from fullerite C-60 by high-pressure-high-temperature treatment // Physical Review B. – 1997. – Т. 56, № 18. – С. 11465-11472.
247. Horikawa T., Suito K., Kobayashi M., Onodera A. Time-resolved X-ray diffraction study of C-60 at high pressure and temperature // Physics Letters A. – 2001. – Т. 287, № 1-2. – С. 143-151.
248. Zhu Q., Cox D. E., Fischer J. E. Phase-Transitions in KC60 - Dimer Formation Via Rapid Quenching // Physical Review B. – 1995. – Т. 51, № 6. – С. 3966-3969.
249. Oszlanyi G., Bortel G., Faigel G., Tegze M., Granasy L., Pekker S., Stephens P. W., Bendele G., Dinnebier R., Mihaly G., Janossy A., Chauvet O., Forro L. Dimerization in Kc60 and Rbc60 // Physical Review B. – 1995. – Т. 51, № 18. – С. 12228-12232.
250. Oszlanyi G., Bortel G., Faigel G., Granasy L., Bendele G. M., Stephens P. W., Forro L. Single C-C bond in (C-60)(2)(2-) // Physical Review B. – 1996. – Т. 54, № 17. – С. 11849-11852.
251. Menon M., Subbaswamy K. R., Sawtarie M. Structure and Properties of C-60 Dimers by Generalized Tight-Binding Molecular-Dynamics // Physical Review B. – 1994. – Т. 49, № 19. – С. 13966-13969.
252. Burger B., Winter J., Kuzmani H. Dimer and cluster formation in C60 photoreaction // Z. Phys. B. – 1996. – Т. 101. – С. 227-234.
253. Wang G. W., Komatsu K., Murata Y., Shiro M. Synthesis and x-ray structure of dumb-bell-shaped C-120 // Nature. – 1997. – Т. 387, № 6633. – С. 583-586.
254. Wang G. W., Komatsu K., Murata Y., Shiro M. Synthesis of the fullerene dimer C-120 by a solid state reaction / Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials // Ed. Kadish K. M., Ruoff R. S. – Pennington: Electrochemical Society, 1997. – С. 290-297.
255. Давыдов В. А., Кашеварова Л. С., Рахманина А. В., Сенявин В. М., Агафонов В. Н., Сеоря Р., Шварк А. Индуцируемая давлением димеризация фуллерена C<sub>60</sub> // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – Т. 68, № 12. – С. 881-886.
256. Давыдов В. А., Кашеварова Л. С., Рахманина А. В., Сенявин В. М., Пронина О. П., Олейников Н. Н., Агафонов В. Н., Шварк А. Кинетика индуцируемой давлением димеризации фуллерена C<sub>60</sub> // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 72, № 11. – С. 807-812.
257. Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Senyavin V. M., Pronina O. P., Oleynikov N. N., Agafonov V., Ceolin R., Allouchi H., Szwarc H. Pressure-induced dimerization of fullerene C-60: a kinetic study // Chemical Physics Letters. – 2001. – Т. 333, № 3-4. – С. 224-229.
258. David W. I. F., Ibberson R. M. High-Pressure, Low-Temperature Structural Studies of Orientationally Ordered C-60 // Journal of Physics-Condensed Matter. – 1993. – Т. 5, № 43. – С. 7923-7928.
259. Komatsu K., Wang G. W., Murata Y., Tanaka T., Fujiwara K., Yamamoto K., Saunders M. Mechanochemical synthesis and characterization of the fullerene dimer C-120 // Journal of Organic Chemistry. – 1998. – Т. 63, № 25. – С. 9358-9366.
260. Soldatov A., Prassides K., Andersson O., Sundqvist B. Vibrational and thermal properties of pressure polymerized C-60 // Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. / Сост. Kadish K. M., Ruoff R. S. – San Diego: Electrochemical Society, 1998. – С. 769-777.
261. Ozaki T., Iwasa Y., Mitani T. Elementary processes in pressure-induced polymerization of C-60 // Chemical Physics Letters. – 1998. – Т. 285, № 5-6. – С. 289-293.

262. Wang Y., Holden J. M., Bi X., Eklund P. C. Thermal decomposition of polymeric C<sub>60</sub> // Chem. Phys. Lett. – 1994. – Т. 217. – С. 413-417.
263. Nagel P., Pasler V., Lebedkin S., Soldatov A., Meingast C., Sundqvist B., Persson P. A., Tanaka T., Komatsu K., Buga S., Inaba A. C(60) one- and two-dimensional polymers, dimers, and hard fullerite: Thermal expansion, anharmonicity, and kinetics of depolymerization // Physical Review B. – 1999. – Т. 60, № 24. – С. 16920-16927.
264. Porezag D., Pederson M. R., Frauenheim T., Kohler T. Structure, Stability, and Vibrational Properties of Polymerized C-60 // Physical Review B. – 1995. – Т. 52, № 20. – С. 14963-14970.
265. Zhou P., Dong Z. H., Rao A. M., Eklund P. C. Reaction-Mechanism for the Photopolymerization of Solid Fullerene C-60 // Chemical Physics Letters. – 1993. – Т. 211, № 4-5. – С. 337-340.
266. Blaschko O., Rom W., Goncharenko I. N. A high-pressure investigation of C<sub>60</sub> by diffuse neutron scattering // J. Phys. Condens. Matter. – 1996. – Т. 8. – С. 4235-4244.
267. Dzyabchenko A. V., Agafonov V., Davydov V. A. A theoretical study of the pressure-induced dimerization of C<sub>60</sub> fullerene. // J. Phys. Chem. A. – 1999. – Т. 103. – С. 2812-2820.
268. Moret R., Launois P., Wagberg T., Sundqvist B., Agafonov V., Davydov V. A., Rakhmanina A. V. Single-crystal structural study of the pressure-temperature-induced dimerization of C<sub>60</sub>. // Eur. Phys. J. B. – 2004. – Т. 37. – С. 25-37.
269. Sprik M., Cheng A., Klein M. L. Modeling the Orientational Ordering Transition in Solid C-60 // Journal of Physical Chemistry. – 1992. – Т. 96, № 5. – С. 2027-2029.
270. Burgos E., Halac E., Bonadeo H. Calculation of Static, Dynamic, and Thermodynamic Properties of Solid C-60 // Physical Review B. – 1993. – Т. 47, № 20. – С. 13903-13905.
271. Dzyabchenko A. V., Dyachkov P. N., Agafonov V. N. Potential-Energy Surface and Orientational Disorder in Solid Fullerene C-60 // Russian Chemical Bulletin. – 1995. – Т. 44, № 8. – С. 1408-1411.
272. Dzyabchenko A. V., Shilnikov V. I., Suslov I. A. Calculation of optimal packing and comparison of intermolecular electrostatic interaction models in C-60 crystals // Journal of Structural Chemistry. – 1997. – Т. 38, № 6. – С. 936-940.
273. Lundin A., Sundqvist B. Compressibility of C-60 in the temperature range 150-335 K up to a pressure of 1 GPa // Physical Review B. – 1996. – Т. 53, № 13. – С. 8329-8336.
274. Dzyabchenko A. V., Belskii V. K., Zorkii P. M. Algorithm and computer program for calculating optimum packing of molecules in crystals in the atom-atom approximation // Sov. Phys. Crystallogr. – 1979. – Т. 24. – С. 127-130.
275. Dzyabchenko A. V. Improvement of convergence to equilibrium structure in optimization of packing of a molecular crystal (RMS program) // Sov. Phys. Crystallogr. – 1983. – Т. 28. – С. 466-467.
276. Dzyabchenko A. V. Search for structural similarity and symmetry recognition in modeling of crystal packings in fullerene C-60 // Crystallography Reports. – 1997. – Т. 42, № 2. – С. 207-212.
277. Marques L., Hodeau J. L., NunezRogueiro M., Perroux M. Pressure and temperature diagram of polymerized fullerite // Physical Review B. – 1996. – Т. 54, № 18. – С. 12633-12636.
278. Agafonov V., Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., KahnHarari A., Dubois P., Ceolin R., Szwarc H. 'Low-pressure' orthorhombic phase formed from pressure-treated C-60 // Chemical Physics Letters. – 1997. – Т. 267, № 1-2. – С. 193-198.
279. Давыдов В. А., Кашеварова Л. С., Рахманина А. В., Дзябченко А. В., Агафонов В. Н., Дюбуа П., Сеоля Р., Шварк А. Идентификация полимеризованной орторомбической фазы фуллерена C<sub>60</sub>. // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т. 66, № 2. – С. 110-114.
280. Boulton A., Louer D. Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method // Journal of Applied Crystallography. – 1991. – Т. 24. – С. 987-993.

281. Stephens P. W., Bortel G., Faigel G., Tegze M., Janossy A., Pekker S., Oszlanyi G., Forro L. Polymeric Fullerene Chains in Rbc60 and Kc60 // *Nature*. – 1994. – Т. 370, № 6491. – С. 636-639.
282. Дзябченко А. В., Агафонов В. Н., Давыдов В. А. Межмолекулярное взаимодействие и кристаллическая упаковка продуктов полимеризации фуллерена C<sub>60</sub> при высоких давлениях. // *Кристаллография*. – 1999. – Т. 44, № 1. – С. 17-22.
283. Chauvet O., Oszlanyi G., Forro L., Stephens P. W., Tegze M., Faigel G., Janossy A. Quasi-One-Dimensional Electronic-Structure in Orthorhombic Rbc60 // *Physical Review Letters*. – 1994. – Т. 72, № 17. – С. 2721-2724.
284. Дзябченко А. В., Агафонов В. Н., Давыдов В. А. Теоретические упаковки молекул и структурная модель твердофазной полимеризации фуллерена C<sub>60</sub> при высоких давлениях. // *Кристаллография*. – 1999. – Т. 44, № 1. – С. 23-29.
285. Александров И. В., Гончаров А. Ф., Зисман А. Н., Стишов С. М. Алмаз при высоких давлениях: комбинационное рассеяние света, уравнение состояния и шкала высоких давлений. // *ЖЭТФ*. – 1987. – Т. 93, № 2. – С. 680-691.
286. Moret R., Launois P., Persson P. A., Sundqvist B. First X-ray diffraction analysis of pressure polymerized C-60 single crystals // *Europhysics Letters*. – 1997. – Т. 40, № 1. – С. 55-60.
287. Moret R., Launois P., Wagberg T., Sundqvist B. High-pressure synthesis, structural and Raman studies of a two-dimensional polymer crystal of C(60) // *European Physical Journal B*. – 2000. – Т. 15, № 2. – С. 253-263.
288. Papoular R. J., Toby B. H., Davydov V. A., Rakhmanina A. V., Dzyabchenko A., Allouchi H., Agafonov V. Single-crystal and synchrotron X-ray powder diffraction study of the one-dimensional orthorhombic polymer phase of C(60) // *Chemical Physics Letters*. – 2008. – Т. 460, № 1-3. – С. 93-99.
289. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. Tables of Bond Lengths Determined by X-Ray and Neutron-Diffraction .1. Bond Lengths in Organic-Compounds // *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*. – 1987. № 12. – С. S1-S19.
290. Marques L., Hodeau J. L., Nunez-Regueiro M. 1D and 2D C60 polymers // *Mol. Mater*. – 1996. – Т. 8. – С. 49-52.
291. Sundqvist B. Comment on "Pressure and temperature diagram of polymerized fullerite" // *Physical Review B*. – 1998. – Т. 57, № 5. – С. 3164-3165.
292. Xu C. H., Scuseria G. E. Theoretical Predictions for a 2-Dimensional Rhombohedral Phase of Solid C-60 // *Physical Review Letters*. – 1995. – Т. 74, № 2. – С. 274-277.
293. Davydov V. A., Agafonov V., Dzyabchenko A. V., Ceolin R., Szwarc H. Packing models for high-pressure polymeric phases of C-60 // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. – Т. 141, № 1. – С. 164-167.
294. Давыдов В. А., Кашеварова Л. С., Рахманина А. В., Дзябченко А. В., Сенявин В. М., Агафонов В. Н. Полимерные фазы высокого давления фуллерена C<sub>60</sub>: синтез, идентификация, исследование свойств. // *Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2001. – Т. XLV №4. – С. 25-34.
295. Narymbetov B., Agafonov V., Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Dzyabchenko A. V., Kulakov V. I., Ceolin R. The crystal structure of the 2D polymerized tetragonal phase of C-60 // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Т. 367, № 1-2. – С. 157-162.
296. Komatsu K., Fujiwara K., Tanaka T., Murata Y. The fullerene dimer C-120 and related carbon allotropes // *Carbon*. – 2000. – Т. 38, № 11-12. – С. 1529-1534.
297. Soldatov A. V., Roth G., Dzyabchenko A., Johnels D., Lebedkin S., Meingast C., Sundqvist B., Haluska M., Kuzmany H. Topochemical polymerization of C-70 controlled by monomer crystal packing // *Science*. – 2001. – Т. 293, № 5530. – С. 680-683.
298. Chen X. A., Yamanaka S. Single-crystal X-ray structural refinement of the 'tetragonal' C-60 polymer // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – Т. 360, № 5-6. – С. 501-508.



299. Moret R. Structures, phase transitions and orientational properties of the C-60 monomer and polymers // *Acta Crystallographica Section A*. – 2005. – Т. 61. – С. 62-76.
300. Chen X., Yamanaka S., Sako K., Inoue Y., Yasukawa M. First single-crystal X-ray structural refinement of the rhombohedral C-60 polymer // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – Т. 356, № 3-4. – С. 291-297.
301. Huang Y. N., Gilson D. F. R., Butler I. S. High-Pressure Infrared Spectroscopic Study of Buckminsterfullerene, C60 // *Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Т. 95, № 15. – С. 5723-5725.
302. Klug D. D., Howard J. A., Wilkinson D. A. The Pressure-Dependence of the Infrared Active Vibrations in C-60 // *Chemical Physics Letters*. – 1992. – Т. 188, № 3-4. – С. 168-170.
303. Senyavin V. M., Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Agafonov V., Allouchi H., Ceolin R., Sagon G., Szwarc H. Spectroscopic properties of individual pressure-polymerized phases of C-60 // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – Т. 313, № 3-4. – С. 421-425.
304. Zhu Z. T., Musfeldt J. L., Kamaras K., Adams G. B., Page J. B., Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V. Far-infrared vibrational properties of tetragonal C-60 polymer // *Physical Review B*. – 2002. – Т. 65, № 8. – С. 085413-1/9.
305. Zhu Z. T., Musfeldt J. L., Kamaras K., Adams G. B., Page J. B., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Davydov V. A. Far-infrared vibrational properties of linear C-60 polymers: A comparison between neutral and charged materials // *Physical Review B*. – 2003. – Т. 67, № 4. – С. 045409-1/9.
306. Vanloosdrecht P. H. M., Vanbentum P. J. M., Meijer G. Raman-Scattering in Electronically Excited C-60 // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – Т. 205, № 2-3. – С. 191-196.
307. Weeks D. E. Isotopic and Anharmonic Perturbations to the Dipole Active Vibrational-Modes of Buckminsterfullerene // *Journal of Chemical Physics*. – 1992. – Т. 96, № 10. – С. 7380-7393.
308. Kamaras K., Iwasa Y., Forro L. Infrared spectra of one- and two-dimensional fullerene polymer structures: RbC60 and rhombohedral C-60 // *Physical Review B*. – 1997. – Т. 55, № 17. – С. 10999-11002.
309. Lebedkin S., Gromov A., Giesa S., Gleiter R., Renker B., Rietschel H., Kratschmer W. Raman scattering study of C-120, a C-60 dimer // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Т. 285, № 3-4. – С. 210-215.
310. Senyavin V. M., Popov A. A., Granovsky A. A., Davydov V. A., Agafonov V. N. Ab initio and DFT-based assignment of the vibrational spectra of polymerized fullerenes // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2004. – Т. 12, № 1-2. – С. 253-258.
311. Dworkin A., Szwarc H., Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Agafonov V., Ceolin R. Thermal studies of C-60 transformed by temperature and pressure treatments // *Carbon*. – 1997. – Т. 35, № 6. – С. 745-747.
312. Lebedev B. V., Markin A. V., Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V. Thermodynamics of crystalline dimer of fullerene C-60 in the range from T → 0 to 340 K at standard pressure // *Thermochimica Acta*. – 2003. – Т. 399, № 1-2. – С. 99-108.
313. Маркин А. В., Смирнова Н. Н., Лебедев Б. В., Давыдов В. А., Кашеварова Л. С., Рахманина А. В. Термодинамические свойства кристаллических полимерных фаз C60 в области температур от T → 0 до 340 К. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2003. № 4. – С. 821-826.
314. Korobov M. V., Senyavin V. M., Bogachev A. G., Stukalin E. B., Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Agafonov V., Szwarc A. Phase transformations in pressure polymerized C-60 // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Т. 381, № 3-4. – С. 410-415.
315. Markin A., Lebedev B., Smirnova N., Davydov V., Rakhmanina A. Calorimetric study of crystalline dimer and polymerized phases of fullerene C-60 // *Thermochimica Acta*. – 2004. – Т. 421, № 1-2. – С. 73-80.
316. Korobov M. V., Bogachev A. G., Popov A. A., Senyavin V. M., Stukalin E. B., Dzyabchenko A. V., Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Agafonov V.

- Relative stability of polymerized phases of C-60: Depolymerization of a tetragonal phase // Carbon. – 2005. – Т. 43, № 5. – С. 954-961.
317. Богачев А. Г., Коробов М. В., Сенявин В. М., Маркин А. В., Давыдов В. А., Рахманина А. В. Диаграмма состояния фуллерена C60 при высоких температурах и давлениях. // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80, № 5. – С. 803-807.
318. Korobov M. V., Bogachev A. G., Senyavin V. A., Popov A. A., Davydov V. A., Rakhmanina A. V., Markin A. V. Equilibrium phase diagram of polymerized C-60 and kinetics of decomposition of the polymerized phases // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2006. – Т. 14, № 2-3. – С. 401-407.
319. Яковлев Е. Н., Давыдов В. А. Энергии Гиббса мономерных и полимерных фаз C60 при давлении 0,1 МПа и температурах 0-800 К. // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80, № 9. – С. 1554-1561.
320. Яковлев Е. Н., Давыдов В. А. Энергии Гиббса мономерных и полимерных фаз фуллерена C 60 в диапазоне давлений до 2,0 ГПа и температур до 800 К. // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80, № 10. – С. 1849-1855.
321. Bogachev A. G., Korobov M. V., Senyavin V. M., Davydov V. A., Rakhmanina A. V. Isothermal and polythermal kinetics of depolymerization of C-60 polymers // Thermochemica Acta. – 2006. – Т. 444, № 1. – С. 91-96.
322. Малышев В. М., Мильнер Г. А., Соркин Е. Л., Шibaкин В. Ф. Автоматический низкотемпературный калориметр. // Приборы и техника эксперимента. – 1985. № 6. – С. 195-197.
323. Varushchenko R. M., Druzhinina A. I., Sorokin E. L. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1997. – Т. 29, № 6. – С. 623-637.
324. Ягфаров М. Ш. Новый метод измерения теплоемкостей и тепловых эффектов // Журнал физической химии. – 1969. – Т. 43, № 6. – С. 1620-1625.
325. Kabo A. G., Diky V. V. Details of calibration of a scanning calorimeter of the triple heat bridge type // Thermochemica Acta. – 2000. – Т. 347, № 1-2. – С. 79-84.
326. Lebedev B. V. Application of precise calorimetry in study of polymers and polymerization processes // Thermochemica Acta. – 1997. – Т. 297, № 1-2. – С. 143-149.
327. Iwasa Y., Tanoue K., Mitani T., Yagi T. Energetics of polymerized fullerites // Physical Review B. – 1998. – Т. 58, № 24. – С. 16374-16377.
328. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. / Бернштейн В. А., Егоров В. М. – Ленинград: Химия, 1990.
329. Inaba A., Matsuo T., Fransson A., Sundqvist B. Lattice vibrations and thermodynamic stability of polymerized C-60 deduced from heat capacities // Journal of Chemical Physics. – 1999. – Т. 110, № 24. – С. 12226-12232.
330. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б. Определение нулевой энтропии ряда стеклообразных полимеров по калориметрическим данным. // Доклады Академии наук СССР. – 1977. – Т. 237, № 3. – С. 641-644.
331. Термические константы веществ. Справочник под редакцией В.П. Глушко. / Глушко В. П. – Москва: ВИНТИ, 1965-1972.
332. Varushchenko R. M., Druzhinina A. I., Korshunova M. V. Low-temperature heat capacities and thermodynamic properties of 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroethane and 1,2-difluoro-1,1,2-trichloroethane // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1997. – Т. 29, № 10. – С. 1059-1070.
333. Dzyabchenko A. V. A program to predict Packings of Molecules in Crystals. User`s guide. // Book A program to predict Packings of Molecules in Crystals. User`s guide. / Editor. – Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, 2002.
334. Физическая химия веществ при высоких давлениях. / Калашников Я. В. – Москва: Высшая школа, 1987.

335. Kawasaki S., Matsuoka Y., Yao A. High pressure behavior of single-walled carbon nanotubes and polymerized fullerenes // *J. of Phys. and Chem. of Solid* –2004. – T. 65. – C. 327-331.
336. Yakovlev E. N., Voronov O. A. The Gibbs energy of fullerite C60 at pressures up to 20 GPa in the temperature range 300-1000 K // *High Temperature High Pressure*. – 1994. – T. 26. – C. 639-643.
337. Gu Z. N., Zhang L., Margrave J. L., Davydov V. A., Rakhmanina A. V., Agafonov V., Khabashesku V. N. Fluorination of pressure-polymerized C-60 phases // *Carbon*. – 2005. – T. 43, № 14. – C. 2989-3001.
338. Khabashesku V. N., Billups W. E., Margrave J. L. Fluorination of single-wall carbon nanotubes and subsequent derivatization reactions // *Accounts of Chemical Research*. – 2002. – T. 35, № 12. – C. 1087-1095.
339. Selig H., Lifshitz C., Peres T., Fischer J. E., Mcghe A. R., Romanow W. J., Mccauley J. P., Smith A. B. Fluorinated Fullerenes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – T. 113, № 14. – C. 5475-5476.
340. Tuinman A. A., Mukherjee P., Adcock J. L., Hettich R. L., Compton R. N. Characterization and Stability of Highly Fluorinated Fullerenes // *Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – T. 96, № 19. – C. 7584-7589.
341. Selig H., Kniaz K., Vaughan G. B. M., Fischer J. E., Smith A. B. Fluorinated Fullerenes - Synthesis and Characterization // *Macromolecular Symposia*. – 1994. – T. 82. – C. 89-98.
342. Le Parc R., Levelut C., Haines J., Davydov V. A., Rakhmanina A. V., Papoular R. J., Belova E. E., Chernozatonskii L. A., Allouchi H., Agafonov V. In situ X-ray powder diffraction study of one-dimensional polymeric C-60 phase transformation under high-pressure // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – T. 438, № 1-3. – C. 63-66.
343. Report No. LAUR 86-748, Program GSAS for Windows, Los Alamos National Laboratory / Los Alamos National Laboratory. –: Los Alamos National Laboratory N. M., USA, 1987.
344. Le Bail A. F., Duroy H., Fourquet J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO6 by X-ray powder diffraction // *Materials Research Bulletin*. – 1988. – T. 23, № 3. – C. 447-452.
345. Meletov K. P., Davydov V. A., Rakhmanina A. V., Agafonov V., Arvanitidis J., Christofilos D., Andrikopoulos K. S., Kourouklis G. A. Influence of pressure on the photopolymerization rate of the linear orthorhombic polymer of C-60 // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – T. 428, № 4-6. – C. 298-302.
346. Papoular R. J., Le Parc R., Levelut C., Haines J., Davydov V. A., Rakhmanina V., Belova E. E., Chernozatonskii L. A., Allouchi H., Agafonov V. Formation of a new phase of C-60 under the combined action of high-pressure and X-ray radiation // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2008. – T. 16, № 5-6. – C. 486-493.
347. Papoular R. J., Dmitriev V., Davydov V. A., Rakhmanina A. V., Allouchi H., Agafonov V. Study of the Orthorhombic Polymeric Phase of C-60 Under High Pressure Using Synchrotron X-Ray Powder Diffraction // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2010. – T. 18, № 4-6. – C. 392-395.
348. Okada S., Saito S., Oshiyama A. New metallic crystalline carbon: Three dimensionally polymerized C-60 fullerite // *Physical Review Letters*. – 1999. – T. 83, № 10. – C. 1986-1989.
349. Meletov K. P., Davydov V. A., Rakhmanina A. V., Agafonov V., Kourouklis G. A. High pressure photoinduced polymerization of the orthorhombic polymeric phase of C-60 // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – T. 416, № 4-6. – C. 220-224.
350. Meletov K. P., Davydov V. A., Arvanitidis J., Christofilos D., Andrikopoulos K. S., Kourouklis G. A. Photo- and Pressure-Induced Transformations in the Linear Orthorhombic Polymer of C-60 // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2008. – T. 107, № 4. – C. 620-631.
351. Fagerstrom J., Stafstrom S. Formation of C-60 dimers: A theoretical study of electronic structure and optical absorption // *Physical Review B*. – 1996. – T. 53, № 19. – C. 13150-13158.

352. Halevi E. A. Dimerization of C-60: Symmetry considerations // *Helvetica Chimica Acta.* – 2001. – T. 84, № 6. – C. 1661-1669.
353. Decker D. L. High-pressure equation of state for NaCl, KCl, CsCl. // *Journal of Applied Physics.* – 1971. – T. 42, № 8. – C. 3239-3244.
354. Margadonna S., Pontiroli D., Belli M., Shiroka T., Ricco M., Brunelli M. Li<sub>4</sub>C<sub>60</sub>: A polymeric fulleride with a two-dimensional architecture and mixed interfullerene bonding motifs // *Journal of the American Chemical Society.* – 2004. – T. 126, № 46. – C. 15032-15033.
355. Artyukhov V. I., Belova E. E., Chernozatonskii L. A. New phase of polymeric C<sub>60</sub>: double chains via 2+2 cycloaddition // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 2008. – T. 245, № 10. – C. 2022-2024.
356. Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals. // *Phys. Rev.* – 1947. – T. 71. – C. 809-824.
357. Mao H. K., Xu J., Bell P. M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions // *J. Geophys. Res.* – 1986. – T. 91, № B5. – C. 4673-4676.
358. U-Fit: a cell parameter refinement program. / Institut des Materiaux de Nantes. – Nantes, France, 1992.
359. Haines J., Leger J. M. An X-Ray-Diffraction Study of C<sub>60</sub> up to 28 GPa // *Solid State Communications.* – 1994. – T. 90, № 6. – C. 361-363.
360. Meletov K. P., Assimopoulos S., Tsilika I., Kourouklis G. A., Arvanitidis J., Ves S., Sundqvist B., Wagberg T. High-pressure-induced metastable phase in tetragonal 2D polymeric C-60 // *Chemical Physics Letters.* – 2001. – T. 341, № 5-6. – C. 435-441.
361. Meletov K. P., Arvanitidis J., Assimopoulos S., Kourouklis G. A., Sundqvist B. Pressure-induced transformations and optical properties of the two-dimensional tetragonal polymer of C<sub>60</sub> at pressures up to 30 GPa. // *ЖЭТФ.* – 2002. – T. 122, № 4(10). – C. 849-862.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Термодинамические функции фуллерена C<sub>60</sub> для области 0–340 К [153, 155].

T, К	$C_p^\circ$ , кДж/моль·К	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , кДж/моль	$S^\circ(T)$ , Дж/моль·К	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ , кДж/моль
Кристаллы C – П'				
0	0	0	4.9	0
5	2.368	0.00296	5.7	0.02554
10	13.78	0.04061	10.4	0.06339
15	24.99	0.1394	18.3	0.1351
20	33.18	0.2867	26.7	0.2473
25	39.00	0.4677	34.7	0.3998
30	41.82	0.6717	42.2	0.5943
35	43.62	0.8850	48.7	0.8189
40	45.66	1.108	54.7	1.080
50	49.71	1.585	65.3	1.680
60	53.76	2.102	74.7	2.380
70	59.88	2.668	83.4	3.170
80	68.70	3.309	92.0	4.051
86.0	76.62	3.743	97.2	4.616
Кристаллы C – П				
86.0	76.62	3.743	97.2	4.616
90	84.30	4.066	100.9	5.015
100	96.60	4.970	110.4	6.070
110	111.9	6.008	120.2	7.214
120	128.7	7.205	130.6	8.467
130	145.6	8.574	141.6	9.834
140	164.4	10.12	153.1	11.31
150	185.5	11.87	165.1	12.90
160	206.7	13.82	177.7	14.61
170	231.0	16.01	191.0	16.46
180	255.3	18.44	204.8	18.42
190	(279.3)	21.11	219.3	20.56
200	(303.3)	24.03	234.2	22.79
210	(327.2)	27.18	249.6	25.24
220	(351.2)	30.57	265.4	27.82
230	(375.1)	34.20	281.5	30.55
240	(399.0)	38.07	298.0	33.45
250	(422.9)	42.18	314.8	36.52
260	(445.9)	46.53	331.8	39.74
260.7	(449.4)	46.89	333.2	39.96
Кристаллы C – I				
260.7	(449.4)	54.35	361.8	39.96
270	(467.4)	58.47	377.3	43.40
280	487.8	63.25	394.7	47.27
290	508.5	68.23	412.1	51.28
298.15	524.8	72.44	426.5	54.72
300	528.8	73.42	429.7	55.49
310	551.5	78.82	447.4	59.87
320	574.0	84.45	465.3	64.45
330	595.5	90.29	483.3	69.20
340	615.9	96.35	501.7	74.23

Таблица П2. Рекомендуемые значения термодинамических функций кристаллического  $C_{60}$  [153].

T, К	$C_p^\circ$ , Дж/К·моль	$S$ , Дж/К·моль	$-(G-H_0)/T$ , Дж/К·моль	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , кДж/моль
Стеклоподобный кристалл II				
0	0	4.9	4.9	0
5	2.37	5.7	5.1	0.0030
10	13.78	10.4	6.4	0.0399
20	33.41	26.9	12.4	0.2887
50	49.72	65.5	33.8	1.586
86.0	76.62	97.4	53.8	3.744
Кристалл II				
86.0	76.62	97.4	53.8	3.744
100	96.60	110.6	60.8	4.974
150	185.5	165.4	86.2	11.88
200	303.3	234.5	114.3	24.04
250	423.1	315.1	146.3	42.20
260.7	446.8	333.3	153.6	46.85
Кристалл I				
260.7	446.8	361.9	153.6	54.31
298.15	525.6	427.1	183.8	72.52
300	529.6	430.3	185.3	73.50
350	633.6	520.1	226.7	102.7
400	720.5	610.4	269.0	136.6
450	801.9	700.0	311.9	174.6
500	877.7	788.5	355.2	216.6
550	947.8	875.5	398.5	262.3
600	1009	960.6	441.8	311.3
650	1062	1044	485.0	363.1
700	1107	1124	527.7	417.3
750	1147	1202	570.1	473.7
800	1180	1277	611.9	531.9
850	1210	1349	653.2	591.6
860	1215	1363	661.4	603.8
900	1236	1419	693.8	652.8
950	1259	1487	733.8	715.2
1000	1281	1552	773.0	778.7

**Таблица ПЗ. Экспериментальные значения теплоемкости образца димеризованного состояния  $C_{60}$ , состава 79 моль.%  $(C_{60})_2$  – 21 моль.%  $C_{60}$ , в расчете на моль  $C_{60}$  ( $M = 720,66$  г/моль)**

<b>T</b> <b>(K)</b>	<b><math>C_p^\circ</math></b> <b>(Дж/К·моль)</b>	<b>T</b> <b>(K)</b>	<b><math>C_p^\circ</math></b> <b>(Дж/К·моль)</b>	<b>T</b> <b>(K)</b>	<b><math>C_p^\circ</math></b> <b>(Дж/К·моль)</b>
<b>Серия 1</b>		9.93	12.28	55.14	49.65
6.84	6.632	10.44	13.21	56.45	50.01
7.82	8.790	10.96	13.97	57.75	50.47
8.84	10.63	11.46	14.92	<b>Серия 4</b>	
9.36	11.08	11.98	15.70	86.08	71.65
9.88	12.35	12.64	16.75	88.52	74.60
10.41	13.07	13.45	18.59	90.98	77.55
10.91	13.96	14.25	18.95	93.43	80.70
11.46	14.75	15.01	20.13	95.87	83.92
11.97	15.60	15.76	21.01	98.32	87.57
12.62	16.65	17.25	23.10	100.76	90.51
13.40	17.85	18.08	24.17	103.20	94.23
14.21	19.20	19.50	26.01	105.64	97.34
14.97	20.15	20.21	26.05	108.07	101.0
15.87	21.23	21.95	29.17	110.50	105.4
16.62	22.25	24.40	31.20	112.93	109.3
17.34	23.20	26.93	32.85	115.35	112.8
18.06	24.30	29.42	33.46	117.78	117.5
18.79	25.10	31.89	36.26	120.21	121.7
19.52	26.05	34.36	37.70	122.63	126.1
20.28	26.81	36.85	39.28	125.03	131.0
22.01	29.30	39.35	40.20	127.44	135.2
24.48	31.14	44.35	42.49	129.85	139.3
27.01	32.00	46.85	43.60	132.26	144.8
29.50	33.85	49.35	46.01	134.66	149.1
31.97	36.32	51.85	47.70	137.05	154.8
34.45	37.30	54.36	49.74	139.45	158.6
36.95	39.44	56.87	50.05	141.84	164.2
39.46	40.31	59.39	51.04	144.24	169.4
41.97	41.47	<b>Серия 3</b>		146.62	174.8
44.47	42.60	20.31	27.24	149.01	179.6
46.96	43.96	23.01	30.03	151.39	185.3
49.46	45.89	25.81	32.00	153.77	190.5
51.96	47.95	27.19	33.10	156.14	196.2
54.47	49.22	28.56	33.99	158.51	201.5
56.99	50.44	29.92	35.02	160.88	206.7
62.04	51.46	31.29	36.01	163.21	212.4
64.55	52.77	32.64	36.75	165.57	217.7
67.06	54.07	33.98	37.52	167.93	222.7
69.58	55.85	35.33	38.30	170.26	229.3
72.10	57.60	36.67	39.11	172.62	235.0
74.62	59.50	39.33	40.26	174.96	239.9
77.14	61.80	41.99	41.52	177.30	246.5
79.67	64.25	43.37	42.10	179.64	252.0
82.18	67.10	44.68	42.72	181.96	261.1
84.70	70.10	45.99	43.30	186.56	269.7
<b>Серия 2</b>		47.29	44.10	188.86	275.9
7.05	6.813	48.60	44.83	191.16	281.7
7.96	8.722	49.90	46.10	193.45	286.1
8.37	9.514	51.21	47.20	195.73	293.7
8.90	10.67	52.52	48.38	198.00	299.9
9.43	11.15	53.83	49.55	200.18	305.1

202.44	310.0	289.77	512.0	241.12	409.8
204.69	314.6	291.60	516.8	243.32	415.4
206.93	321.8	293.50	521.1	245.52	423.1
209.18	327.4	295.30	525.8	247.69	427.3
211.42	332.1	297.10	529.2	249.86	435.5
213.66	338.8	298.60	532.3	252.00	444.9
215.89	344.2	300.35	538.9	254.16	455.3
218.11	350.6	302.11	544.4	256.31	467.2
220.33	355.3	303.83	549.5	260.39	515.2
222.52	361.4	305.53	551.2	262.49	547.1
224.73	364.9	307.15	556.8	264.58	571.1
226.90	369.7	308.83	560.3	266.68	561.8
229.09	375.7	310.48	565.9	268.80	532.2
231.26	383.1	312.13	567.0	273.00	491.5
235.45	394.0	313.75	570.2	275.07	486.6
237.58	400.2	315.36	575.8	277.12	487.1
241.85	411.9	316.96	577.1	279.16	491.2
243.98	415.4	318.54	581.1	281.18	493.2
246.10	424.7	320.10	587.1	283.19	497.0
248.21	431.6	321.66	588.3	285.20	501.8
250.31	437.0	323.19	591.4	287.19	506.8
252.37	447.1	324.19	593.8	289.18	510.3
254.45	456.4	325.69	598.4	291.14	516.1
256.52	470.2	327.19	599.6	292.78	521.5
258.57	488.6	328.66	603.0	294.74	526.7
260.61	517.4	330.12	608.7	296.63	529.2
262.64	549.3	331.56	610.7	298.55	532.6
264.67	571.2	332.90	613.4	300.47	537.1
266.70	562.1	334.32	616.2	302.35	542.3
268.47	532.0	335.71	619.2	304.20	548.2
270.51	509.2	337.09	622.2	306.03	551.2
272.48	494.8	338.45	625.2	307.85	556.9
274.44	488.1	<b>Серия 5</b>		309.60	557.5
276.41	487.2	225.57	370.3	311.39	561.2
278.37	487.9	227.71	373.9	313.16	567.2
280.31	494.1	229.96	381.5	314.86	573.2
282.24	496.7	232.21	386.8	316.61	575.4
284.16	502.4	234.45	392.2	318.36	579.2
286.06	504.0	236.68	397.9	320.07	582.4
287.90	509.0	238.91	402.5		



**Таблица П4. Термодинамические функции димерной фазы (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub> в расчете на 1 моль C<sub>60</sub> (M = 720.66 г/моль), p = 1 атм (0.1013 МПа).**

T(K)	$C_p^\circ(T)$ (Дж/К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж/К·моль)	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$ (Дж/К·моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (Дж/К·моль)
5	3.261	0.0043	1.151	0.0015
10	11.94	0.0437	6.251	0.0188
15	18.74	0.1199	12.34	0.0653
20	24.87	0.2288	18.57	0.1430
25	29.32	0.3664	24.70	0.2510
30	33.15	0.5228	30.38	0.3890
35	36.32	0.6969	35.74	0.5540
40	39.03	0.8855	40.78	0.7460
45	41.47	1.087	45.52	0.9614
50	45.21	1.303	50.06	1.200
60	50.21	1.788	58.89	1.746
70	55.09	2.309	66.92	2.375
80	63.44	2.896	74.75	3.084
90	74.15	3.587	82.87	3.871
100	87.58	4.402	91.41	4.739
110	102.1	5.342	100.4	5.700
120	119.2	6.462	110.1	6.753
130	138.6	7.761	120.5	7.901
140	159.3	9.238	131.4	9.163
150	181.0	10.94	143.2	10.53
160	204.1	12.86	155.6	12.03
170	227.8	15.03	168.6	13.64
180	252.3	17.42	182.4	15.40
190	278.2	20.08	196.7	17.29
200	305.4	22.99	211.6	19.34
210	333.5	26.19	227.2	21.53
220	361.5	29.66	243.4	23.89
230	388.6	33.41	260.0	26.40
240	413.7	37.42	277.1	29.09
250	436.4	41.67	294.4	31.94
260	456.7	46.14	312.0	34.98
270	475.5	50.80	329.6	38.19
280	493.8	55.65	347.2	41.57
290	513.8	60.70	364.9	45.13
298.15	534.3	64.96	379.4	48.16
300	539.5	65.95	382.7	48.87
310	564.6	71.47	400.8	52.79
320	587.2	77.23	419.1	56.89
330	608.9	83.21	437.5	61.17
340	635.0	89.42	456.1	65.64
350	650.7	95.84	474.7	70.29
360	666.4	102.4	493.2	75.13
370	681.3	109.2	511.7	80.16
380	694.7	116.1	530.0	85.36
382	696.9	117.4	533.7	86.43

**Таблица П5. Термодинамические функции орторомбической полимерной фазы C<sub>60</sub> в расчете на 1 моль C<sub>60</sub> (M = 720.66 г/моль), p = 1 атм (0.1013 МПа).**

T(K)	$C_p^\circ(T)$ (Дж/К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж/К·моль)	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$ (Дж/К·моль)	$- [G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (Дж/К·моль)
5	1.03	0.00130	0.345	0.000431
10	6.23	0.0180	2.46	0.00654
20	17.29	0.1393	10.42	0.06918
30	24.01	0.3481	18.80	0.2158
50	33.60	0.9270	33.37	0.7416
100	80.83	3.636	69.15	3.279
150	171.4	9.811	118.0	7.887
200	284.0	21.15	182.4	15.34
250	403.1	38.31	258.5	26.32
298.15	517.5	60.50	339.4	40.70
300	521.7	61.46	342.6	41.33
310	544.0	66.79	360.1	44.84
320	565.8	72.34	377.7	48.53
330	587.7	78.11	395.5	52.39
340	610.9	84.10	413.3	56.44
350	635	90.3	431	60.7
360	656	96.8	450	65.1
370	676	103	468	69.7
380	696	110	486	74.4
390	716	117	505	79.4
400	735	125	523	84.5
410	753	132	541	89.8
420	772	140	560	95.3
430	790	148	578	101
440	808	156	596	107
450	826	164	615	113
460	843	172	633	119

**Таблица Пб. Термодинамические функции тетрагональной полимерной фазы  $C_{60}$  в расчете на 1 моль  $C_{60}$  ( $M = 720.66$  г/моль),  $p = 1$  атм ( $0.1013$  МПа).**

$T(K)$	$C_p^\circ(T)$ (Дж/К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж/К·моль)	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$ (Дж/К·моль)	$- [G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (Дж/К·моль)
5	0.972	0.3396	0.0013	0.0004
10	3.849	1.910	0.0134	0.0057
15	5.942	3.851	0.0377	0.0200
20	8.097	5.858	0.0729	0.0443
25	10.18	7.870	0.1182	0.0786
30	12.60	9.937	0.1750	0.1231
35	15.16	12.07	0.2443	0.1781
40	17.90	14.27	0.3269	0.2439
45	20.91	16.55	0.4238	0.3209
50	24.48	18.93	0.5370	0.4095
60	32.05	24.04	0.8184	0.6240
70	40.88	29.62	1.182	0.8919
80	50.68	35.71	1.638	1.218
90	62.00	42.34	2.203	1.608
100	77.00	49.62	2.895	2.067
110	94.65	57.76	3.750	2.603
120	114.9	66.85	4.797	3.225
130	130.7	76.78	6.038	3.943
140	153.5	87.35	7.466	4.763
150	175.8	98.70	9.112	5.693
160	196.0	110.7	10.98	6.739
170	215.3	123.2	13.03	7.908
180	241.9	136.2	15.31	9.204
190	267.0	150.0	17.86	10.63
200	291.7	164.3	20.65	12.21
210	318.8	179.2	23.71	13.92
220	344.2	194.3	26.95	15.79
230	367.2	210.1	30.52	17.81
240	391.1	226.3	34.31	19.99
250	416.8	232.9	35.95	22.29
260	440.1	249.8	40.24	24.70
270	465.9	266.8	44.76	27.28
280	490.0	284.3	49.55	30.04
290	510.4	301.8	54.56	32.97
298.5	527.3	316.2	58.78	35.49
300	531.3	319.5	59.76	36.08
310	553.4	337.2	65.19	39.36
320	575.0	355.2	70.83	42.82
330	594.7	373.2	76.68	46.46
340	613.3	391.2	82.72	50.28

**Таблица П7. Термодинамические функции ромбоэдрической полимерной фазы C<sub>60</sub> в расчете на 1 моль C<sub>60</sub> (M=720.66 г/моль), p=1 атм (0.1013 МПа).**

T(K)	$C_p^\circ(T)$ (Дж/К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж/К·моль)	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$ (Дж/К·моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (Дж/К·моль)
5	0.476	0.00060	0.160	0.000201
10	2.56	0.00780	1.08	0.00293
20	6.504	0.05140	3.923	0.02710
30	9.987	0.1335	7.210	0.08276
50	19.50	0.4182	14.28	0.2958
100	78.31	2.774	44.56	1.681
150	168.0	8.823	92.37	5.033
200	280.7	19.97	155.7	11.18
250	400.6	37.00	231.2	20.81
298.15	517.6	59.10	311.8	33.86
300	522.1	60.06	315.0	34.44
310	546.3	65.41	332.5	37.68
320	569.8	70.99	350.2	41.09
330	592.2	76.80	368.1	44.68
340	612.8	82.82	386.1	48.45
350	631	89.0	404	52.4
360	643	95.4	422	56.5
370	657	102	440	60.8
380	671	109	458	65.3
390	687	115	475	70.0
400	703	122	493	74.8
410	721	129	510	79.9
420	740	137	528	85.0
430	759	144	546	90.4
440	777	152	563	96.0
450	795	160	581	102
460	811	168	599	108
480	836	184	634	120
490	846	193	651	126