

ИНДУЦИРОВАННАЯ ДАВЛЕНИЕМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

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

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

**Laboratoire de Chimie Physique, JE 408, Faculté de Pharmacie
37200 Tours, France*

[□] *Laboratoire de Chimie Physique des Matériaux Amorphes, URA D1104, CNRS, Bat. 490,
Université Paris Sud
91405 Orsay, France*

Поступила в редакцию 12 апреля 1996 г.

Методами рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния света и атомной силовой микроскопии проведено изучение модификаций углерода, образующихся из фуллерита C₆₀ при давлениях до 10.0 ГПа и температурах до 1900 К. Определены *p, T*-параметры образования атомных, молекулярных и полимолекулярных структур в условиях квазигидростатического сжатия. Показано, что наряду с полимеризацией в системе возможен еще один тип химического взаимодействия молекул, названный поликонденсацией, приводящий к образованию полимолекулярных структур с кратчайшим межмолекулярным расстоянием 0.65 нм. Трехмерной поликонденсацией фуллерена C₆₀ объясняется природа особых свойств новых углеродных состояний.

PACS: 62.50.+p, 74.70.Wz

В процессе изучения фуллерена C₆₀ было установлено два типа химических взаимодействий молекул C₆₀ друг с другом – полимеризация и коалесценция [1-5]. В данной работе сообщается о наблюдении еще одного типа химического взаимодействия – поликонденсации молекул C₆₀.

Поликонденсированные состояния были обнаружены при изучении углеродных структур, образующихся из фуллерита C₆₀ в области давлений до 10 ГПа и температур до 1900 К, которые методом закалки под давлением удается сохранять при нормальных условиях.

В качестве исходного использовался порошок фуллерита с содержанием C₆₀ 99.9% мол. производства фирмы "TermUSA". Работа проводилась на камере высокого давления (КВД) "Тороид" [6]. Цилиндрические образцы массой ~ 10 – 15 мг, полученные холодным прессованием исходного порошка на воздухе, заворачивались в фольгу из Nb или Pt и помещались в обойму из нитрида бора, экранировавшего образец от графитового нагревателя. Схема эксперимента состояла в нагружении КВД до требуемых величин давления, последующем нагреве и изотермической выдержке образца при заданной температуре в течение 1–10 мин, быстром охлаждении камеры с начальной скоростью ~ 400 К/с и разгрузке КВД со скоростью ~ 0.1 ГПа. Температура измерялась хромель-алюмелевой или платина-платинородиевой термопарами.

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

²⁾ V. Agafonov, R. Ceolin, H. Swarc.

Нагрев осуществлялся с помощью модуля-контроллера температуры, обеспечивавшего заданную скорость нагрева и поддержание температуры в процессе изотермической выдержки с относительной точностью $\pm 1 - 5$ К, величины абсолютных ошибок в измерении температуры составляют $\pm 5 - 60$ К и определяются p, T -параметрами эксперимента. Образцы, продукты обработки фуллерита при различных давлениях и температурах, извлекались из КВД и анализировались затем при нормальных условиях.

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра D500 Siemens с $\text{CuK}\alpha$ -излучением, спектры комбинационного рассеяния света снимались на многоканальном спектрометре Dilor XY с длиной волны лазерного возбуждающего излучения 514.5 нм и спектрометре Bruker FT Raman RFS100 с длиной волны возбуждающего излучения 1064 нм. Микроскопические исследования проводились методом атомной силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре на воздухе с использованием прибора Nanoscope III (Digital Instruments). Плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания.

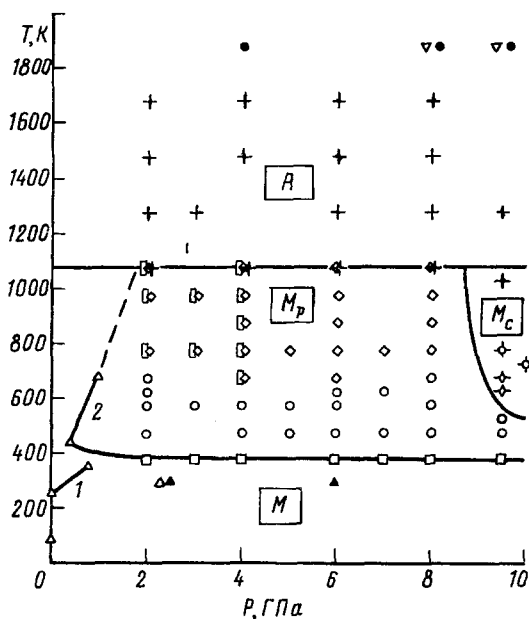


Рис.1. p, T -диаграмма существования атомных, молекулярных, полимерных и поликонденсированных углеродных структур, образующихся из фуллерита C_{60} в условиях квази-гидростатического сжатия

Основные результаты работы представлены на рис.1. Как следует из рисунка, в зависимости от p, T -параметров обработки фуллерита продуктами превращений могут быть как термодинамически стабильные модификации углерода (графит, алмаз), так и многочисленные метастабильные. Многообразие образующихся углеродных модификаций объясняется тем, что фуллерит C_{60} , как исходное состояние углеродной системы, представляет собой состояние относительного равновесия с большой избыточной энергией по сравнению с графитом и алмазом, состояниями, отвечающими абсолютному минимуму энергии углеродной системы в исследуемой области давлений и температур. Активируемый применением высоких давлений и температур переход системы к состояниям с минимальной энергией сопровождается прохождением массы промежуточных

состояний, которые ввиду сложности механизмов превращений и сравнительно низких для углеродной системы температур оказываются довольно устойчивыми и легко закаляются под давлением. С точки зрения структурной классификации, их можно разделить на кристаллические и аморфные, причем с учетом характера структурообразующего элемента возможно выделение трех типов углеродных структур в каждом из названных классов. То есть, как в кристаллическом, так и в аморфном классах выделяются "чистые" атомные состояния, в которых структурной единицей является атом углерода, "чистые" молекулярные состояния, в которых в качестве структурной единицы выступает молекула C_{60} , и промежуточные между этими "чистыми" типами полимолекулярные состояния, в которых структурными единицами являются ассоциаты молекул C_{60} различной природы.

Согласно нашим данным, в условиях квазигидростатического сжатия атомные структуры (графит, алмаз, аморфный углерод различного строения, обозначенные соответственно черными кружками, светлыми треугольниками и крестиками в области *A* диаграммы) образуются при температурах выше предела термической стабильности молекул C_{60} , который слабо зависит от давления и составляет ~ 1073 К (широкая линия *I* на диаграмме), что соответствует термической устойчивости C_{60} в вакууме [8]. Область *M* на диаграмме – область существования молекулярных кристаллов. Треугольниками в этой части диаграммы обозначены взятые из литературы данные по фазовым переходам между молекулярными фазами [7–12]. Линия *I* соответствует обратимому переходу между ГЦК и простой кубической фазами C_{60} [8, 9], линия 2, экстраполированная нами до пересечения с линией *I*, отвечает границе между ГЦК фазой и полимерными фазами C_{60} [10].

Индукцированная давлением полимеризация молекул C_{60} протекает в области *M_p* диаграммы. Кружками, прямоугольниками и ромбами обозначены параметры образования различных полимолекулярных фаз, идентифицированных соответственно как орторомбическая, тетрагональная и ромбоэдрическая [4]. Квадратами обозначены модификации углерода, которые обнаруживают слабые признаки начала полимеризации и подобно исходному фуллериту могут быть описаны как ГЦК фазы, хотя параметр решетки этих фаз зависит от величины давления и меняется от 1.417 нм для исходного фуллерита до 1.403 нм для образца, полученного при 8 ГПа.

При давлениях выше 8 ГПа (область *M_c*) в системе наряду с полимеризацией появляется новый тип химического взаимодействия молекул C_{60} , названный нами поликонденсацией, поскольку двумерным аналогом такого взаимодействия можно считать образование полициклических аренов с конденсированными циклами. В грубой механической модели элементарный акт реакции поликонденсации можно представить как образование у двух молекул C_{60} одной общей грани по гексагону или пентагону с одновременным удалением из структуры становящихся "лишними" 6 или 5 атомов углерода. При этом расстояние между центрами ближайших молекул C_{60} , составляющее в случае молекулярного кристалла в исходной ГЦК структуре 1.002 нм, в полимерных фазах соответственно 0.920 ± 0.010 нм, становится равным 0.65 нм при соединении молекул по гексагону и 0.67 нм при соединении по пентагону. Таким образом, переход от полимерных молекулярных структур к поликонденсированным должен сопровождаться резким возрастанием плотности и изменением всего комплекса физических и механических свойств.

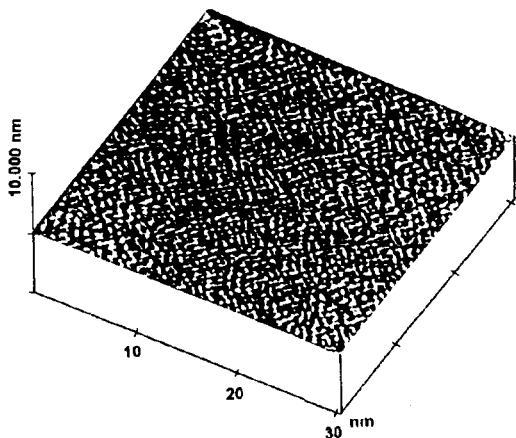


Рис.2. АСМ изображение поверхности образца, полученного при поликонденсации молекул C_{60}

И действительно, возрастание плотности от 2.0 г/см^3 , для плотнейшей из полимерных, ромбоэдрической фазы, до $2.6 \pm 0.2 \text{ г/см}^3$, сопровождающееся появлением аномально высокой твердости для образцов, синтезированных в области M_c (звездочки на рис.1), было отмечено нами ранее [13]. В работе [13] также подчеркивалось, что характерной особенностью рентгеновских спектров состояний углерода, синтезированных при 9.5 ГПа и температурах 623–1023 К, является наличие в спектре уширяющихся диффузных пиков с положением максимума, соответствующем межплоскостному расстоянию $\sim 0.63 \text{ нм}$, что наряду с данными спектров комбинационного рассеяния света и масс-спектрометрического анализа, показавшего, что ион C_{60}^+ остается основным молекулярным ионом масс-спектра, свидетельствовало о сохранении углеродного остова C_{60} в качестве структурной единицы. Однако эти косвенные свидетельства были признаны в тот момент недостаточными для окончательного утверждения о возможности твердотельной поликонденсации C_{60} . В данной работе получены прямые доказательства возможности такой реакции.

На рис.2–4 показаны полученные методом АСМ изображения поверхности образца, синтезированного при 9.5 ГПа и 673 К. На общем плане (рис.2) отчетливо наблюдается образование цепей линейно и ангулярно конденсированных молекул C_{60} , каждая из которых хорошо разрешается на снимке. Величина расстояния между центрами молекул внутри цепи, усредненная по 97 измерениям, составила $0.65 \pm 0.04 \text{ нм}$ (рис.3), а между цепями, по 117 измерениям, – $0.77 \pm 0.06 \text{ нм}$ (рис.4). Анализ изображений свидетельствует о том, что образец является аморфным и что поликонденсация системы не носит в данном случае 100%-ного характера. Изменение степени поликонденсации, достигаемое изменением p, T -параметров в рамках области M_c диаграммы, сопровождается эволюцией всех свойств возникающих углеродных состояний. Полученные значения межмолекулярных расстояний в цепи и расстояний между цепями позволяют оценить объем, приходящийся на одну молекулу в конденсированном состоянии $0.65 \cdot (0.77)^2 = 0.385 \text{ нм}^3$, и, следовательно, верхний предел значения плотности (3.1 г/см^3) углеродных состояний, которые могут формироваться в результате поликонденсации C_{60} .

Следует заметить, что поскольку метод АСМ не обеспечивает атомного разрешения, детали атомной структуры в области "контакта" молекул и вопрос о положении атомов углерода, освобождающихся в акте поликонденсации,

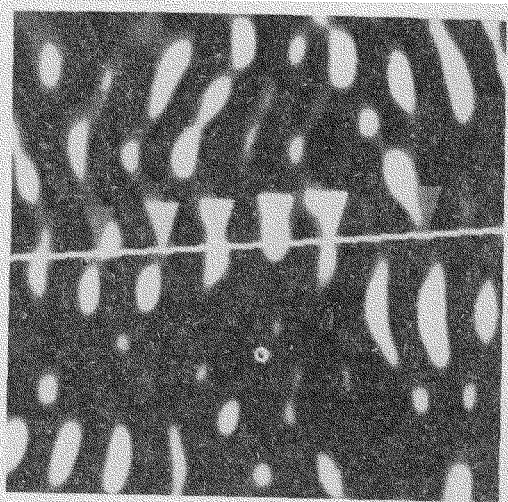
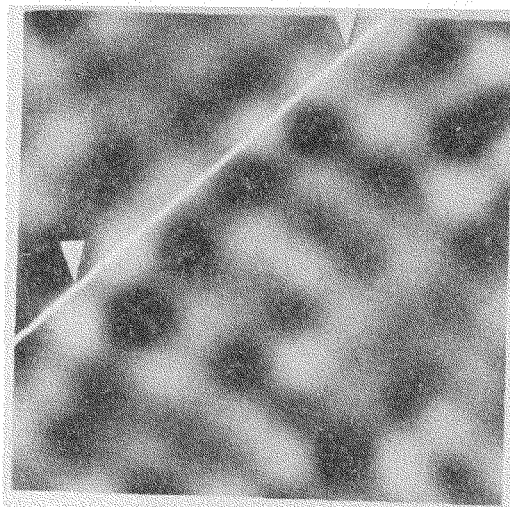
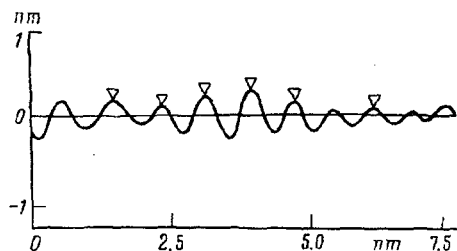
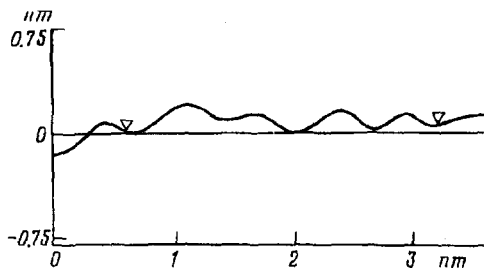


Рис.3. Определение межмолекулярного расстояния в цепях поликонденсированных молекул C_{60}

Рис.4. Определение расстояния между цепями поликонденсированных молекул C_{60}

остались пока не выясненными. Поэтому вполне возможно, что предложенная выше феноменологическая модель зоны молекулярного контакта двух C_{60} по "общему гексагону или пентагону", сугубо механическая – без анализа допустимых искажений углов и длин углеродных связей, не соответствует полностью реальной структуре этой зоны.

Таким образом, применение высоких давлений в области термической стабильности фуллерена C_{60} инициирует реакцию твердотельной полимеризации и поликонденсации молекул C_{60} , приводящие к образованию двух широких классов новых углеродных материалов – полифуллеренов. Обнаружение поликонденсации позволяет понять природу ультратвердых состояний углерода, образующихся в результате обработки фуллерена при высоких давлениях [12,13]. В настоящий момент очевидно, что формирование широкого спектра сверхтвердых модификаций углерода из C_{60} под давлением возможно как в области атомных структур [14], при температурах выше предела термической стабильности C_{60} , так и в области полимолекулярных структур.

Авторы выражают глубокую признательность В.Кейта и Л.Наджо за содействие в проведении микроскопических исследований.

-
1. A.M.Rao, P.Zhau, K.A.Wang et al., *Science* **259**, 955 (1993).
 2. Y.B.Zhao, D.M.Poirier, R.J.Pechman et al., *Appl. Phys. Lett.* **64**(5), 577 (1994).
 3. Y.Iwasa, T.Arima, R.M.Fleming et al., *Science* **264**, 1570 (1994).
 4. M.Nunez-Regueiro, L.Marques, J.-L.Hodeau et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**(2), 278 (1995).
 5. C.Yeretzian, K.Hansen, F.Diederich et al., *Nature* **359**, 44 (1992).
 6. L.G.Khvostantsev, L.F.Vereshchagin, and A.P.Novikov, *High Temp-High Press* **9**, 637 (1977).
 7. C.S.Sundar, A.Bharathi, Y.Hariharan et al., *Solid State Commun.* **84**(8), 823 (1992).
 8. G.Kriza, J.-C.Amiline, D.Jerome et al., *J. Phys. I France* **1**, 1361 (1991).
 9. G.A.Samara, J.E.Schirber, B.Morosin et al., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3136 (1991).
 10. I.O.Bashkin, V.I.Rashchupkin, A.F.Gurov et al., *J. Phys. Condens. Matter.* **6**, 7491 (1994).
 11. K.P.Meletov, D.Christofilos, G.A.Kourouklis et al., *Chem. Phys. Lett.* **236**, 265 (1995).
 12. V.Blank, M.Popov, S.Buga et al., *Phys. Lett.*, **A188**, 281 (1994).
 13. V.A.Davydov, G.A.Dubitsky, L.S.Kashevarova et al.; *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Eds. R.S.Ruoff and K.M.Kadish, Electrochem. Society, PV **95-10**, Pennington, NJ, 964-972 (1995).
 14. M.E.Kozlov, M.Hirabayashi, K.Nozaki et al., *Appl. Phys. Lett.* **66**(10), 1199 (1995).