

*На правах рукописи*



**Давыдов Валерий Александрович**

**ПОЛИМЕРИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЫСОКОГО  
ДАВЛЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>: СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ  
И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук

Официальные оппоненты:

**Алиханян Андрей Сосович**

доктор химических наук, профессор,  
заведующий лабораторией,  
ФГБУН Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

**Конарев Дмитрий Валентинович**

доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
ФГБУН Институт проблем химической физики  
Российской академии наук

**Синицын Виталий Витальевич,**

доктор физ.-мат. наук,  
ведущий научный сотрудник  
ФГБУН Институт физики твердого тела  
Российской академии наук

Ведущая организация:

ФГБУН Институт физической химии и  
электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук

Защита состоится 23 октября 2015 г. в 15 часов на заседании Диссертационного совета Д 501.001.90 при МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1-3, Химический факультет МГУ, аудитория 446

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2015

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 501.001.90  
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

**Актуальность работы.** Открытия фуллеренов, нанотрубок, графена и других наноразмерных форм углерода относятся к числу наиболее ярких событий в химии и материаловедении последних десятилетий. Фундаментальная значимость этих событий заключалась прежде всего в том, что они показали, что известные ранее формы углерода, такие как графит, алмаз, карбин и разного рода аморфные состояния, отнюдь не исчерпывают всего возможного многообразия соединений этого уникального химического элемента, возникающего благодаря удивительной пластичности  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованных состояний атомов углерода. Характеризуя в целом технологический потенциал новых углеродных материалов и намечающиеся перспективы их практического использования, Н. Калдер в своем издании оксфордского путеводителя по современной науке [1] 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 новых углеродных материалов. Учитывая тот факт, что решение многих технологических проблем лежит сегодня на наноструктурном уровне, это ставит задачу, по сути, атомно-молекулярного конструирования материалов. Изучению возможностей такого 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 расширяющие энергетический диапазон области существования твердых форм углерода, известный ранее. Сравнение плотности кубической гранецентрированной (ГЦК) фазы фуллерита  $C_{60}$  ( $d=1.68$  г/см<sup>3</sup>) с плотностями графита (2.26 г/см<sup>3</sup>) и алмаза (3.52 г/см<sup>3</sup>) свидетельствует о существовании принципиальной возможности формирования некоторых промежуточных модификаций углерода (со значениями плотностей в интервале от 1.68 до 3.52 г/см<sup>3</sup>), 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 давлениях, было показано, что индуцируемые давлением превращения  $C_{60}$  действительно сопровождаются образованием ряда новых углеродных состояний, в том числе на основе полифуллеренов. Таким образом стало очевидно, что индуцируемые давлением и температурой превращения фуллеренов открывают большие возможности для создания новых углеродных материалов с широким диапазоном вариации 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  $p$ – $T$  областей их существования и кинетики образования. Существенной нерешенной проблемой являлось получение однофазных образцов полимерных фаз  $C_{60}$  и определение

подлинно индивидуальных свойств этих материалов, поскольку образцы полимерных фаз  $C_{60}$ , синтезировавшиеся 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 г. 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.

**Цели и задачи работы.** Целями работы являлись: i) определение влияния давления на процессы и характер продуктов твердофазных термических превращений систем на основе фуллерена  $C_{60}$  в широкой области давлений и температур в условиях гидростатического и квазигидростатического сжатия, а также на превращения этих систем в условиях комбинированных вариантов воздействия давления и высоких сдвиговых напряжений, давления и лазерного облучения, ii) получение, идентификация и исследование свойств различных состояний высокого давления, образующихся в результате этих превращений, iii) определение на базе полученных данных характера эволюции исходной молекулярной системы для различных изобарических и изотермических сечений  $p$ – $T$  диаграммы, отработка методов синтеза однофазных образцов кристаллических 1D и 2D полимерных фаз  $C_{60}$  и определение на их основе подлинно индивидуальных свойств этих материалов и продуктов их модификации.

В рамках поставленных целей основными задачами исследования стали:

- систематическое изучение превращений систем на основе фуллерена  $C_{60}$  в широком диапазоне давлений и температур в условиях гидростатического, квазигидростатического сжатия, а также сжатия в условиях одновременного воздействия высоких давлений и сдвиговых деформаций;
- получение и идентификация 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  $C_{60}$ ;

- отработка методов синтеза различных кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , обеспечивающих получение однофазных, в идеальном варианте монокристаллических образцов этих фаз, необходимых для определения индивидуальных свойств указанных материалов;
- развитие методов молекулярного фракционного анализа продуктов полимеризации фуллерена  $C_{60}$ ;
- теоретическое и экспериментальное уточнение структурных моделей кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ ;
- определение термодинамических характеристик, колебательных спектров, физико-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 фотоиндуцируемых превращений полимерных фаз  $C_{60}$  при высоких давлениях;
- изучение реакционной способности различных полимерных фаз  $C_{60}$ ;
- получение и исследование свойств новых углеродных материалов, образующихся в результате модификации продуктов индуцируемой давлением полимеризации фуллерена  $C_{60}$ .

**Научная новизна.** Работа представляет систематическое исследование твердофазных превращений фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях, в результате которого был предложен один из первых вариантов неравновесной («кинетической»)  $p$ - $T$  диаграммы состояний высокого давления для случая квазигидростатического сжатия системы. В работе впервые:

- 1) Обнаружено явление индуцируемой давлением твердофазной димеризации  $C_{60}$ .
- 2) Проведено изучение кинетики индуцируемой давлением димеризации  $C_{60}$ , в результате которого впервые выполнено прямое экспериментальное определение значений константы скорости и энергии активации реакции (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$ .
- 3) Проведено изучение кинетики образования орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз  $C_{60}$  при различных давлениях и температурах, ставшее основанием для разработки методов синтеза однофазных поликристаллических и монокристаллических образцов O, T и R полимерных фаз  $C_{60}$ , позволивших впервые получить практически чистые образцы этих фаз и провести комплексное определение подлинно индивидуальных свойств этих веществ.
- 4) Выполнен структурный анализ димеризованного состояния  $C_{60}$  и O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$ , позволивший существенно уточнить структурные характеристики этих фаз.
- 5) Предсказано и экспериментально доказано существование явления «ориентационной» политипии для различных кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ .

- 6) Проведено определение индивидуальных колебательных спектров различных полимерных фаз  $C_{60}$  и предложена ИК-спектральная методика количественного молекулярного фракционного анализа продуктов полимеризации  $C_{60}$ .
- 7) Проведено определение термодинамических характеристик различных полимерных фаз  $C_{60}$  при температурах до 1000 К и давлениях до 2.0 ГПа и впервые построена равновесная р–Т фазовая диаграмма  $C_{60}$ .
- 8) Обнаружены явления фотоиндуцируемой и индуцируемой давлением полимеризации линейных (1D) полимеров  $C_{60}$ , приводящие к образованию новой кристаллической полимерной фазы  $C_{60}$ , на базе упаковки димеров линейных полимеров  $C_{60}$ .
- 9) Исследована зависимость реакционной способности полимерных фаз  $C_{60}$  от структуры полимеризованного состояния.

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

**Научная и практическая значимость работы.** Экспериментальные исследования и теоретический анализ индуцируемых давлением и температурой превращений фуллерена  $C_{60}$  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. Важным результатом работы стало развитие методики молекулярного фракционного анализа продуктов полимеризации  $C_{60}$ , позволяющей эффективно контролировать процессы твердофазной полимеризации, характеризовать степени превращения системы и идентифицировать полимолекулярные компоненты продуктов превращения.

Проведенное в работе определение р–Т областей существования различных состояний высокого давления, в сочетании с определением оптимальных маршрутов их синтеза, позволяет 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 и исследованы физико-химические и механические свойства новых углеродных материалов, ряд из которых уже сейчас может быть использован в качестве специальных конструкционных материалов. Открытие явлений «ориентационной» политипии полимерных фаз  $C_{60}$ , 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. Предложенная в работе методика получения растворимых фторированных полимеров  $C_{60}$ , защищенная патентом, открывает еще одно

направление синтеза новых классов углеродных соединений на основе химических производных различных типов полифуллеренов  $C_{60}$ .

#### **Защищаемые положения.**

- 1) Установлено, что первичным актом твердофазной полимеризации фуллерита  $C_{60}$  под давлением является димеризация молекул  $C_{60}$ . В результате изучения кинетики индуцируемой давлением димеризации  $C_{60}$  впервые проведено прямое экспериментальное определение энергии активации твердофазной реакции (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$  в условиях простой кубической (ПК) и гранецентрированной кубической (ГЦК) фаз фуллерита  $C_{60}$ . 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  $C_{60}$ .
- 2) Определена неравновесная р–Т диаграмма состояний высокого давления, образующихся в результате термобарической обработки фуллерита  $C_{60}$ , и осуществлена классификация этих углеродных состояний. Показано, что индуцируемая высокими давлениями и температурами полимеризация  $C_{60}$  может сопровождаться образованием как кристаллических (О, Т, R), так и разупорядоченных (ГЦК высокого давления) полимерных фаз на основе линейных, двумерных и трехмерных полимеров  $C_{60}$ .
- 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 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, О, Т и R полимерных фаз  $C_{60}$ . Интерпретация спектров комбинационного рассеяния света (КР) и инфракрасных (ИК) спектров, выделение характеристических линий димерных молекул и О, Т, R полимеров  $C_{60}$  в КР и ИК спектрах. Спектроскопические методики качественного и количественного молекулярного фракционного анализа продуктов полимеризации фуллерена  $C_{60}$ .
- 6) Определение термодинамических функций полимерных фаз  $C_{60}$ , построение равновесной р–Т диаграммы состояния  $C_{60}$  в области давлений до 2.0 ГПа и температур до 1000 К.
- 7) Определение зависимости реакционной способности различных 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.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора состоял в постановке задач настоящего исследования, непосредственном выполнении программ экспериментов, связанных с изучением превращений исследуемых систем при высоких давлениях и

температурах, разработкой методов получения однофазных образцов различных полимерных фаз высокого давления  $C_{60}$ , планировании и координации работ по изучению свойств полученных материалов, выполнявшихся в соавторстве с другими исследователями, обработке результатов и написании публикаций.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований были представлены 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)

**Публикации.** Результаты исследований полимерных фаз высокого давления фуллерена  $C_{60}$  представлены в 75 статьях в реферируемых российских и международных журналах. На основе материалов работы получен один международный патент.

**Благодарности.** Считаю своим долгом выразить особую признательность за замечательную атмосферу многолетнего творческого содружества моим постоянным соавторам А.В. Рахманиной и В.Н. Агафонову. Я искренне благодарю за помощь в проведении совместных исследований, интерпретации полученных результатов и плодотворные обсуждения, благодаря которым стало возможным появление настоящей диссертации, Е.Н. Яковлева, А.В. Дзябченко, В.М. Сенявина, М.В. Коробова, А.Г. Богачева, А.А. Маркина, В.Н. Хабашеску, В.Д. Бланка, С.Г. Бугу, М.Ю. Попова, К.П. Мелетова, Т.Л. Макарову, Е.А. Жилинскую, Л.А. Чернозатонского, В.П. Дмитриева, А. Шварка, Р. Сеоля, Р. Море, П. Лануа, Ж. Мюсфельд, Р. Папуляра, С. Ролса, Ж. Хайнса. Я также глубоко признателен директору С.М. Стишову и всем сотрудни-



кам Института физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН за постоянное содействие и помощь в проведении работы.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 9 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 361 наименований и приложения. Работа изложена на 352 страницах, включает 140 рисунков и 35 таблиц.

### **Основное содержание диссертации**

**Введение.** Во введении дается обоснование актуальности, фундаментальной и практической значимости работы, сформулированы ее цели, научная новизна и основные защищаемые положения.

#### **Глава 1. Полифуллерены, как новые формы углерода**

**Углеродные материалы. Общий обзор.** Согласно принятой схеме классификации углеродных материалов, предложенной Хейманом и др. [2], каждое валентное состояние углерода порождает отдельный класс аллотропных форм, характеризующихся различным типом полимерной связности. Кристаллической формой, соответствующей  $sp^3$ -гибризованному 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 (1D) полимер углерода. Наряду с материалами на основе чистых  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$ -гибризованных состояний углерода существует ряд твердых модификаций, относящихся к переходным формам углерода. Эта совокупность материалов в свою очередь может быть разделена на две группы.

Первую группу, называемую группой «смешанных форм углерода», образуют материалы на основе смесей углеродных атомов, находящихся в  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$ -гибризованных состояниях, 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 как  $sp^n$ , 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 включаются различные моноциклические структуры с  $1 < n < 2$ . Вторую подгруппу промежуточных форм углерода со значениями “n” из интервала  $2 < n < 3$  образуют различные полностью или частично замкнутые сетчатые углеродные структуры типа фуллеренов, нанотрубок, тороидальных молекул  $C_{120}$ ,  $C_{360}$  и других. Нецелочисленное, дробное значение степени гибридизации в промежуточных формах углерода связано с кривизной сетчатого углеродного каркаса этих материалов. Вследствие этого степень гибридизации атомов углерода в молекуле  $C_{60}$  определяется как  $n = 2.28$ . Система классификации аллотропных форм углерода [2] до недавнего времени позволяла классифицировать основную массу углеродных материалов. Однако сегодня она должна быть дополнена еще одним классом материалов, объединяющим «смешанные промежуточные формы углерода». К данному классу материалов относятся упорядоченные и неупорядоченные углерод-

ные структуры на базе 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 полимеризованные состояния  $C_{60}$ , объекты настоящего исследования.

**Фуллерен  $C_{60}$ .** Молекула  $C_{60}$  представляет собой усеченный икосаэдр, в 60 вершинах которого расположены атомы углерода. Структура характеризуется наличием 20 гексагональных и 12 пентагональных граней. 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, 20 осей 3-его порядка и 30 осей 2-ого порядка. Длина двойной C=C связи в молекуле  $C_{60}$  по различным данным составляет 1.39–1.40 Å, длина одинарной C–C связи 1.44–1.46 Å.

**Колебательные спектры  $C_{60}$ .** Разложение колебательного представления  $C_{60}$  на неприводимые представления группы  $I_h$  имеет вид [3]:

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

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

Экспериментальные исследования показали, что ИК спектр  $C_{60}$  действительно состоит из четырех интенсивных линий при 528, 577, 1183 и 1429  $\text{см}^{-1}$ , а в КР спектре наблюдаются 10 интенсивных линий при 271, 433, 496, 710, 774, 1099, 1250, 1426, 1470 и 1575  $\text{см}^{-1}$ , которые были интерпретированы как колебания  $A_g$  и  $H_g$  симметрии.

**Кристаллические фазы фуллерена  $C_{60}$ .** Кристаллизация  $C_{60}$  приводит к образованию кубической гранецентрированной (ГЦК) фазы (пространственная группа –  $Fm\bar{3}m$ ), которая является стабильной модификацией  $C_{60}$  при атмосферном давлении и комнатной температуре. Расстояние между центрами соседних молекул  $C_{60}$  в ГЦК фазе составляет 10.02 Å, параметр ячейки  $a = 14.17$  Å. Молекулы  $C_{60}$  в ГЦК фазе находятся в состоянии почти «свободного» вращения с тремя степенями вращательной свободы. При температуре 260 К ГЦК фаза фуллерита  $C_{60}$  претерпевает фазовый переход в низкотемпературную простую кубическую (ПК) фазу (пространственная группа –  $Pa\bar{3}$ ). Исследования ПК фазы  $C_{60}$  показали, что оптимальное описание дифракционных данных достигается в предположении о существовании двух (Р и Н) ориентаций  $C_{60}$  в ПК фазе, соотношение которых определяется значениями температуры и давления. При температуре ~90 К система переходит в ориентационно замороженное состояние (ориентационное стекло) [4].

**Термодинамические свойства конденсированных состояний  $C_{60}$ .** Проведя анализ известных работ по изучению термодинамических характеристик фуллерита  $C_{60}$ , Дикей и Кабо [5] предложили принять в качестве рекомендуемых значений энергии сгорания, энтальпии сгорания и энтальпии образования ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$

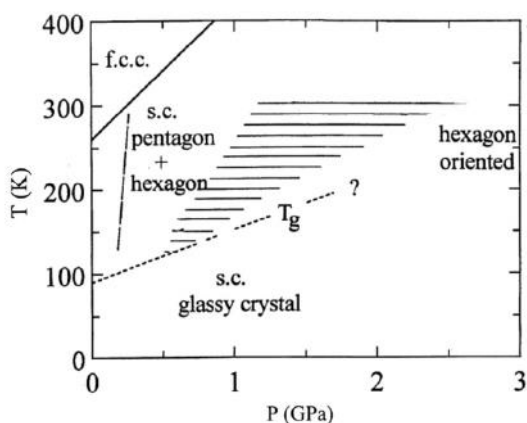


Рис. 1. Фрагмент низкотемпературной части фазовой диаграммы  $C_{60}$  [6].

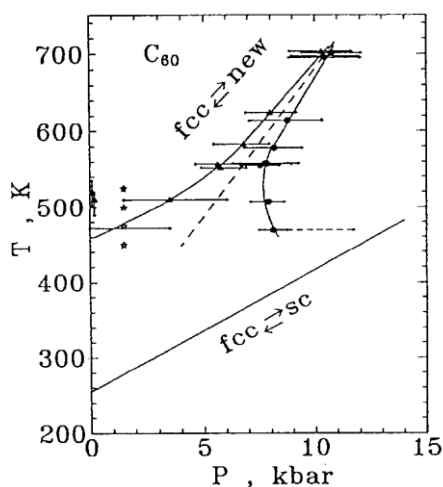


Рис. 2. Фазовая диаграмма  $C_{60}$  по данным Башкина и др. [7].

Идентификацию полимерных фаз высокого давления впервые удалось осуществить группам Ивасы [8] и Нунеса-Ригуэйро [9]. Исследуя продукты превращения мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$  при давлении 5 ГПа и температурах 300–800°C, Иваса с соавторами [8] идентифицировали две полимерные фазы высокого давления  $C_{60}$ . Одна из них, формирующаяся при температурах 300–400°C, была определена как ГЦК фаза высокого давления, ГЦК( $pC_{60}$ ), с параметром решетки 13.6 Å, другая, существующая при температурах 500–800°C, как ромбоэдрическая фаза высокого давления R( $pC_{60}$ ).

В результате анализа материалов, полученных при 4 ГПа–700°C, 3 ГПа–600°C и 8 ГПа–300°C (Рис. 3), Нунес-Ригуэйро и др. выделили три типа полимерных фаз  $C_{60}$ , которые были идентифицированы как орторомбическая (O), тетрагональная (T) и ромбоэдрическая (R) фазы [9]. Авторы [9] определили параметры решеток полимерных фаз  $C_{60}$  и предложили 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) геометрией полимерного слоя (Рис. 3).

следующие величины:  $\Delta_c U^\circ = -36017$  Дж/г,  $\Delta_c H^\circ = -25956$ ,  $\Delta_f H^\circ = 2346$  кДж/моль. С учетом энтальпии сублимации  $C_{60}$   $\Delta_{sub} H^\circ_{298.19} = 183.7$  кДж/моль, энтальпия образования  $C_{60}$  в газовой фазе  $\Delta_f H^\circ(g)$  составит  $2530 \pm 13$  кДж/моль. В работе [5] были предложены и рекомендуемые значения термодинамических функций кристаллических фаз  $C_{60}$  в интервалах температур 0–1000 К.

**Фуллерен  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах.** На Рис. 1 представлен фрагмент низкотемпературной части фазовой

диаграммы  $C_{60}$  по данным обзора [6]. Согласно Рис. 1, структура p–T диаграммы в данной области определяется положением линий фазовых равновесий между ГЦК и ПК фазами, вращательным и стеклообразным состояниями ПК фазы, а также «фазовыми» границами между состояниями с различным соотношением P и H конфигураций в ПК фазе.

Исследование фазового перехода между мономерными и полимерными состояниями  $C_{60}$  при давлениях до 1.5 ГПа и температурах до 700 К было проведено Башкиным и др. [7], которым удалось определить положение линии равновесия между мономерной ГЦК фазой  $C_{60}$  и полимерными состояниями системы (Рис. 2).

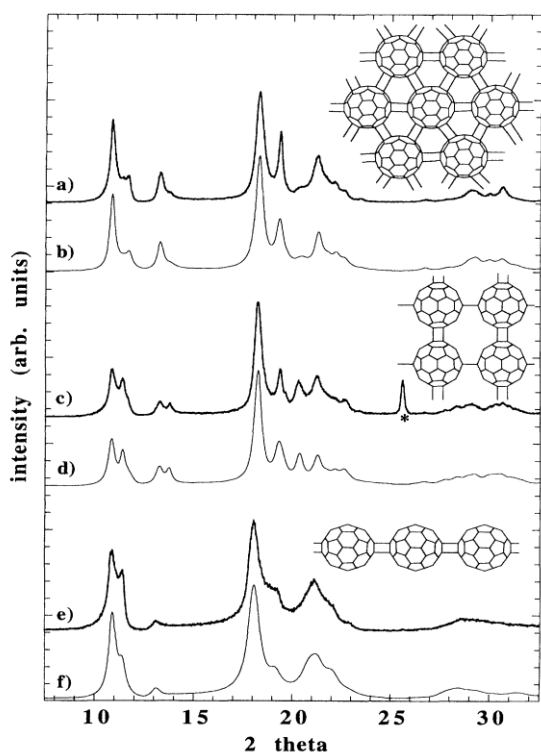


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные дифрактограммы R фазы (a, b), смеси R и T фаз (c, d) и O (e, f) фазы  $C_{60}$ . На вставках показаны модели структурных элементов R, T и O полимерных фаз  $C_{60}$  [9].

стве 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.

## Глава 2. Экспериментальная часть

**Материалы.** Исходным материалом в данной работе являлась ГЦК фаза фуллерита  $C_{60}$  производства фирмы «Term USA». Фуллерит  $C_{60}$  использовался как в форме мелкокристаллического порошка (с размером зерен 40–150 микрон), так и в форме крупных (размером от 0.3 до 8 мм) монокристаллов, полученных в результате вакуумной перекристаллизации товарного фуллерита  $C_{60}$ . Монокристаллы  $C_{60}$  были синтезированы в Институте физики твердого тела РАН В.И. Кулаковым.

**Методика исследований и аппаратура высокого давления.** С методической точки зрения экспериментальные исследования, проведенные при высоких давлениях, делятся на две категории: *ex situ* и *in situ* исследований. Основная масса результатов получена с использованием *ex situ* варианта исследований. Данная методика предназначена для изучения необратимых превращений исследуемых систем при высоких давлениях и температурах. При этом состояния высокого давления, образующиеся в результате обработки исходного материала при различных давлениях, температурах и временах изотермической выдержки, сохраняются методом закалки под давлением и

Для O и T фаз была предложена пространственная группа  $Immm$ , для R фазы –  $R\bar{3}m$ . Последующие исследования показали, что, несмотря на правильность предложенных моделей полимерных фаз высокого давления  $C_{60}$ , как молекулярных упаковок 1D и 2D полимеров, данные по свойствам и p–T областям существования этих фаз  $C_{60}$ , требовали существенного уточнения. Было очевидно, что для получения 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 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.

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).

*Ex situ* исследования в области давлений до 10 ГПа проводились на прессе ДОО 48, оборудованном системой электрического нагрева с модулем-контроллером температуры. Определение давления проводилось на основании калибровочных кривых зависимости давления от величины нагрузки пресса, построенных при комнатной температуре с использованием данных по изменению электросопротивления в точках индуцируемых давлением фазовых переходов в реперных металлах, в качестве которых обычно использовались  $\text{Bi}$ ,  $\text{Ba}$  и  $\text{Sn}$ , и зависимости электросопротивления манганина от давления. При этом в качестве величин давления в точках фазовых переходов при комнатной температуре приняты следующие значения:  $\text{Bi I-II} - 2.55$ ,  $\text{Bi II-III} - 2.7$ ,  $\text{Bi III-V} - 7.7$ ,  $\text{Ba I-II} - 5.5$ ,  $\text{Sn I-II} - 9.4$  ГПа.

В работе использовались четыре типа камер высокого давления, разработанных в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН: «Максим», «Чечевица», «Тороид» и «Двойной Тороид». Исследования превращений при давлениях выше 10 ГПа проводились в Лаборатории «Магмы и вулканов» университета г. Клермон-Ферран (Франция) на многопуансонном аппарате типа «разрезной сферы» (USSA – 2000).

*In situ* исследования поведения фуллерита  $\text{C}_{60}$  под давлением проводились с использованием различных алмазных камер высокого давления (АКВД). В качестве жидких сред, передающих давление, использовались метанол-этаноловая смесь состава 4:1 и силиконовое масло, в качестве твердой среды, передающей давление, –  $\text{NaCl}$ . Датчиками давления обычно являлись кристаллы рубина, средним размером ~2–4 мкм. Определение давления осуществлялось на основании зависимости величины смещения  $R_1$  (694.2 нм) линии спектра люминисценции рубина от давления. В ходе рентгеновских исследований измерение давления в камере проводилось также на основе уравнения состояния  $\text{NaCl}$ .

Изучение превращений фуллерита  $\text{C}_{60}$  при комнатной температуре и давлениях до 40 ГПа в условиях высоких сдвиговых деформаций проводилось в группе В.Д. Бланка с использованием оптической сдвиговой КВД с алмазными наковальнями.

Исследования превращений  $\text{O}$  полимерной фазы  $\text{C}_{60}$  при высоких давлениях методом КР проводились в Институте физики твердого тела РАН на аппаратном комплексе, разработанном К.П. Мелетовым.

*In situ* рентгеновские исследования превращений различных фаз  $\text{C}_{60}$  при высоких давлениях проводились на АКВД в группе Ж. Хейнса в Лаборатории физической химии конденсированных материалов университета Монпелье II (Франция).

Съемка дифрактограмм с использованием синхротронного рентгеновского излучения проводилась на Европейском источнике синхротронного излучения в Гренобле (Франция) на  $\text{VM01A}$  линии ( $\lambda=0.700 \text{ \AA}$ ) в группе В.П. Дмитриева.

**Методы исследования материалов.** Рентгеновские исследования порошков полученных состояний высокого давления проводились в основном на дифрактометрах ДРОН-3 и INEL CPS120, оснащенных позиционно-чувствительным детектором, с использованием  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучения. Рентгеновская съемка монокристаллических образцов осуществлялась на дифрактометре ENRAF-NONIUS CAD-4 с использованием  $\text{MoK}_{\alpha}$  излучения.

ИК спектры образцов снимались с помощью спектрометра Specord M80 (Карл Цейсс Йена) с использованием таблеток из KBr.

КР спектры 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.

Электронно-микроскопические исследования образцов проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа DSM 982 Gemini. Микроскопические исследования методом атомной силовой микроскопии (АСМ) выполнялись на приборе Nanoscope III (Digital Instruments).

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.

### Глава 3. Превращения фуллерита $\text{C}_{60}$ при высоких давлениях

#### Превращения фуллерита $\text{C}_{60}$ при высоких давлениях и сдвиговых деформациях.

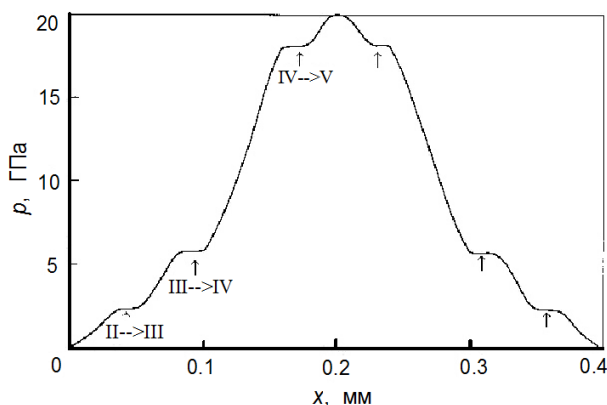


Рис. 4. Распределение давления в образце фуллерита  $\text{C}_{60}$  после его нагружения до 40 ГПа и сдвиговой деформации на общий угол  $40^\circ$ .

площадки.

На Рис. 4 показано распределение давления в образце  $\text{C}_{60}$ , усредненное по пяти диаметральному сечениям, после нагружения до 40 ГПа и воздействия сдвиговой деформации на общий угол  $40^\circ$ . На 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

Состояние образцов в сдвиговой КВД регистрировалось по их изображениям в проходящем свете в видимом диапазоне и в инфракрасном (с помощью электронного оптического преобразователя) диапазоне 900–1000 нм. Спектры, индуцируемой лазерным излучением флуоресценции частиц рубина, регистрируемые с шагом  $\sim 10$  мкм вдоль диаметра образца, позволяли получать распределение давления вдоль любого произвольно выбранного диаметрального сечения рабочей площадки.

возникают на границах фаз. Аномалии в распределении давления коррелируют с наблюдаемыми оптически границами между различными идентифицируемыми состояниями  $C_{60}$ , помеченными римскими цифрами I–V, которые имеют разные коэффициенты поглощения в видимом и ближнем ИК диапазонах (Таблица 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. Переходы I–II и II–III являются обратимыми, а состояния IV и V остаются метастабильными при нормальных условиях.

<b>Таблица 1.</b> Превращения фуллерита $C_{60}$ при комнатной температуре в условиях комбинированного воздействия высоких давлений и 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	↔		↔	→	→
Видимая область ИК	Желтый Прозрачный	Красный Прозрачный	Непрозрачный Прозрачный	Непрозрачный Непрозрачный	Прозрачный 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 $C_{60}$

В ходе исследований было обнаружено, что сдвиговая деформация образца при давлении 20 ГПа сопровождается образованием борозд на поверхности алмазной наковальни. Данный факт свидетельствует о том, что твердость состояния V, образующегося при давлениях выше 18 ГПа, сопоставима с твердостью алмаза.

На основе изучения выделенных состояний высокого давления методами просвечивающей электронной микроскопии и КР спектроскопии образцов проведена их идентификация, результаты которой представлены в Таблице 1.

**Превращения фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах.** На основе *ex situ* изучения рентгеновских дифрактограмм, КР и ИК спектров продуктов обработки фуллерита  $C_{60}$  при различных давлениях и температурах проведена идентификация образующихся состояний высокого давления, результаты которой представлены на  $p$ – $T$  диаграмме, приведенной на Рис. 5. Данная диаграмма не является классической фазовой диаграммой. Рис. 5 представляет неравновесную «кинетическую»  $p$ – $T$  диаграмму превращений, 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 кружки, 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 крести-

ком в центре означают разупорядоченные низкомолекулярные ГЦК фазы высокого давления (ГЦК<sub>ВД</sub>). Дифрактограммы этих состояний качественно соответствуют дифрактограмме разупорядоченной ГЦК фазы C<sub>60</sub>. Возникновение такого рода состояний является следствием частичной неупорядоченной полимеризации молекул ГЦК фазы фуллерита C<sub>60</sub>, при которой изначально существует равная вероятность образования ковалентных межмолекулярных связей с любой из 12 ближайших соседних молекул C<sub>60</sub>. Пентагонами и пентагонами с точкой на диаграмме выделены различные

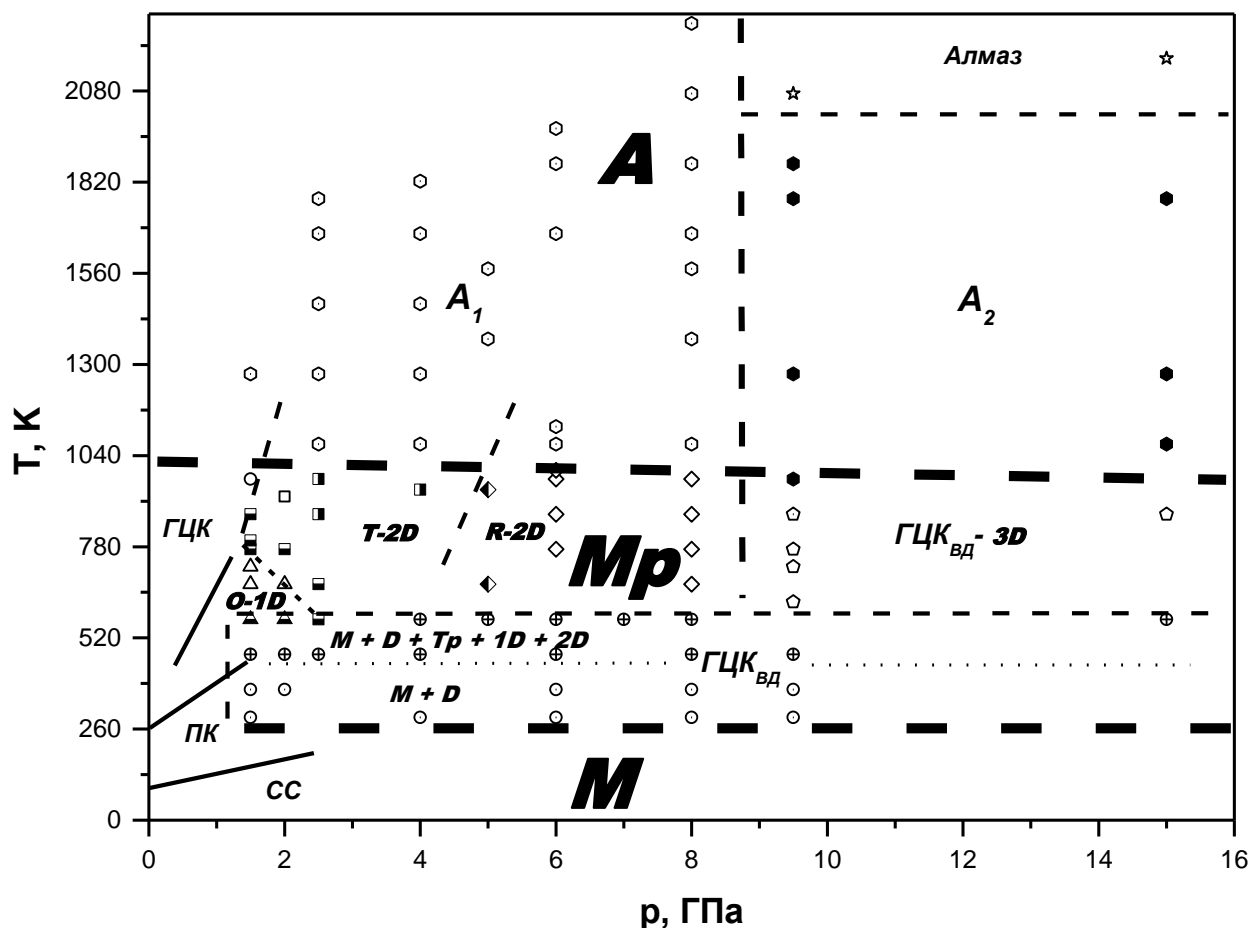


Рис. 5.  $p$ - $T$  диаграмма существования атомных (А), молекулярных (М) и полимолекулярных (Мр) углеродных структур, образующихся в результате обработки фуллерита C<sub>60</sub> в условиях квазигидростатического сжатия. Сплошными линиями показаны линии фазовых равновесий между мономерной ГЦК и полимеризованными состояниями C<sub>60</sub>, мономерными ГЦК и ПК фазами C<sub>60</sub>, мономерной ПК фазой и стеклообразным состоянием (сс) C<sub>60</sub> по литературным данным [4–7].

трехмернополимеризованные (3D) разупорядоченные ГЦК фазы C<sub>60</sub> высокого давления (ГЦК<sub>ВД</sub>-3D). Черные гексагоны соответствуют атомным углеродным состояниям, образующихся на основе продуктов термобарической деструкции 3D полимеризованных состояний C<sub>60</sub> при давлениях выше 9 ГПа. Звездочкой отмечены  $p$ ,  $T$  параметры образования алмаза. Частично заштрихованные треугольники, квадраты и ромбы свидетельствуют о присутствии в образцах О, Т и R фаз примесей других полимерных фаз.



Используя в качестве критерия классификации тип основного структурообразующего элемента: атом, молекула, полимолекулярный кластер, состояния высокого давления можно разделить, как минимум, на 3 класса углеродных структур: (i) чисто «молекулярные» (М), в которых структурообразующим элементом является индивидуальная молекула  $C_{60}$ ; (ii) полимолекулярные (Мр), в которых структурными единицами являются различные полимерные кластеры  $C_{60}$ ; и (iii) атомные (А), представляющие собой разные композиции неупорядоченных и двумерно- или трехмерно-упорядоченных состояний углерода, в которых выделение кластера  $C_{60}$  различными физическими методами уже невозможно.

Приведенные 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.

Полученные результаты свидетельствуют о качественном различии полимеризованных состояний  $C_{60}$ , образующихся при температурах  $\sim 575$ – $1000$  К в областях давлений ниже и выше 9 ГПа. В отличие от кристаллических О, Т, R полимерных фаз высокого давления, образующихся при давлениях ниже 9 ГПа на основе 1D и 2D полимеров  $C_{60}$ , 3D углеродные состояния, получаемые при давлениях выше 9 ГПа, уже не демонстрируют кристаллического упорядочения.

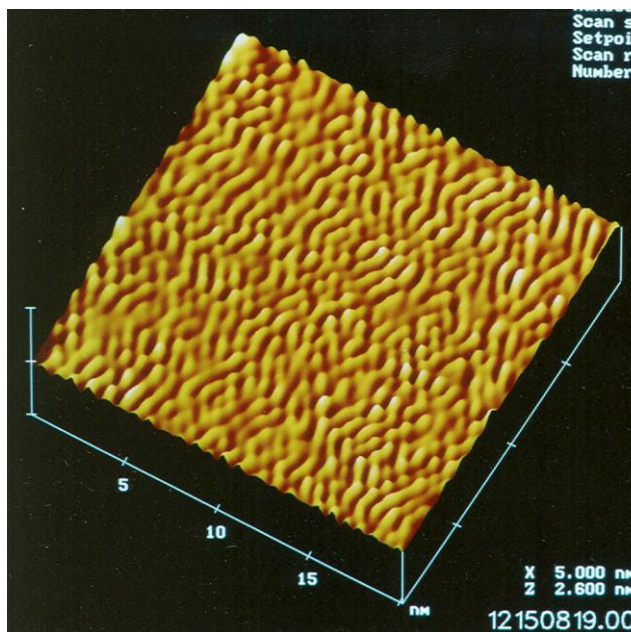


Рис. 6. АСМ изображение скола образца 3D полимеризованного состояния  $C_{60}$ , полученного при 9.5 ГПа и 673 К.

наблюдается областей с высокими степенями упорядочения дальнего порядка. На снимках отчетливо видно образование, цепных структур линейно и угловарно соединенных молекул  $C_{60}$ , различной длины и формы. Количественный анализ изображений исследуемого образца 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  $6.5 \pm 0.4$  Å,

Доказательством того, что молекулярные кластеры  $C_{60}$  остаются структурообразующими элементами этих 3D углеродных материалов служат масс-спектры образцов и результаты их микроскопических исследований. АСМ изображения сколов образца, синтезированного при 9.5 ГПа и 673 К (Рис. 6), наглядно показывают, что структура трехмерных полимеризованных состояний  $C_{60}$  не является упорядоченной. Данные изображения, обеспечивающие молекулярное разрешение, свидетельствуют о том, что высокие степени упорядочения, характерные для исходной мономерной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ , утрачиваются в трехмерном полимеризованном состоянии  $C_{60}$ . В образцах уже не

а между цепями, усредненная по 117 измерениям,  $7.7 \pm 0.6$  Å. Полученное значение межмолекулярных расстояний в 3D полимеризованном состоянии  $C_{60}$  показывает, что оно существенно меньше не только межмолекулярных расстояний в мономерной ГЦК фазе фуллерита  $C_{60}$  (10.02 Å), но и межмолекулярных расстояний, характерных для любой, O (9.098 Å), T (9.097 Å) или R (9.204 Å), из полимерных фаз  $C_{60}$ , образующихся за счет реакций (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$ . Это позволяет заключить, что тип связи кластеров  $C_{60}$  в 3D полимерном состоянии может отличаться от типа межмолекулярной связи в 1D и 2D полимерах  $C_{60}$ . Как результат в системе наблюдается резкое возрастание плотности, которая увеличивается от  $1.99$  г/см<sup>3</sup>, характерных для плотнейшей из 2D полимерных R фазы, до  $2.6 \pm 0.2$  г/см<sup>3</sup>, по данным пикнометрических измерений, для рассматриваемого 3D полимеризованного состояния  $C_{60}$ .

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 [10]. 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, упаковки димеров, тримеров, тетрамеров, других низкомолекулярных полимеров, как и упаковки линейных, T и R двумерных полимеров  $C_{60}$  – 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 особенностью слабых гелей является их склонность к золь – гель переходам, 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. 5), могут рассматриваться как линии переходов в гель-фракцию со стороны низко- и, соответственно, высокополимеризованных состояний  $C_{60}$ .

В чистой углеродной системе, каковой является фуллерит  $C_{60}$ , классическая задача о золь – гель переходе, помимо фундаментального, приобретает и большое практическое значение, поскольку трехмерные сетки такого рода образуют особый класс сверхтвердых углеродных материалов.

#### **Глава 4. Индуцируемая давлением димеризация $C_{60}$**

**Кинетика индуцируемой давлением твердофазной димеризация  $C_{60}$ .** В чистом фуллерите  $C_{60}$  полимеризация осуществляется, прежде всего, за счет реакции (2+2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$ . Впервые возможность образования димерных молекул  $(C_{60})_2$  в результате индуцируемой давлением твердофазной димеризации  $C_{60}$  была отмечена нами на основании сравнительного анализа расчетных КР и ИК спектров нейтральных димерных молекул  $(C_{60})_2$  [11] и спектров углеродных материалов, полученных в результате обработки ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$  при давлениях 1.2–8.0 ГПа и температурах 293–723 К. КР спектры указанных образцов выявили наличие

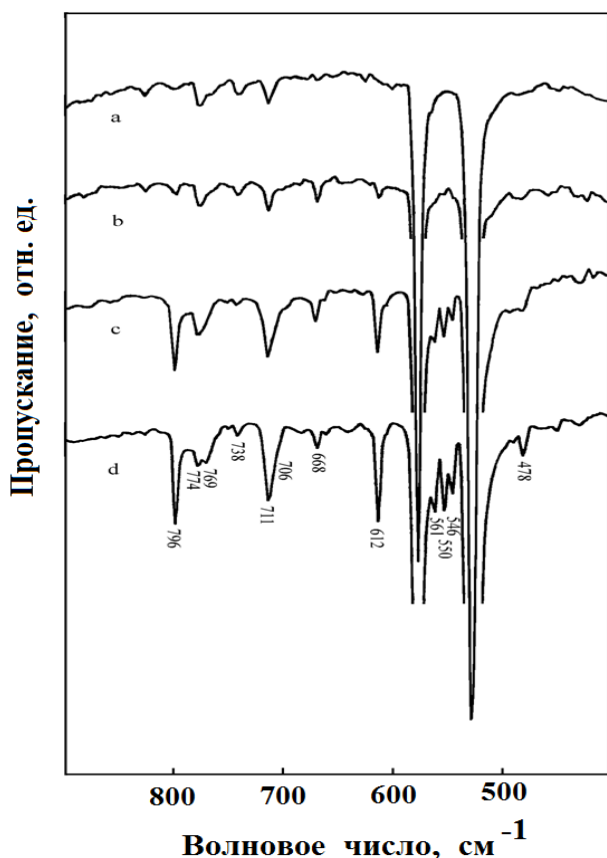


Рис. 7. ИК спектры фуллерита  $C_{60}$  (a) и образцов, полученных в результате его обработки при 293 К и 1.5(b), 4.0(c) и 6.0(d) ГПа.

с повышением давления 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  $cm^{-1}$ ), что свидетельствует о понижении симметрии  $C_{60}$ . Появление колебания при 612  $cm^{-1}$ , не имеющего аналога в молекуле  $C_{60}$ , говорит об образовании новых ковалентных связей под давлением уже при комнатной температуре. Из Рис. 7 следует также, что содержание димера в рассматриваемых образцах определяется давлением обработки.

С целью изучения возможности получения чистой димерной фазы  $(C_{60})_2$  в работе было проведено изучение кинетики димеризации для ряда изобарических сечений  $p$ - $T$  диаграммы. 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. Фрагмент  $p$ - $T$  диаграммы  $C_{60}$  (Рис. 8) позволяет заключить, что при 1.5 ГПа температура перехода между ПК и ГЦК фазами фуллерита составляет  $\sim 420$  К. Следуя этой оценке, кинетические исследования проводились в диапазоне 373–473 К, простирающемся на  $\sim 50$  К в области существования как ПК, так и ГЦК фаз  $C_{60}$ . Т.о., синтез димеризованных состояний осуществлялся при температурах 373, 383, 373, 383, 393, 403, 413, 423, 433, 453, 473 К, отмеченных черными кружками на Рис. 8.

линии при 96  $cm^{-1}$  и смягчение  $A_g(2)$  моды молекулы  $C_{60}$  от 1468 до 1462  $cm^{-1}$ , свидетельствующие об образовании молекул  $(C_{60})_2$ . В ИК спектрах присутствие димерных молекул  $(C_{60})_2$  проявляется в появлении ярких линий при 796, 612, 478  $cm^{-1}$ .

На Рис. 7 приведены ИК спектры исходной ГЦК фазы  $C_{60}$  и образцов, полученных в результате ее обработки в течение 1000 сек. при 1.5, 4.0, 6.0 ГПа и комнатной температуре, в интервале частот 400–900  $cm^{-1}$ , наиболее чувствительном к межшаровым колебаниям в димерной молекуле. Как следует из рисунка, наблюдаемая в спектре исходного фуллерита (Рис. 7a) слабая широкая полоса при 796  $cm^{-1}$  запрещенного по симметрии в молекуле  $C_{60}$  колебания уже при давлении обработки 1.5 ГПа (Рис. 7b) оформляется в линию, достигающую 1/3 интенсивностей соседних запрещенных мод. С

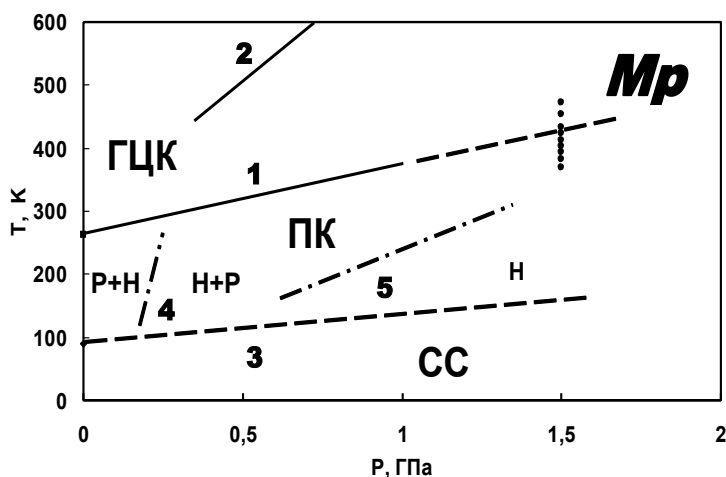


Рис. 8. Фрагмент фазовой диаграммы  $C_{60}$  по данным [6]. Кружками отмечены  $p$ ,  $T$  параметры экспериментов по изучению кинетики димеризации  $C_{60}$  при 1.5 ГПа.

ской полосы молекулы  $(C_{60})_2$  ( $796 \text{ см}^{-1}$ ) для образцов, полученных при 1.5 ГПа и различных температурах, показаны на Рис. 10. Приведенные 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. 8, области существования ПК фазы  $C_{60}$ , характеризуются выраженным периодом индукции и имеют вид 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 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. 9) полос поглощения при  $778$  и  $759 \text{ см}^{-1}$ , характерных для орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$ .

Содержание димерных молекул в образцах определяли на основе измерения оптической плотности полосы при  $796 \text{ см}^{-1}$ . На базе этих измерений получены значения степеней превращения ( $\alpha$ ) для реакции  $2C_{60} \rightarrow (C_{60})_2$  при различных температурах и временах изотермической выдержки. Дальнейшая обработка данных проведена в предположении, что индуцируемая давлением димеризация является необратимой реакцией второго порядка. В этом случае интегральная форма кинетического уравнения имеет вид:  $kt = \alpha / (1 - \alpha)$ , где  $k$  – константа скорости реакции,  $t$  – время обработки. Пользуясь этим уравнением, были рассчитаны значения константы скорости реакции димеризации при различных температурах, построены зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры. Затем на основе уравнения Аррениуса:  $k = A \exp(-E_a/RT)$  определены значения предэкспоненциального множителя и энергии активации реакции димеризации  $C_{60}$ , которые в варианте обработки данных на

В качестве иллюстрации на Рис. 9 представлены зависимости ИК спектров образцов, полученных при 1.5 ГПа, 423 К и временах изотермической выдержки 1, 10, 100, 1000, 10000 и 50000 секунд. Спектры наглядно демонстрируют изменения интенсивности характеристических линий димера при  $796, 478 \text{ см}^{-1}$  и др., что позволяет построить кинетические кривые, характеризующие реакцию димеризации.

Временные зависимости оптической плотности аналитической

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

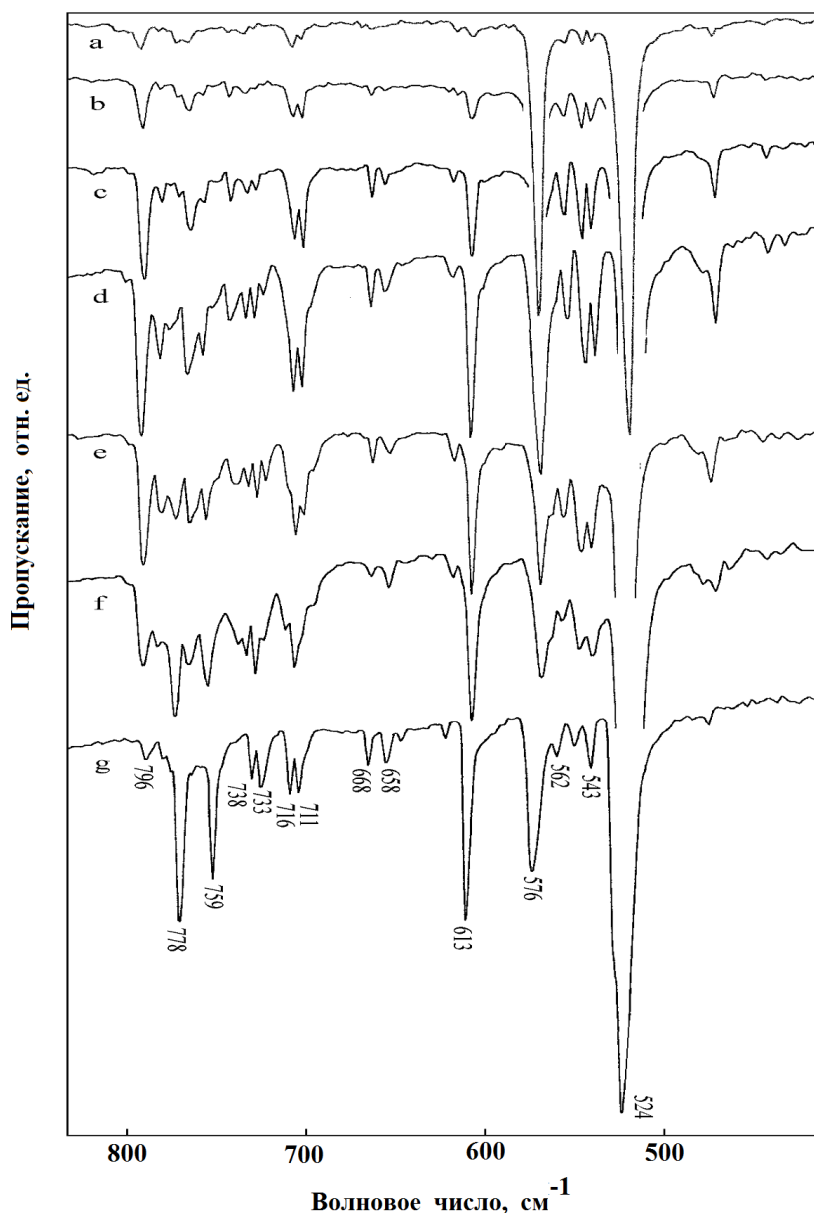


Рис. 9. ИК спектры образцов, полученных в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  при 1.5 ГПа, 423 К и временах изотермической выдержки: 1 (a), 10 (b), 100 (c), 1000 (d), 10000 (e), 50000 (f) секунд, и образца О полимерной фазы  $C_{60}$  (g).

$C_{60}$  при высоких давлениях.

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

Учитывая успешность предсказания кристаллической структуры мономерной фазы  $C_{60}$  с помощью программ расчета энергий молекулярных упаковок (PMC – Packing of Molecules in Crystals) и сравнения кристаллических структур (CRYCOM), развитых А.В. Дзябченко [12], эти программы были использованы для определения энергетически наиболее стабильных кристаллических упаковок молекул  $(C_{60})_2$ . Энергии кристаллических упаковок  $(C_{60})_2$  рассчитывались с использованием эмпирическо-

Экспериментальные данные были также обработаны отдельно, в рамках двух температурных диапазонов 373–413 и 423–453 К. Полученные величины энергий активации димеризации  $C_{60}$  в ПК и ГЦК фазах фуллерита составили  $137\pm 16$  и  $121\pm 22$  кДж/моль.

В результате изучения димеризации мономерных фаз  $C_{60}$  при высоких давлениях было показано, что она не приводит к образованию чистой димерной фазы, поскольку димер оказывается промежуточным продуктом превращения. Тем не менее, в работе были рассмотрены теоретические модели чистых димерных фаз и димеризованных состояний (ДС), реально получаемых в результате твердофазной димеризации

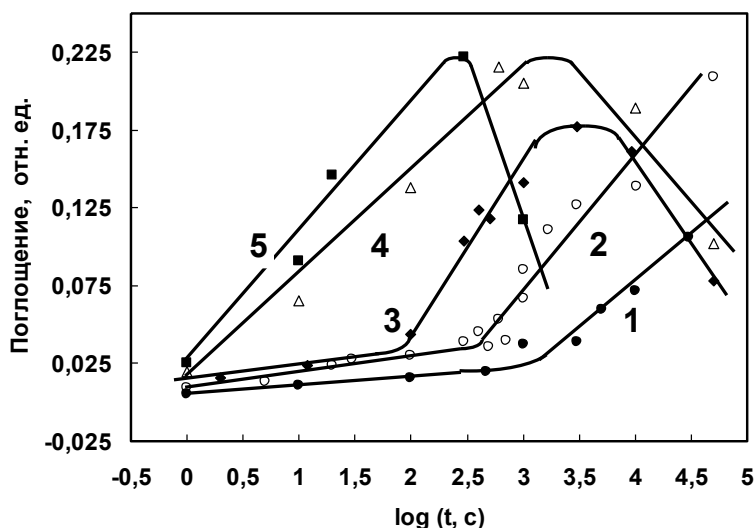


Рис. 10. Зависимости оптической плотности аналитической полосы молекулы  $(C_{60})_2$  от логарифма времени выдержки для образцов, полученных в результате обработки фуллерита при 1,5 ГПа и температурах: 373 (1), 393 (2), 413 (3), 423 (4) и 453 К (5).

соответствия между значениями плотности и энергии решетки.

**Структурные модели разупорядоченных упаковок димерных молекул.** Попытка построения структурной модели разупорядоченной димерной решетки была предпринята 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 ДС. 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. Сравнение экспериментальных и расчетных рентгенограмм реальных образцов и моделей ДС показало их соответствие на качественном уровне. Хотя на количественном уровне наблюдается их заметное 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  $C_{60}$ .

## Глава 5. Кристаллические полимерные фазы $C_{60}$ : получение, идентификация, определение структуры

**Орторомбическая полимерная фаза  $C_{60}$ .** Получение однофазных поликристаллических образцов О фазы  $C_{60}$ . Структурные модели О фазы. Состояние высокого давления, полученное при 8 ГПа и 573 К (Рис. 3е), Нунес-Ригуеиро и др. [9] идентифицировали как орторомбическую полимерную фазу ( $a=9.26$ ,  $b=9.88$ ,  $c=14.22$  Å) с симметрией типа *Immm*. Но, анализ представленных данных показывает, что они,

го межмолекулярного потенциала и минимизировались относительно параметров решетки в условиях фиксированной формы молекулы. Согласно полученным данным, различия энергий кристаллических упаковок димерных молекул, относящихся к различным пространственным группам симметрии, ограничены несколькими ккал/моль. Несмотря на то, что димерная фаза представляется фазой высокого давления  $C_{60}$ , среди рассмотренных моделей упаковок  $(C_{60})_2$  не наблюдается строгого

строго говоря, не соответствуют предложенной авторами структурной модели О полимерной фазы  $C_{60}$ , поскольку значение короткого параметра элементарной ячейки

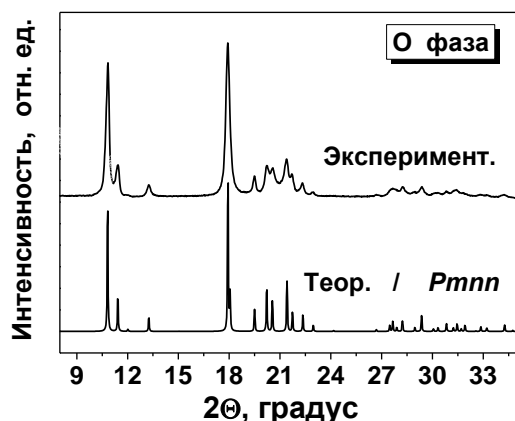


Рис. 11. Рентгеновские дифрактограммы образца О полимерной фазы  $C_{60}$  и расчетной дифрактограммы модели упаковки линейных полимеров  $C_{60}$  с  $Pmnn$  типом симметрии и значением угла поворота цепей  $78^\circ$ .

ГПа. На Рис. 11. показан рентгеновская дифрактограмма поликристаллического образца орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$ , полученного при 1.5 ГПа, 753 К и времени выдержки 20000 секунд. Индексирование дифрактограммы по одиннадцати разрешенным пикам с помощью программы DICVOL-91 дало орторомбическую объемноцентрированную ( $Immm$ ) ячейку с параметрами:  $a = 9.098$ ,  $b = 9.830$ ,  $c = 14.72$  Å, четко соответствующими метрике структурной модели фазы.

Электронно-микроскопические (СЭМ) изображения сколов полученных образцов О фазы (Рис. 12) подтверждают то, что именно линейные углеродные волокна являются структурообразующим элементом данной полимерной фазы  $C_{60}$ .

Уточнение структурной модели О фазы оказалось довольно сложной задачей

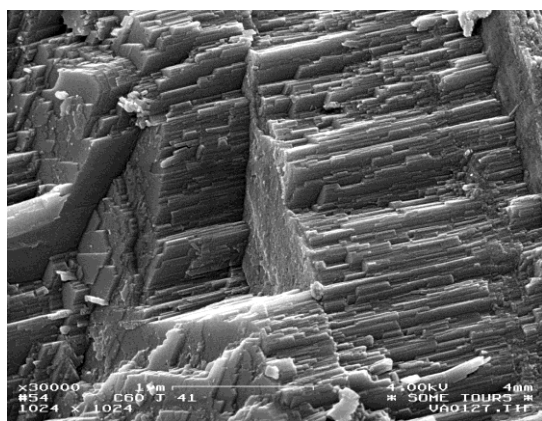


Рис. 12. СЭМ изображение образца О полимерной фазы  $C_{60}$ .

из-за явления ориентационной политипии, связанного с возможностью существования нескольких вариантов кристаллических упаковок линейных полимеров  $C_{60}$ , отличающихся характером их взаимной ориентации за счет различных углов поворота полимерных цепей вокруг своей оси. Поскольку попытка экспериментального определения значений угла поворота полимерных цепей на основе поликристаллических образцов не дала определенного результата, был предпринят расчет оптимальной упаковки полимерных цепей с помощью

программы РМС. Согласно расчету энергетически наиболее выгодной оказалась упаковка с углом поворота  $61^\circ$ , то есть с симметрией  $Pmnn$ . Схематически различие кристаллических упаковок цепных полимеров  $C_{60}$  с  $Immm$  и  $Pmnn$  типами симметрии по-

( $a=9.26$  Å), совпадающего в модели О фазы с расстоянием между центрами соседних молекул в полимерной цепи, оказывается значительно больше известных значений этого межмолекулярного расстояния, заключенных в диапазоне  $9.06-9.12$  Å.

В результате изучения кинетики образования различных полимеризованных состояний  $C_{60}$  нами было установлено, что для получения качественных образцов О полимерной фазы необходимо использовать не высокие ( $\sim 8.0$  ГПа), а пониженные давления синтеза в области  $1.5-2.0$

казано на Рис. 13. Из Рис. 13 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. С целью прямого экспериментального определения значения угла поворота ( $\Psi$ ) линейных полимеров друг относительно друга в О фазе были предприняты дополнительные исследования с использованием монокристаллических образцов О фазы.

**Получение монокристаллических образцов О фазы  $C_{60}$ . Уточнение структуры О фазы.** Синтез монокристаллических образцов О фазы осуществлен посредством полимеризации монокристаллов ГЦК фазы  $C_{60}$  в аппаратах высокого давления с

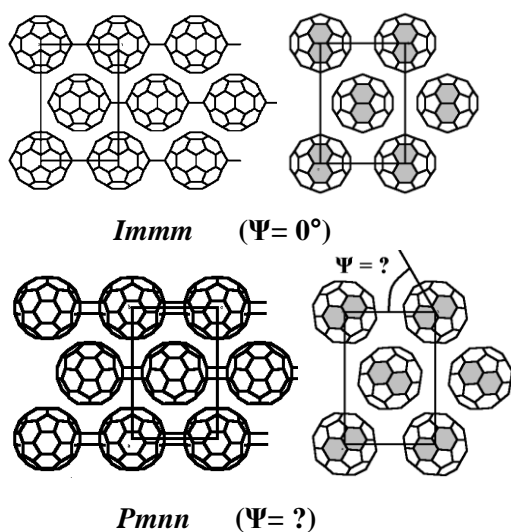


Рис. 13. Модели структур О полимерной фазы  $C_{60}$  с *Immm* ( $\psi=0^\circ$ ), *Immm* ( $\psi=90^\circ$ ) и *Pmnn* типами симметрии.

выраженным одноосным сжатием при использовании в качестве сред, передающих давление, твердых (гексагональный BN) или затвердевающих в процессе обработки (петролейный эфир, полисилоксановая жидкость) веществ. Полученные монокристаллические образцы имели достаточно высокое качество, о чем свидетельствует тот факт, что рентгеновская дифрактограмма кристалла, отобранного для структурного анализа с использованием монокристалльного дифрактометра содержала свыше 6000 рефлексов. В результате структурного анализа монокристаллического образца О фазы значения параметров ячейки составили:  $a=9.091$ ,  $b=9.780$ ,  $c=14.752$  Å, значение угла поворота цепных полимеров  $C_{60}$  –  $78^\circ$ , что говорит о *Pmnn* типе симметрии. Исследование монокристаллических образцов позволило уточнить и геометрические параметры цепного полимера  $C_{60}$ . При этом было показано, что одномерная полимеризация приводит к существенной деформации кластера  $C_{60}$ , особенно вдоль направления полимеризации. По этой причине размер кластера  $C_{60}$  вдоль направления полимерной цепи, составляет  $7.307$  Å, а по перпендикулярным направлениям базисных векторов элементарной ячейки  $7.02$  и  $7.03$  Å.

**Тетрагональная полимерная фаза  $C_{60}$ : Получение однофазных поликристаллических образцов Т фазы  $C_{60}$ . Структурные модели Т фазы.** Впервые образование тетрагональной, а точнее псевдотетрагональной, объемноцентрированной фазы в продуктах полимеризации фуллерита  $C_{60}$  при 3 ГПа и  $600^\circ\text{C}$  было обнаружено в работе Нунеса-Ригуэйро с соавторами [9], которые определили параметры ячейки этой полимерной фазы  $C_{60}$  ( $a = 9.09$ ,  $c = 14.95$  Å) и пространственную группу (*Immm*). Однако в работе были отмечены существенные трудности получения чистой Т фазы. Обычно Т фаза присутствовала в образцах в смесях с О или R фазами. Этот факт стал основанием для предположения о том, что Т фаза не имеет собственной области стабильности на р–Т диаграмме и не может быть получена в чистом виде.



Вместе с тем, теоретические расчеты показали, что «тетрагональный» полимерный слой  $C_{60}$  имеет тот же порядок стабильности, что и «ромбоэдрический». Учитывая это, мы предположили, что наглядным экспериментальным доказательством существования собственной области стабильности Т фазы на  $p$ - $T$  фазовой диаграмме могло бы стать ее получение из всех фаз, соседствующих с ней на диаграмме. То есть, была поставлена задача рассмотрения возможности синтеза Т фазы, используя различные маршруты или траектории  $p, T$  обработки фуллерита. В итоге были выбраны 3 маршрута (отмеченные стрелками 1, 2, 3 на Рис. 14) достижения точки диаграммы с координатами 2.2 ГПа и 873 К, выбранными в качестве  $p, T$  параметров синтеза Т фазы. Согласно Рис. 14, 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) и 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.

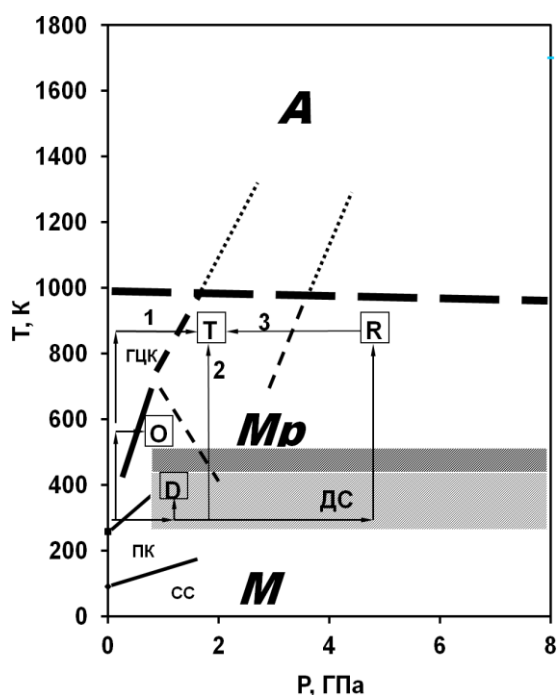


Рис. 14.  $p$ - $T$  диаграмма с указанием различных маршрутов достижения  $p, T$  параметров синтеза Т фазы.

Рентгенофазовый и ИК-спектральный анализ образцов показали, что полученные образцы, как правило, представляют собой смеси Т и R фаз, однако относительное содержание этих фаз в смесях зависит от маршрута обработки. Так, доли Т фазы в образцах, полученных с использованием 1, 2 и 3 вариантов обработки при временах изотермической выдержки 1 секунда, оказались равными 90, 65 и 15%. 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 1000 и 20000 секунд, соответственно. 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, с использованием программы DICVOL-91, позволила определить параметры элементарной ячейки,  $a=9.097$ ,  $c=15.04$  Å,  $V=1245$  Å<sup>3</sup>. Электронно-микроскопические изображения данного образца Т фазы (Рис. 15) наглядно передают слоистый характер структуры фазы.

Представленные результаты показали, что образование Т фазы возможно на базе

как мономерных, так полимерных состояний  $C_{60}$ , являющихся ближайшим окружением Т фазы на р–Т диаграмме. То есть, Т фаза представляет собой такую же индивидуальную полимеризованную фазу высокого давления как О и R фазы  $C_{60}$ . Но вопрос о пространственной группе оставался открытым, поскольку наряду с псевдотетрагональной моделью Т с симметрией  $Immm$ , возможна альтернативная модель фазы с подлинно тетрагональной  $P4_2/mmc$  симметрией. Сравнение потенциальных энергий этих моделей показывает предпочтительность второй из них.

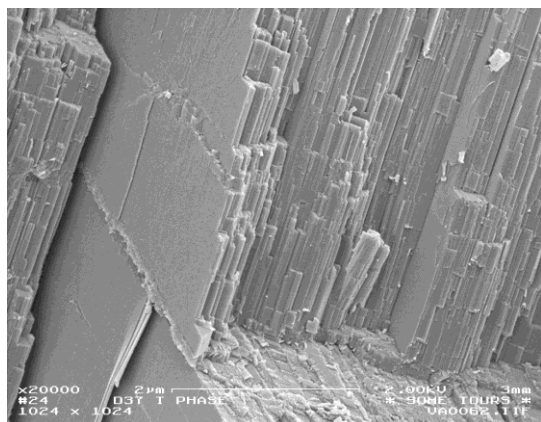


Рис. 15. СЭМ изображение образца Т полимерной фазы  $C_{60}$ .

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, показало, что дифрактограммы образцов, полученных с использованием маршрута 1, соответствуют расчетной дифрактограмме Т фазы с

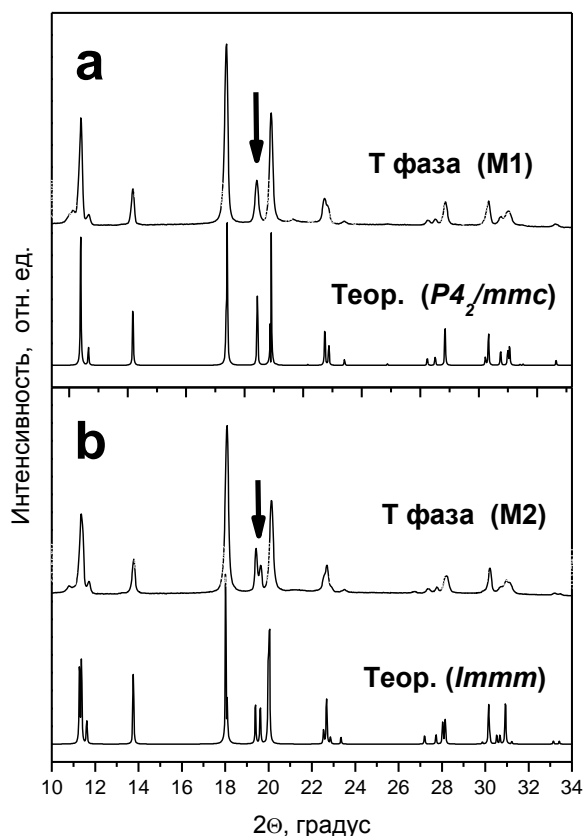


Рис. 16. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных с использованием 1(a) и 2(b) маршрутов синтеза Т полимерной фазы  $C_{60}$ , и расчетные дифрактограммы Т полимерной фазы  $C_{60}$  с  $P4_2/mmc$  и  $Immm$  типами симметрии.

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. 16, различие дифрактограмм, связанное с понижением симметрии структуры при переходе истинно тетрагонального  $P4_2/mmc$  к орторомбическому  $Immm$  типу симметрии Т фазы, четко 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. 17. Согласно данному рисунку все полимерные слои, формирующие упаковку с  $Immm$  типом симметрии, имеют одинаковую пространственную ориентацию, т.е. упаковка является одноориентационной. В варианте  $P4_2/mmc$  типа симметрии каждый последующий слой упаковки по-

вернут на  $90^\circ$  относительно предыдущего, т.е. упаковка является двуориентационной. Расчет потенциальной энергии двух рассматриваемых типов упаковок полимерных слоев  $C_{60}$  показал, что модель упаковки  $P4_2/mmc$  типа выгоднее по энергии по сравнению с  $Immm$  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. Дальнейшее уточнение структуры двух типов упаковок требовало получения монокристаллических образцов Т фазы с различным типом симметрии.

**Получение монокристаллических образцов Т фазы  $C_{60}$ . Уточнение структуры Т фазы.** Монокристаллы Т фазы были получены с использованием маршрута 1. Времена изотермической выдержки составляли 2000 секунд. Кристаллическая структура определялась прямым методом и уточнялась по методу наименьших квадратов с использованием пакета программного обеспечения SHELX. Количество собранных разрешенных рефлексов – 613, итоговое значение R фактора 0.075 получено для 493 рефлексов, интенсивности которых отвечали условию  $I > 3\sigma$ . В результате уточ-

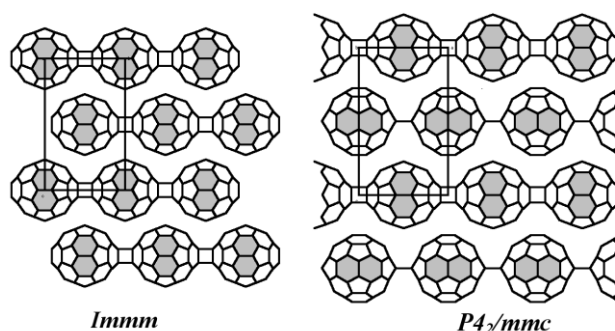


Рис. 17. Модели структур Т полимерной фазы  $C_{60}$  с  $Immm$  и  $P4_2/mmc$  типами симметрии.

нены значения параметров ячейки Т фазы ( $a=9.064$ ,  $c=15.039$  Å,  $V=1235.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $d_{расч}=1.937$  г/см<sup>3</sup>) и подтверждена пространственная группа  $P4_2/mmc$ . Данные анализа, координаты атомов и факторы фракционной занятости (F), помещены в Кембриджский центр кристаллографических данных (№ CCDC – 185539). Вместе с тем было установлено, что кристаллическая структура имеет слабую разупорядоченность: 84% атомов (и соответственно молекул  $C_{60}$ ) занимают позиции, отвечающие одной ориентации 2D полимеров, 16% – относятся к другой. Полагая, что полимерные слои являются строго упорядоченными, возникающую разупорядоченность Т фазы, можно представить, как нарушения последовательности упаковки слоев: 84% слоев соответствуют симметрии упаковки  $P4_2/mmc$ , а 16% –  $Immm$ .

Таким образом, несмотря на некоторую энергетическую предпочтительность упаковки полимерных слоев с  $P4_2/mmc$  типом симметрии, вытекающую из расчета энергий упаковок Т фазы, экспериментальные исследования показывают, что только синтез Т фазы непосредственно из мономерной ГЦК фазы фуллерита 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 других низкомолекулярных полимеризованных состояний  $C_{60}$  приводит к формированию Т фазы с преобладающим содержанием  $Immm$  варианта упаковки полимерных слоев.

**Ромбоэдрическая полимерная фаза  $C_{60}$ . Получение однофазных поликристаллических образцов R фазы  $C_{60}$ . Структурные модели R фазы.** Первые эксперимен-

тальные доказательства существования ромбоэдрической полимерной фазы в продуктах обработки фуллерита  $C_{60}$  были получены в работах Иваса [8] и Нунеса-Ригуэйро [9] с соавторами. Согласно данным группы Нунеса-Ригуэйро параметры ячейки R фазы составили:  $a=9.19$  и  $c=24.5$  Å, пространственная группа  $R\bar{3}m$ .

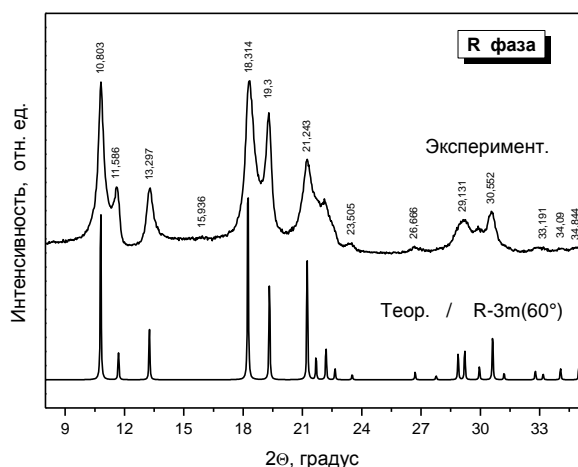


Рис. 18. Рентгеновская дифрактограмма образца R фазы  $C_{60}$  и расчетная дифрактограмма R фазы с  $R\bar{3}m(60^\circ)$  типом симметрии.

образующего слоя R фазы проявляется в характерных значениях наблюдаемых углов сколов, которые составляют 60 или 120°.

Полученные параметры ячейки R фазы ( $a=9.20$ ,  $c=24.61$  Å) практически совпадают с данными работ [8, 9], но нами был предложен иной тип пространственной группы –  $R\bar{3}m(60^\circ)$ , вместо  $R\bar{3}m$ . Обе модели представляют собой упаковки гексагональных полимерных слоев  $C_{60}$ , связанных слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Упаковки являются трехслойными ABC... типа. 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, в таком случае появляется возможность образова-

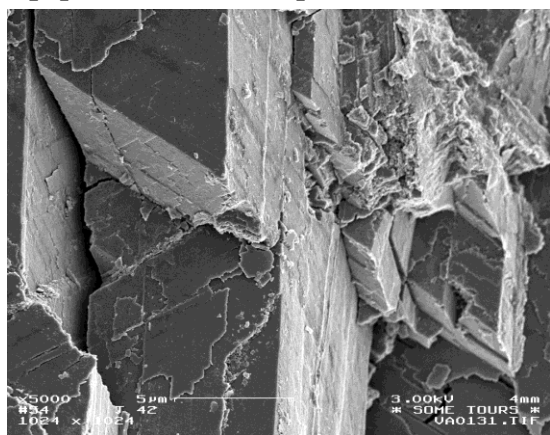


Рис. 19. СЭМ изображение образца R полимерной фазы  $C_{60}$ .

ния двух (I и II) типов слоев с различной ориентацией полимерных молекул, отличающихся поворотом  $C_{60}$  на угол 60°. При этом упаковки полимерных слоев I и II типа с одинаковой ABC... последовательностью слоев оказываются энергетически не эквивалентными. Расчет потенциальных энергий этих двух типов упаковок «ромбоэдрических» полимерных слоев  $C_{60}$  показал, что упаковка I ( $R\bar{3}m$ ) на 4.76 ккал/моль менее устойчива, чем упаковка II ( $R\bar{3}m(60^\circ)$ ).

Уточнение структуры ромбоэдрической полимерной фазы  $C_{60}$  на основе рентгеноструктурных исследований монокристалли-

ческих образцов первыми удалось осуществить Чену с соавторами [13], однозначно подтвердившими  $R\bar{3}m(60^\circ)$  пространственную группу R фазы  $C_{60}$ .

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

Пропускание, отн. ед.

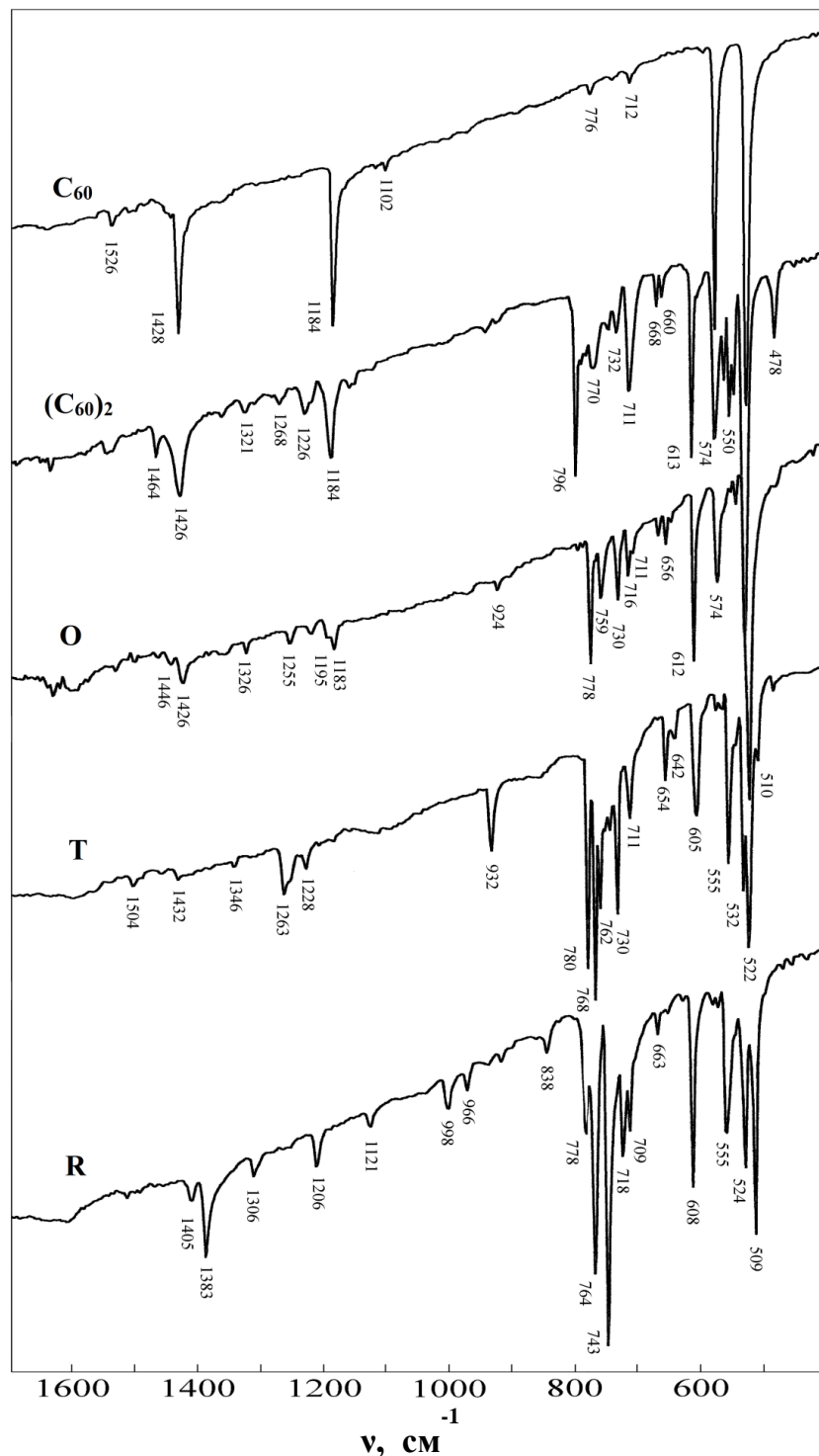


Рис. 20. ИК спектры ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ , димеризованного состояния с содержанием димера  $(C_{60})_2$  80% мол., образцов орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз  $C_{60}$ .

Развитие методов синтеза однофазных образцов O, T и R полимерных фаз  $C_{60}$  позволило осуществить определение индивидуальных колебательных спектров линейных, «тетрагональных» и «ромбоэдрических» полимеров  $C_{60}$  и провести отнесение частот этих колебательных спектров.

На Рис. 20 и 21 приведены ИК и КР спектры исходной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ , димеризованного состояния  $C_{60}$  с содержанием димера  $(C_{60})_2 \sim 80\%$  мол., и практически чистых образцов O, T и R полимерных фаз  $C_{60}$ .

В случаях, когда полимерные со-

стояния имеют четкую регулярную структуру и достаточную протяженность, естест-

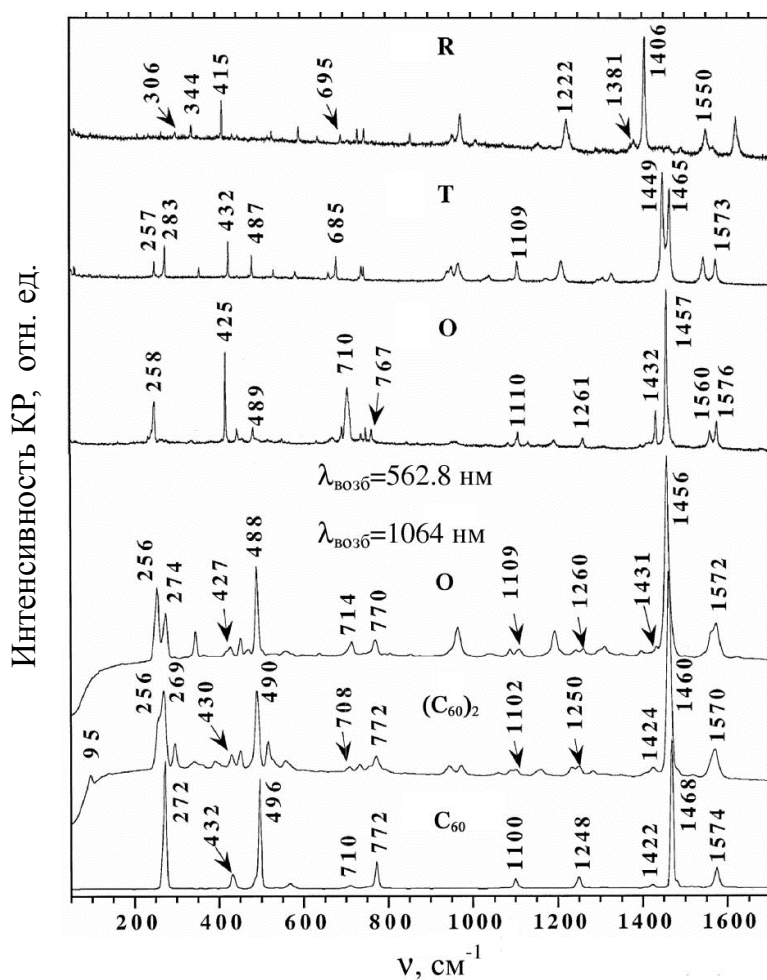


Рис. 21. КР спектры ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ , димеризованного состояния с содержанием димера  $(C_{60})_2$  80 мол.%, образцов орторомбической (О), тетрагональной (Т) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз  $C_{60}$ .

высокого уровня, оказывается весьма продуктивным. Данный подход к интерпретации колебательных спектров полимеров  $C_{60}$  был применен в настоящем исследовании. В диссертации представлены классификация колебательных мод индивидуальной молекулы  $C_{60}$ , предложенная Мартином и др. [14], и выполненный на этой основе вариант отнесения экспериментально наблюдавшихся частот ИК и КР спектров исходного фуллерита  $C_{60}$ , димеризованного состояния, образцов О, Т и R полимерных фаз  $C_{60}$ .

Теоретико-групповой анализ предсказывает наличие 311 (134 ИК и 177 КР) колебательных мод для димерной молекулы  $(C_{60})_2$ , по 153 (66 ИК и 87 КР) моды для колебаний кластера  $C_{60}$  в О и Т полимерах и 89 (44 ИК и 45 КР) колебательных мод для  $C_{60}$  в варианте R полимера. Реальные ИК и КР спектры различных полимеров  $C_{60}$  содержат только по несколько десятков четко идентифицируемых линий. Причиной отсутствия всех теоретически предсказанных линий в экспериментальных спектрах в основном, очевидно, является их недостаточная интенсивность.

С аналитической точки зрения существенный интерес представляет интервал частот  $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , относящийся к области «отпечатков пальцев». В этой области

венным способом интерпретации 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  $C_{60}$ . 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 вы-

наблюдаются характеристические линии 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  $C_{60}$ . Характеристическими линиями Т фазы является полоса 932  $\text{см}^{-1}$ , наиболее интенсивная среди всех полимеризованных состояний  $C_{60}$  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  $\text{см}^{-1}$ .

Важным практическим результатом исследований стала разработка спектроскопической методики анализа продуктов полимеризации фуллерита  $C_{60}$ , которая стала надежным инструментом определения молекулярного фракционного состава продуктов полимеризации  $C_{60}$ .

## 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. 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  $p$ - $T$  диаграммы  $C_{60}$  в области давлений до 2.0 ГПа и температур до 1000 К.

**Определение температурных зависимостей теплоемкости и термодинамических функций димерной и O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$  при нормальном давлении.** Температурные зависимости теплоемкости O, T и R полимерных фаз  $C_{60}$  в диапазоне температур 5–340 К представлены на Рис. 22а. Отдельно на Рис. 22б показан фрагмент температурных зависимостей теплоемкостей мономерной, димерной и O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$  в интервале температур 5–65 К. Из приведенных данных следует, что температурные зависимости теплоемкости O, T и R фаз  $C_{60}$  в

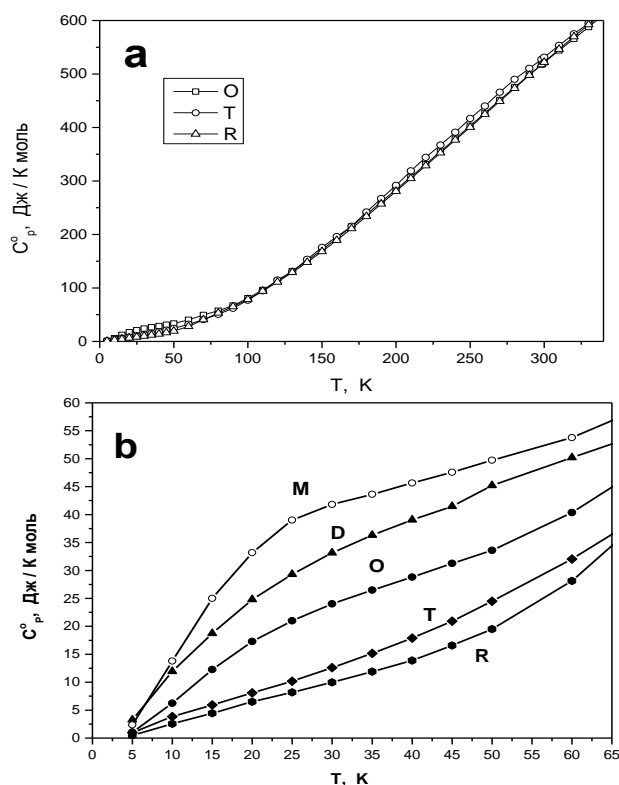


Рис. 22. Температурные зависимости теплоемкостей мономерной (M), димерной (D) и O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$ .

диапазоне температур до 340 К не имеют каких-либо выраженных особенностей. 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, исключающими вращения  $C_{60}$ .

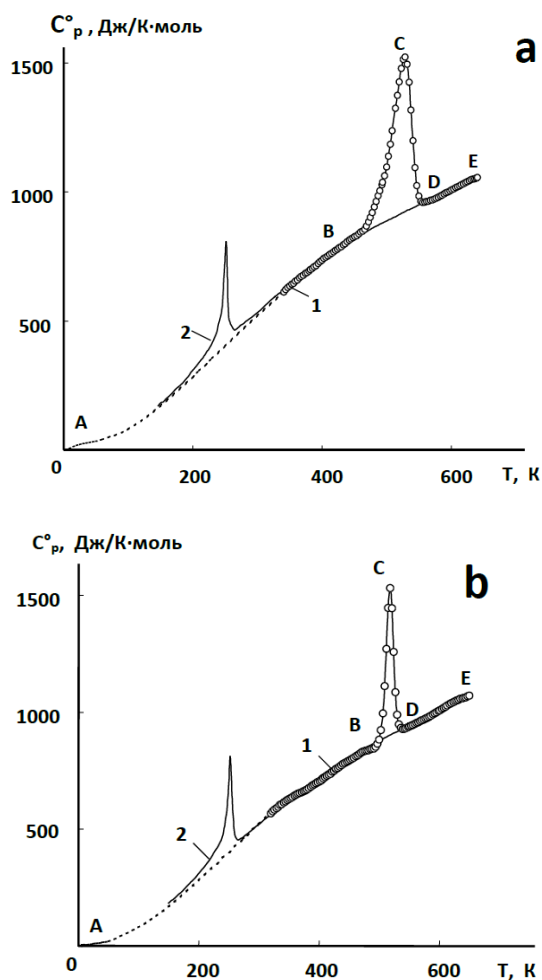


Рис. 23. Температурные зависимости теплоемкости О (а) и R (б) полимерных фаз  $C_{60}$ . Пунктирными линиями и кружочками обозначены первые циклы калориметрических измерений теплоемкости полимерных фаз, сплошные линии соответствуют повторному циклу измерений теплоемкости продуктов деполимеризации О и R полимерных фаз  $C_{60}$ .

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.

Процессы деполимеризации полимерных фаз  $C_{60}$  изучались и методом дифференциальной сканирующей калориметрии. 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.

Вид температурных зависимостей теплоемкости кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$  в диапазоне 5–650 К показан на Рис. 23 на примере образцов О и R фаз с содержанием фаз  $\geq 95\%$ . Согласно приведенным данным, на температурных зависимостях теплоемкости наблюдаются эндотермические эффекты, связанные с деполимеризацией полимерных фаз. Деполимеризация О, и R фаз наблюдается при 460–560 и 490–540 К. Полученные значения энтальпии деполимеризации  $\Delta H^\circ_{депол}$  составили: 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. На основании полученных температурных зависимостей теплоемкости были рассчитаны термодинамические функции полимерных фаз  $C_{60}$ . 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



**Относительная стабильность мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$  при различных давлениях и температурах.** Определение температурных зависимостей теплоемкости и энтальпий деполимеризации O, T и R полимерных фаз  $C_{60}$  в сочетании с известными термодинамическими характеристиками мономерных (ГЦК и ПК) фаз  $C_{60}$  и графита позволило рассчитать термодинамические функции мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$  при различных температурах и давлениях и провести детальный анализ относительной стабильности этих фаз  $C_{60}$  в широком диапазоне температур и давлений. Первый этап расчета был связан с определением энтальпий, энтропий и энергий Гиббса ГЦК, ПК, O, T и R фаз  $C_{60}$  при стандартном давлении (0.1013 МПа) в температурном диапазоне 0–1000 К.

**Расчет термодинамических функций мономерных фаз  $C_{60}$  при нормальном давлении в интервале температур 0–1000 К.** В качестве исходных в расчете использовались значения теплоемкостей и другие характеристики ГЦК и ПК фаз  $C_{60}$ , рекомендованные Диким и Кабо [5]: энтальпия образования ГЦК фазы (при  $T = 298.15^\circ \text{K}$ )  $\Delta_f H^\circ_{\text{гцк}} = H^\circ_{\text{гцк}}(T) - H^\circ_{\text{гр}}(T) = 2346 \text{ кДж/моль}$  [5], 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  $\Delta_{tr} S^\circ(T_c) = 28.6 \text{ Дж/К моль}$ . Значения теплоемкости  $C_p^\circ$  и  $H^\circ_{\text{гр}}(T) - H^\circ_{\text{гр}}(0)$  графита в области температур 0–1000 К взяты из справочника [15], 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  $C_{60}$  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  $C_{60}$  составляет 63 кДж. Тогда значения  $H^\circ(T)$  различных фаз  $C_{60}$  могут быть выражены через величины энтальпий образования соответствующих фаз  $C_{60}$  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 во всем диапазоне температур 0–1000 К могут быть определены лишь приближенно. Для этого примем во внимание, что при температурах вблизи температуры фазового превращения  $T_c$  теплоемкости ГЦК и ПК фаз равны [5]. Допустим на этом основании, что равенство  $C_p^\circ_{\text{гцк}}(T) = C_p^\circ_{\text{пк}}(T)$  сохраняется и при других температурах. Тогда можно записать, что

$$H^\circ_{\text{гцк}}(T) = H^\circ_{\text{пк}}(T) + 7.46 \text{ кДж/моль} \quad \text{и} \quad S^\circ_{\text{гцк}}(T) = S^\circ_{\text{пк}}(T) + 28.6 \text{ Дж/К моль}$$

Определенные таким образом значения  $H^\circ(T)$  и  $S^\circ(T)$  мономерных ГЦК и ПК фаз позволили рассчитать энергии Гиббса  $G^\circ_{\text{гцк}}(T)$ ,  $G^\circ_{\text{пк}}(T)$  в интервале температур 0–1000 К.

**Расчет термодинамических функций полимерных фаз  $C_{60}$  при нормальном давлении в интервале температур 0–1000 К.** Определение энтальпий образования различных полимерных фаз  $C_{60}$  выполнено в работе с использованием данных по теплотам их деполимеризации при атмосферном давлении. Согласно усредненным данным, полученным на основании изучения процессов деполимеризации поликристалличе-

ских образцов полимерных фаз  $C_{60}$ , теплоты превращения этих фаз в мономерную ГЦК фазу  $C_{60}$  составляют:  $Q_{D-ГЦК}=7.0$ ,  $Q_{O-ГЦК}=20.1$ ,  $Q_{T-ГЦК}=17.7$ ,  $Q_{R-ГЦК}=10.3$  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:  $H^\circ_{\text{ГЦК}}(T) - H^\circ_{\text{D,O,T,R}}(T) = Q_{\text{D,O,T,R-ГЦК}}$  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 диссертации в виде соответствующих таблиц.

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. Полученные значения энтропий полимерных фаз  $C_{60}$  в диапазоне 0–1000 К, наряду с рассчитанными значениями энергий Гиббса, также приведены в диссертации в табличном виде.

Сравнение значений термодинамических функций различных фаз  $C_{60}$  показывает, что при нормальном давлении в интервале температур 260–1000 К они соотносятся следующим образом:

$$G^\circ_{\text{ГЦК}}(T) < G^\circ_{\text{ПК}}(T) < G^\circ_{\text{O}}(T) < G^\circ_{\text{T}}(T) < G^\circ_{\text{R}}(T)$$

$$H^\circ_{\text{O}}(T) < H^\circ_{\text{T}}(T) < H^\circ_{\text{R}}(T) < H^\circ_{\text{ПК}}(T) < H^\circ_{\text{ГЦК}}(T)$$

$$S^\circ_{\text{R}}(T) < S^\circ_{\text{T}}(T) < S^\circ_{\text{O}}(T) < S^\circ_{\text{ПК}}(T) < S^\circ_{\text{ГЦК}}(T)$$

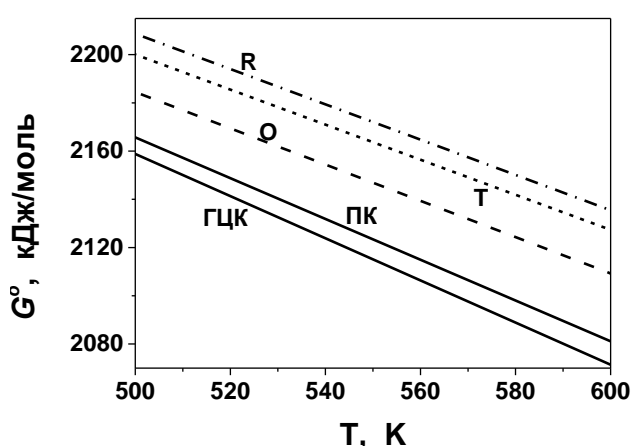


Рис. 24. Температурные зависимости энергии Гиббса мономерных (ГЦК и ПК) и орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз  $C_{60}$ .

На Рис. 24 показано соотношение энергий Гиббса различных фаз в температурном интервале 500–600 К, в котором происходит деполимеризация полимерных фаз  $C_{60}$  при 1 атм.

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.

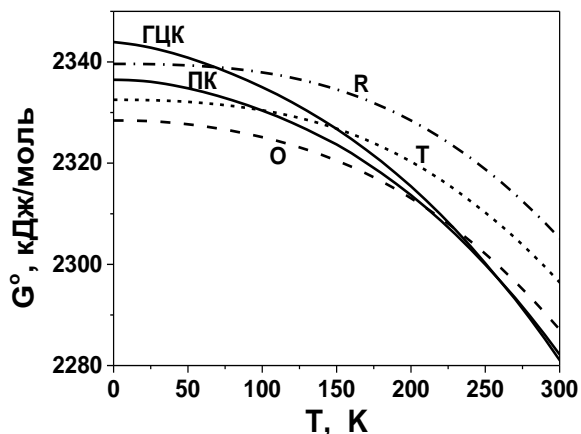


Рис. 25. Температурные зависимости энергии Гиббса мономерных (ГЦК и ПК) и орторомбической (О), тетрагональной (Т) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз  $C_{60}$  в диапазоне температур 0–300 К.

Порядок распределения энергий Гиббса различных фаз  $C_{60}$  при атмосферном давлении существенно изменяется при температурах ниже 260 К (Рис 25). 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  $C_{60}$ .

### Определение термодинамических функций мономерных и полимерных фаз $C_{60}$ при высоких давлениях в интервале температур 0–1000 К.

В интегральной форме зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от давления имеют вид:

$$H_{p,T} = H_{P_0,T} + \int_{P_0}^P [V - T(\partial V/\partial T)_p] dp; \quad S_{p,T} = S_{P_0,T} - \int_{P_0}^P (\partial V/\partial T)_p dp; \quad G_{p,T} = G_{P_0,T} + \int_{P_0}^P V dp$$

Таким образом, для определения термодинамических функций при высоких давлениях, помимо рассчитанных значений  $H^\circ(T)$ ,  $S^\circ(T)$  и  $G^\circ(T)$  мономерных и полимерных фаз, необходимо знать и уравнения состояния этих фаз. Уравнения состояния 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 модулю объемного сжатия:  $\beta = 1/B_0$ ),  $\alpha$  – коэффициент термического расширения. Тогда значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$H_{p,T} = H^\circ(T) + V^\circ_{298} (p - \beta p^2/2) (1 - 298\alpha) \quad S_{p,T} = S^\circ(T) - \alpha V^\circ_{298} (p - \beta p^2/2)$$

$$G_{p,T} = G^\circ(T) + V^\circ_{298} (p - \beta p^2/2) [1 + \alpha(T - 298)]$$

В работе проведен расчет термодинамических функций мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$  при различных давлениях и температурах в предположении, что коэффициенты термического расширения и сжатия постоянны и не зависят от давления и температуры.

На Рис. 26 показаны изменения соотношений величин энергий Гиббса в зависимости от давления в температурном диапазоне 700–750 К. Как видно из Рис. 26, в области стабильности ГЦК фазы при давлениях до 0.4 ГПа максимальной энергией Гиббса обладает R фаза. При давлении 0.8 ГПа максимальным становится значение энергии Гиббса О фазы. Стабильной же при этом остается ГЦК фаза. При давлениях 1.4, 1.5 и 1.6 ГПа происходит радикальное изменение соотношений энергий Гиббса мономерной ГЦК и полимерных фаз. Полимерные фазы становятся стабильнее ГЦК фазы  $C_{60}$ . Причем наиболее стабильной в данном диапазоне давлений и температур является ромбоэдрическая фаза, следующие по уровню стабильности Т и затем О фаза.

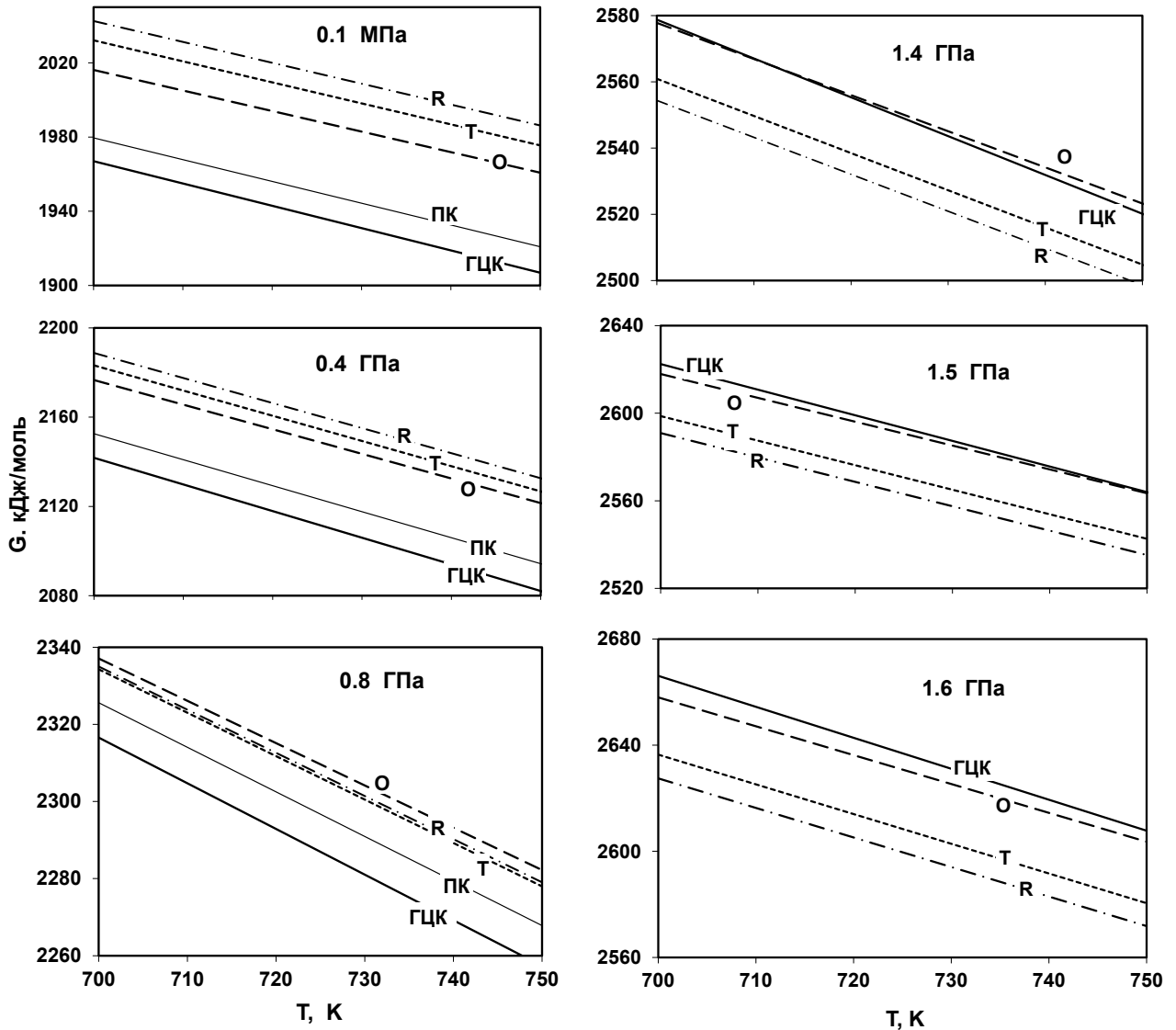


Рис. 26. Температурные зависимости энергии Гиббса мономерных и O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$  при давлениях 0.1 МПа – 1.6 ГПа.

**Равновесная  $p$ – $T$  фазовая диаграмма фуллерена  $C_{60}$ .** Выражение для разности энергий Гиббса двух фаз при определенных значениях давления ( $p$ ) и температуры ( $T$ ) имеет вид:  $\Delta G_{p,T} = \Delta G^{\circ}_T + \int_{p_0}^p \Delta V dp$ , где  $\Delta G^{\circ}_T$  – разность величин энергий Гиббса этих фаз при нормальном давлении ( $p_0=0,1013$  МПа) и температуре  $T$ ,  $\Delta V$  – изменение объема при превращении 1 моля фазы I в 1 моль фазы II при температуре  $T$ . В развернутом виде, в предположении о том, что коэффициенты термического расширения ( $\alpha$ ) и сжимаемости ( $\beta$ ) всех исследуемых фаз постоянны и не зависят от давления и температуры и что  $p-p_0 \approx p$ , исходная формула трансформируется в выражение:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C^{\circ}_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C^{\circ}_p}{T} dT + \Delta V^{\circ}_{298} p + (\alpha_2 V_2 - \alpha_1 V_1)(T - 298)p - (\beta_2 V_2 - \beta_1 V_1)p^2/2 - (\alpha_2 \beta_2 V_2 - \alpha_1 \beta_1 V_1)(T - 298)p^2/2$$

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  $C_{60}$ , можно принять, что при  $T > 298$  К  $\Delta C^{\circ}_p(T) = 0$  для различ-

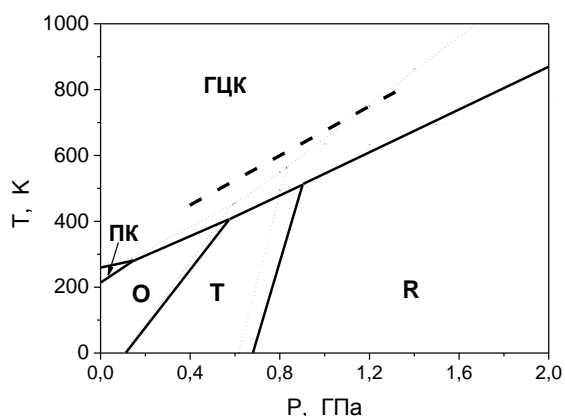


Рис. 27.  $p$ – $T$  диаграммы  $C_{60}$ , полученные в предположении о независимости скачков объемов фазовых переходов от давления и температуры (точечные линии) и с учетом этих зависимостей (сплошные линии). Пунктирной линией на диаграмме показана линия перехода мономерной ГЦК фазы  $C_{60}$  в полимеризованное состояние, экспериментально определенная Башкиным с соавторами [7].

также свидетельствует о том, что О фаза является низкотемпературной фазой системы, не только в области повышенных, но и при нормальном давлении. Рис. 27 показывает, что положения расчетной и экспериментальной линий фазового равновесия между мономерной ГЦК и полимерными фазами неплохо согласуются между собой.

## Глава 8. Химические свойства полимерных фаз $C_{60}$

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 приводит к тому, 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  $C_{60}$  в работе проведено на примере реакций фторирования О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  газообразным фтором. Процедура фторирования осуществлялась в проточном газовом реакторе фтор-водородной смесью состава 3:1, составлявшей 10% общего объема газового потока, основным компонентом которого был гелий. Фторирование образцов проводилось в течение 1 часа при температурах 50, 100, 150, 200 и 250°C. В таблице 2 приведено содержание фтора в продуктах фторирования полимерных фаз при различных температурах, определенное на основании энергодисперсионного рентгеновского анализа. Согласно полученным данным, при температуре 50°C в продуктах обработки не наблюдается детектируемого содержания фтора. Активное присоединение фтора начинается при температуре 100°C. Повышение

ных пар мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$ . При этом расчетная формула еще более упрощается и позволяет получить в явном виде выражение для линии равновесия двух фаз на  $p$ – $T$  диаграмме, как  $T=f(p)$  при  $\Delta G_{p,T}=0$ .

На Рис. 27 представлены два варианта равновесной фазовой  $p$ – $T$  диаграммы  $C_{60}$ , полученные в предположении о независимости скачков объемов фазовых переходов от давления и температуры и с учетом этих зависимостей. Согласно Рис. 27, димерная фаза  $C_{60}$  не имеет области стабильности на диаграмме. Полученные данные однозначно говорят о том, что Т фаза имеет область стабильности на  $p$ – $T$  диаграмме. Фазовая диаграмма

**Таблица 2.** Содержание фтора (F/C атом. %) в продуктах фторирования О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  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
Р	-	17.3	27.1	70.6	50.6

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

$C_{60}$  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  $C_{60}$  резко понижается. Снижение содержания фтора в продуктах обработки полимерных фаз при температурах выше 200°C связано с возрастанием скоростей деполимеризации полифуллеренов  $C_{60}$  в этом температурном диапазоне. Деполимеризация полифуллеренов является фактором дезактивации системы, поскольку фторирование индивидуальных молекул  $C_{60}$  при 250°C, в используемых в работе условиях, почти не наблюдается. Данный факт свидетельствует о существенном возрастании реакционной способности полимеризованных состояний  $C_{60}$  по сравнению с исходной мономерной фазой фуллерита.

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.

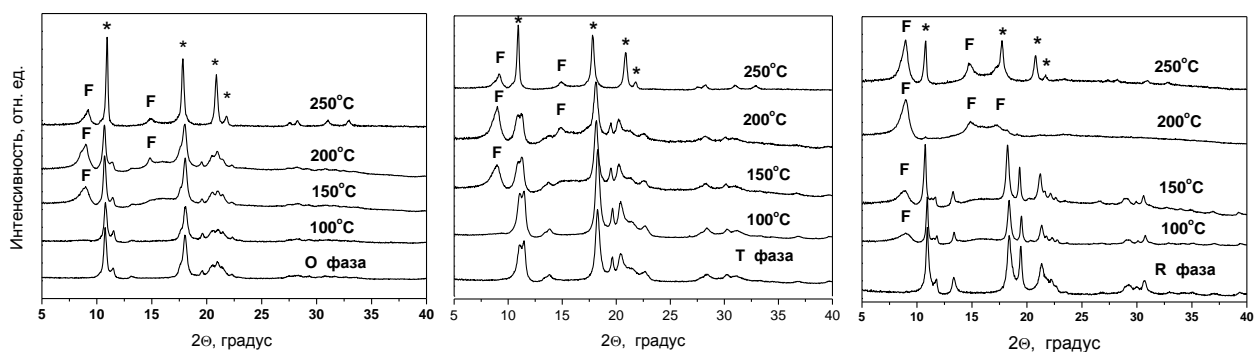


Рис. 28. Дифрактограммы образцов О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  и продуктов их фторирования при различных температурах. Буквой «F» помечены пики, относящиеся к фторполимерам  $C_{60}$ . Звездочками отмечены наиболее интенсивные пики, относящиеся к мономерной ГЦК фазе фуллерита  $C_{60}$ .

На Рис. 28 приведены рентгеновские дифрактограммы исходных О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  и продуктов их фторирования при различных температурах. Согласно Рис. 28, фторирование О фазы при 100°C приводит к появлению едва различимой широкой полосы в районе 9°. При 150°C, полоса в районе 9° становится выраженным пиком, помимо которого на дифрактометре появляется вторая широкая полоса в области 14–17° и пик при  $2\theta \approx 14.8^\circ$ . Линии при 9 и 14.8°, связанные с наличием в об-

разце продуктов фторирования цепных полимеров  $C_{60}$ , присутствуют и на дифрактометре образца, фторированного при  $250^{\circ}C$ . Однако основным компонентом этого образца является мономерная ГЦК 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.

Картина эволюции рентгеновских дифрактограмм материалов, полученных в результате фторирования Т фазы  $C_{60}$  при различных температурах, в основных чертах аналогична картине, наблюдаемой в случае О фазы. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в результате обработки R фазы, свидетельствуют о том, что процессы фторирования R фазы при тех же температурах протекают более интенсивно, чем в случаях О и Т фаз. Так, выраженный пик на  $2\theta=9^{\circ}$  появляется на дифрактограмме продукта фторирования R фазы уже при  $100^{\circ}C$ . Примечательно также то, что только в случае R фазы при времени обработки 1 час удается получить образцы с максимальным, почти 100 % фторированием исходной полимерной фазы. Как следует из Рис. 28, на дифрактограмме образца, полученного в результате фторирования R фазы при  $200^{\circ}C$ , уже практически отсутствуют пики исходной полимерной фазы. Вид дифрактограммы определяется тремя широкими пиками на  $9^{\circ}$ ,  $14.8^{\circ}$ ,  $17.2^{\circ}$ , 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  $250^{\circ}C$ , наряду с пиками фторполимеров появляются интенсивные дифракционные пики мономерной ГЦК фазы фуллерита  $C_{60}$ , свидетельствующие о деполимеризации исходной R фазы  $C_{60}$ .

Аналогичные картины поведения исследуемых систем в процессе фторирования прослеживаются и на базе анализа ИК спектров. Фторирование полимеров  $C_{60}$  сопровождается появлением интенсивных полос в области  $1050-1200\text{ см}^{-1}$ , связанных с валентными колебаниями C-F группы. Процессы деструкции полимерных фаз  $C_{60}$  при температуре фторирования  $250^{\circ}C$  проявляются появлением в ИК спектрах характеристических частот мономерных молекул  $C_{60}$  при 525, 575,  $1428\text{ см}^{-1}$ .

Изучение фторполимеров  $C_{60}$  с использованием масс-спектрометра Finnigan MAT 95, оборудованном испарителем проб с программируемыми режимами испарения, показало, что основными ионами масс-спектра продукта фторирования R фазы  $C_{60}$  при  $200^{\circ}C$ , с величиной атомного отношения  $F/C=70.6$ , т. е. со средним числом атомов фтора на 1 кластер  $C_{60}$  равным 42.36, являются однозарядные ионы  $C_{60}F^{+}_{36}$ ,  $C_{60}F^{+}_{38}$ ,  $C_{60}F^{+}_{40}$ ,  $C_{60}F^{+}_{42}$  и  $C_{60}F^{+}_{44}$ . Наиболее интенсивным ионом является ион  $C_{60}F^{+}_{42}$ . Указанные ионы являются основными и в масс-спектрах фторированных состояний О и Т полимерных фаз  $C_{60}$ . При этом минимальная температура детектирования указанных ионов в масс-спектрах фторполимеров составляет  $\sim 390^{\circ}C$ . Максимальные значения ионных токов достигаются в районе  $480^{\circ}C$ . Структура масс-спектров продуктов фторирования О, Т, 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  $\sim 200^\circ\text{C}$ . 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  $C_{60}$ .

Заметим, что  $(C_{60}F_x)_n$  полимеры демонстрируют высокую растворимость в органических растворителях по сравнению с чистыми О, Т, R полимерными фазами  $C_{60}$ . Получение растворимых форм фторированных полимеров  $C_{60}$  делает возможным фракционное разделение фторполимеров и синтез других производных полимеров  $C_{60}$  посредством реакций фторзамещения.

### Глава 9. Превращения полимерных фаз $C_{60}$ при высоких давлениях

Успешный синтез кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$  сделал возможным изучение уравнений состояния этих материалов и их обратимых и необратимых физико-химических превращений, индуцируемых высокими давлениями. В случае димеризованного состояния  $C_{60}$  первоочередной задачей представлялось обнаружение предсказывавшихся теоретически обратимых фазовых переходов, связанных с изменением типов молекулярных упаковок димерных молекул под давлением. В случаях

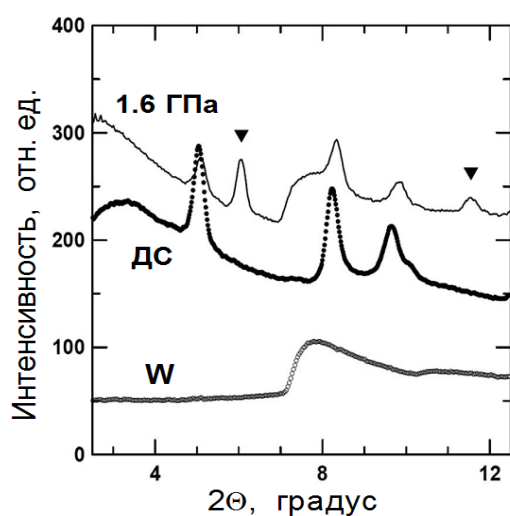


Рис. 29. Дифрактограммы исходного образца ДС  $C_{60}$ , фазы высокого давления, образующейся при давлении 1.6 ГПа, и материала гаскеты. Треугольниками отмечены пики, появляющиеся при высоких давлениях.

Рис. 29. 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 обратимое и развивается при давлениях выше 0.22 ГПа.

кристаллических упаковок 1D и 2D полимеров  $C_{60}$  интерес к исследованиям их поведения под давлением в значительной мере стимулировался представлениями о том, что при определенных условиях сжатие упаковок 1D или 2D полимеров  $C_{60}$  могло приводить к межцепной и межслоевой полимеризации исходных полимеров и получению трехмерных кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ . *In situ* исследования превращений полимерных фаз при высоких давлениях были выполнены на примере ДС, орторомбической и тетрагональной фаз  $C_{60}$ .

**Фазовое превращение димеризованного состояния  $C_{60}$  при высоких давлениях.** Рентгеновские дифрактограммы ( $MoK_\alpha$ ) исходного образца ДС при нормальных условиях и образца, сжатого в алмазной камере при комнатной температуре и давлении 1.6 ГПа, показаны на



Обратимый характер наблюдаемого фазового превращения, позволяет предположить, что оно скорее связано с изменением типа молекулярной упаковки димерных молекул  $(C_{60})_2$ , чем с развитием процессов полимеризации в исходной системе. Анализ экспериментальных данных в тригональном/ромбоэдрическом вариантах представления позволил проследить изменения параметров решетки ( $a_n, c_n / a_R, \alpha_R$ ) от давления и получить зависимость объема элементарной ячейки ДС от давления.

### 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 вариантов аппаратуры. В первом варианте превращения О фазы  $C_{60}$  исследовались с помощью оптической алмазной камеры. При этом были исследованы зависимости КР спектров от да-

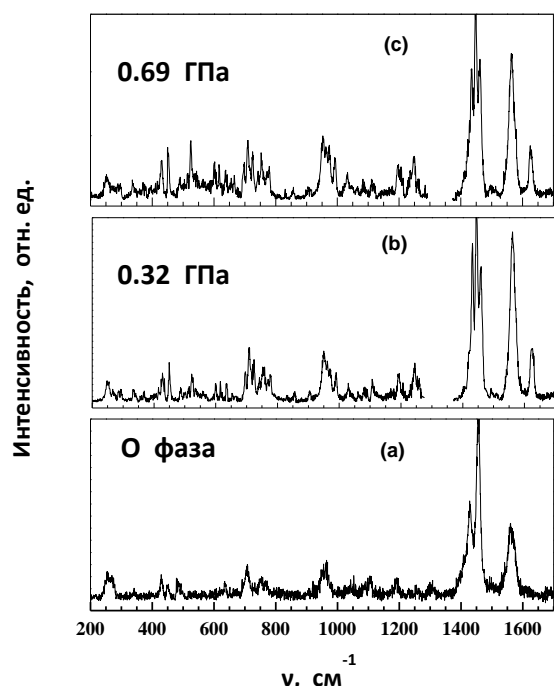


Рис. 30. КР спектры исходной орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  при нормальных условиях (а) и продуктов ее обработки при 0.32 (б) и 0.69 ГПа (с).

вления и мощности лазерного излучения, позволившие обнаружить новый тип фотоиндуцируемых превращений полимеров  $C_{60}$  под давлением, связанный с парной межцепной полимеризацией исходных линейных полимеров. Во втором случае, с целью определения структуры новой полимерной фазы, превращения О фазы  $C_{60}$  под давлением изучались с использованием алмазной рентгеновской камеры. Характерной особенностью данного варианта рентгеновских исследований являлись длительные времена экспозиции, которые составляли 50–150 часов. В результате этих исследований было обнаружено индуцируемое давлением фазовое превращение О фазы  $C_{60}$  и предложена структурная модель новой полимерной фазы. Исследование поведения О фазы с использованием синхротронного рентгеновского излучения показало, что вследствие малых времен экспозиции рентгеновской съемки, не превышавших 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 использованных 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.

**Фотоиндуцируемая полимеризация О 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 данной работы стало изучение воз-

возможности «вторичной» полимеризации орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  под действием давления, лазерного облучения или комбинированного воздействия давления и лазерного облучения.

На Рис. 30 представлены КР спектры О фазы  $C_{60}$  при нормальных условиях и спектры образца при давлениях 0.32 и 0.69 ГПа, зарегистрированные при плотностях лазерного излучения 1500 и 2400 Вт/см<sup>2</sup>. Спектры образцов при высоких давлениях качественно отличаются от спектра исходной О фазы. Эти отличия связаны с расщеплением большинства полос исходного спектра, появлением ряда новых линий. Отмеченные необратимые изменения КР спектра свидетельствуют о понижении симметрии молекулярного кластера  $C_{60}$  в результате образования нового полимеризованного состояния  $C_{60}$  с повышенным числом межмолекулярных углеродных связей за счет межцепной полимеризации линейных полимеров  $C_{60}$ . Сопоставление частот КР спектров состояний высокого давления и известных О, Т, R полимерных фаз, свидетельствует о том, что в работе получен новый тип полимеризованного состояния  $C_{60}$ .

Изучение зависимости КР спектров от мощности лазерного облучения показало, что фотополимеризация 1D полимеров  $C_{60}$  в О фазе может быть индуцирована и

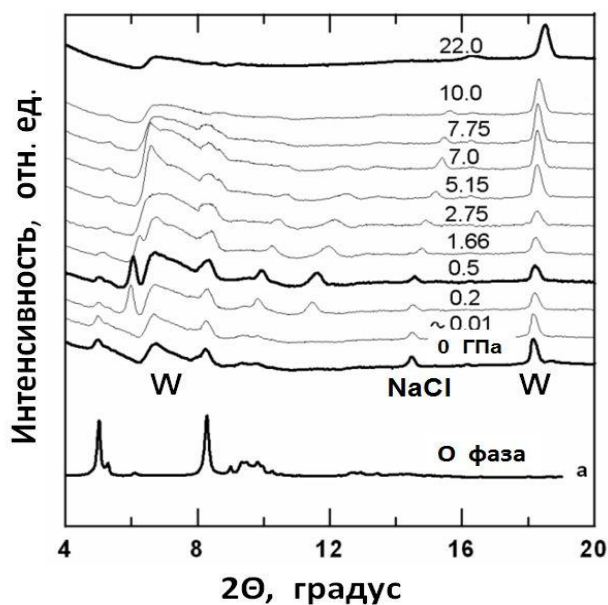


Рис. 31. Рентгеновские дифрактограммы исходной орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  и продуктов ее обработки при различных давлениях.

при атмосферном давлении. При этом пороговое значение мощности облучения, приводящее к фотополимеризации цепных полимеров  $C_{60}$  (3200 Вт/см<sup>2</sup>) оказывается на 2 порядка больше интенсивности облучения (5 Вт/см<sup>2</sup>), достаточной для фотополимеризации фуллерита  $C_{60}$ .

**Индукцируемая давлением полимеризация О фазы  $C_{60}$ .** На Рис. 31 представлены рентгеновские дифрактограммы исходной О фазы  $C_{60}$  и продуктов ее обработки в алмазной камере при комнатной температуре и различных давлениях. На дифрактограммах, снятых при высоких давлениях на  $MoK_{\alpha}$  излучении, наряду с дифракционными пиками, связанными с полимеризованными состояниями  $C_{60}$ , присутствуют

три дополнительных пика, относящихся к W, материалу гaskety, (диффузная линия при 7° и пик при 18.15°) и NaCl (пик при 14.5°). Согласно представленным данным, значительные изменения дифракционной картины О фазы  $C_{60}$  начинаются уже при давлениях ~0.2 ГПа. Эти изменения связаны с появлением серии новых дифракционных пиков при 6.05, 9.94 и 11.39°. При повышении давления от 1.66 до 22 ГПа наблюдается снижение интенсивности этих пиков, что свидетельствует о постепенной аморфизации образующейся фазы высокого давления. Индицирование дифрактограммы новой фазы  $C_{60}$ , полученной после вычитания вкладов, относящихся к W и

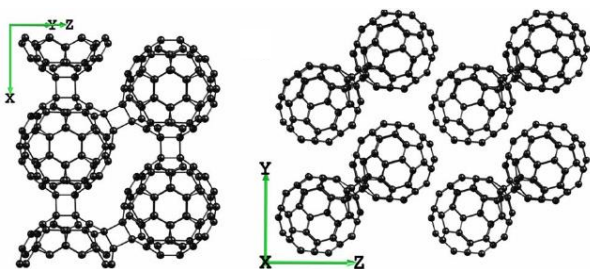


Рис. 32. Структурная модель новой полимерной фазы  $C_{60}$  [16].

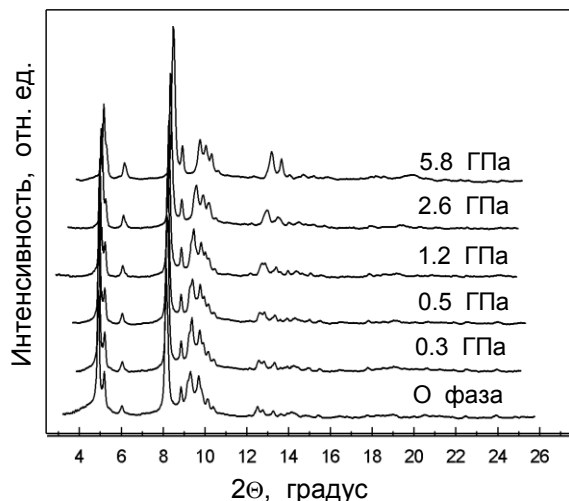


Рис. 33. Дифрактограммы O фазы  $C_{60}$  при 0.1 МПа и различных давлениях, полученные с использованием синхротронного рентгеновского излучения.

Дифрактограммы O фазы  $C_{60}$  при 0.1 МПа и различных давлениях, полученные с использованием синхротронного рентгеновского излучения ( $\lambda=0.700 \text{ \AA}$ ) и временах экспозиции 10 минут представлены на Рис. 33. 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 давления, в этом случае в системе не наблюдается фазовых превращений O фазы  $C_{60}$ , вплоть до 5.8 ГПа. На базе полученных данных определены зависимости параметров элементарной ячейки O полимерной фазы  $C_{60}$  от давления. На Рис. 34 зависимость объема O фазы  $C_{60}$  от давления показана в графической форме. Полученная зависимость объема O фазы от давления неплохо описывается уравнением состояния Берча-Мурнагана:  $p=1.5 V_0[(V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3}] [1 + 0.75(B_0' - 4) ((V/V_0)^{-2/3} - 1)]$ , где  $V_0$ ,  $B_0$  и  $B_0'$  означают объем, модуль объемного сжатия и его первую производную по давлению при нормальных условиях. Значения модуля сжатия и его первой производной составили  $B_0=22 \text{ ГПа}$  и  $B_0'=13$ .

**Превращения тетрагональной полимерной фазы  $C_{60}$  при высоких давлениях.** Индуцируемые давлением превращения тетрагональной полимерной фазы  $C_{60}$  исследовались в работе на примере  $P4_2/mmc$  модификации T фазы. Рентгеновские дифрактограммы образца при комнатной температуре и различных давлениях снима-

NaCl, показало, что данная фаза хорошо описывается в рамках орторомбической ячейки с параметрами  $a=9.054$ ,  $b=9.820$ ,  $c=13.51 \text{ \AA}$  и пространственной группой  $Pmmm$ .

На базе полученных экспериментальных данных Чернозатонский с соавторами провели расчет структурной модели новой полимерной фазы  $C_{60}$  методом теории функционала плотности [16]. В результате была получена структурная модель фазы, представленная на Рис. 32. Согласно этой модели новая полимерная фаза  $C_{60}$  представляет упаковку из димеров 1D полимеров  $C_{60}$ , связанных парными C–C связями, образующимися в результате реакций (2+2) циклоприсоединения.

**Изучение превращений орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  под давлением с использованием синхротронного рентгеновского излучения.** Дифрактограммы исходной O фазы  $C_{60}$  при нормальных условиях и различных давлениях до 5.8 ГПа, снятые с использо-

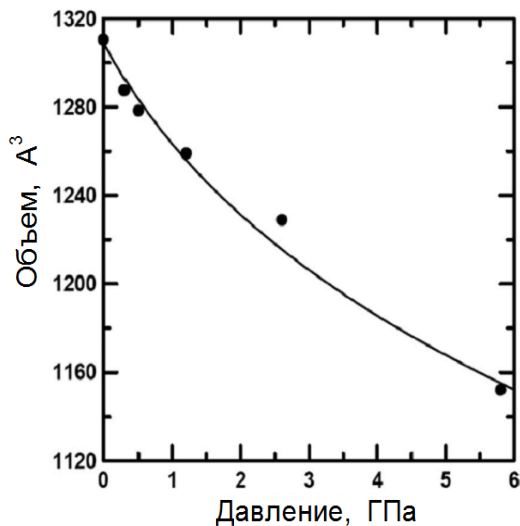


Рис. 34. Зависимость объема элементарной ячейки O фазы  $C_{60}$  от давления при комнатной температуре и вид этой зависимости, согласно уравнения состояния Берча-Мурнагана (сплошная линия).

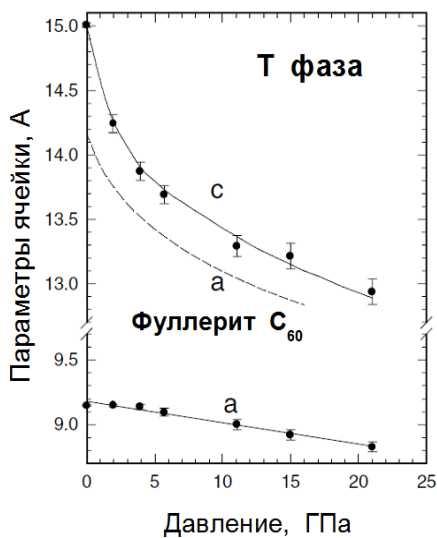


Рис. 35. Зависимость параметров элементарной ячейки T ( $P4_2/mmc$ ) полимерной фазы  $C_{60}$  от давления при комнатной температуре. Пунктирной линией показана зависимость от давления параметра  $a$  кубической ячейки фуллерита  $C_{60}$ .

превращений истинно тетрагональной ( $P4_2/mmc$ ) и псевдотетрагональной ( $Immm$ ) модификаций T полимерной фазы  $C_{60}$ , связанное с различием характера ориентационного упорядочения тетрагональных полимерных слоев  $C_{60}$  в этих двух типах T фазы. Согласно результатам *in situ* изучения КР спектров состояний высокого давления об-

лись с помощью лабораторной рентгеновской установки на  $MoK_\alpha$  излучении. Времена экспозиции рентгеновской съемки составляли от 24 до 48 часов. Полученные зависимости  $a$  и  $c$  параметров тетрагональной ( $P4_2/mmc$ ) ячейки от давления приведены на Рис. 35. Для сравнения на Рис. 35 показана также зависимость от давления параметра  $a$  кубической мономерной фазы фуллерита  $C_{60}$ , полученная на той же экспериментальной установке. Представленные результаты показывают, что сжимаемость T фазы сильно анизотропна. Параметр  $a$  элементарной ячейки T фазы линейно уменьшается с давлением. Полученное значение коэффициента линейной сжимаемости составляет  $1.87 \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$ . Изменение параметра  $c$  явно не линейное, 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 объема элементарной ячейки T фазы неплохо аппроксимируется уравнением состояния Берча-Мурнагана. На базе этого уравнения проведена оценка значений модуля объемного сжатия и его первой производной по давлению для  $P4_2/mmc$  модификации T фазы  $C_{60}$ , которые оказались равными  $B_0=34.8 \text{ ГПа}$  и  $B_0'=10.6$ .

Обработка образца T 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 давлениях 29–41 ГПа на дифрактограммах образцов отсутствуют какие-либо четко идентифицируемые линии, что свидетельствует о аморфизации образца T фазы  $C_{60}$ . Полученные результаты выявляют существенное различие индуцируемых давлением

разцов Т фазы  $C_{60}$  с *Immm* типом симметрии [18], сжатие Т фазы  $C_{60}$  с *Immm* типом симметрии приводит к ее необратимому фазовому превращению при  $\sim 20$  ГПа в новую 3D полимерную фазу  $C_{60}$ , подобную, предположительно, кристаллической 3D фазе, полученной Яманака и др. [19]. 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<sub>2</sub>/mmc* модификации не благоприятным, для упорядоченной межслоевой полимеризации тетрагональных полимерных слоев  $C_{60}$ .

### Заключение

В работе проведены исследования превращений фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах, а также в условиях комбинированного воздействия на систему давления и сдвиговых деформаций, давления и лазерного облучения, которые показали, что индуцируемые давлением превращения фуллерита являются эффективным инструментом создания различных (1D, 2D, 3D) типов полимеризованных состояний  $C_{60}$ , представляющих новый класс углеродных соединений, относящихся к ряду 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  $p$ – $T$  областей существования мономерных, кристаллических (O, T, R) и разупорядоченных (ГЦК высокого давления) полимерных фаз  $C_{60}$  и атомных состояний системы. Выяснение природы качественных различий продуктов полимеризации  $C_{60}$  при давлениях ниже и выше 9 ГПа, обусловленных переходом системы из состояний золь-фракции, в которых все мономерные молекулы связаны в макромолекулы (кластеры химической связи) конечного размера, в состояния гель-фракции – 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 трехмернополимеризованных состояний  $C_{60}$ , выявившее повышенную термическую устойчивость гель-фракций  $C_{60}$  по сравнению с различными образцами золь-фракций.

2. Обнаружение индуцируемой давлением димеризации молекул фуллерена в условиях ГЦК и ПК фаз фуллерита  $C_{60}$ . Изучение кинетики димеризации фуллерена  $C_{60}$  при высоких давлениях, позволившее впервые осуществить прямое экспериментальное определение значений константы скорости и энергии активации индуцируемой давлением димеризации  $C_{60}$  и выявившее особенности реакций твердофазной димеризации молекул  $C_{60}$  в ПК и ГЦК фазах фуллерита. Построение структурных моделей реально наблюдаемых димеризованных состояний высокого давления  $C_{60}$ .

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 однофазных образцов О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$ . Выявление особой роли для получения однофазных образцов кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , наряду с выбором р,Т параметров синтеза, выбора р,Т маршрута достижения этих параметров. Развитие метода синтеза монокристаллических образцов О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$ . Получение на этой основе наиболее качественных образцов кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , позволивших осуществить определение 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  $P4_2/mnc$  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. Определение индивидуальных колебательных спектров линейных, «тетрагональных» и «ромбоэдрических» полимеров  $C_{60}$  и предложение варианта интерпретации ИК и КР спектров О, Т, R полимеров и димера  $C_{60}$ . Выделение аналитических линий димерных молекул  $(C_{60})_2$  и О, Т, R полимеров  $C_{60}$  в КР и ИК спектрах и развитие спектроскопических методик качественного и количественного молекулярного фракционного анализа продуктов полимеризации  $C_{60}$ .

6. Определение температурных зависимостей теплоемкости и значений энтальпии деполимеризации димерной и О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  при атмосферном давлении. Расчет термодинамических функций димерной и О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  в интервале температур 0–1000 К в диапазоне давлений до 2 ГПа и определение реальных соотношений относительной стабильности различных полимерных фаз  $C_{60}$  в указанной области давлений и температур. Построение равновесной р–Т фазовой диаграммы  $C_{60}$ .

7. Изучение химических свойств мономерной и О, Т, R полимерных фаз  $C_{60}$  на примере реакции фторирования. 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 степени 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, в свою очередь, возможности для создания других типов химических производных линейных и двумерных полимеров  $C_{60}$ .

8. Прямое экспериментальное определение зависимости параметров упаковки димеризованного состояния  $C_{60}$  от давления при комнатной температуре. Обнаружение предсказывавшегося ранее теоретически обратимого фазового превращения ГЦК фазы димеризованного состояния в тригональную фазу, происходящего при давлениях выше 0.22 ГПа

9. Обнаружение явления фотоиндуцируемой полимеризации линейных полимеров  $C_{60}$  под давлением. Установлено, что межцепная полимеризация 1D полимеров  $C_{60}$  в орторомбической полимерной фазе может происходить и при нормальных условиях при плотностях лазерного ( $\lambda=514.5$  нм) облучения выше  $3200 \text{ Вт/см}^2$ .

10. Обнаружение необратимого фазового превращения O полимерной фазы  $C_{60}$  при давлениях выше  $\sim 0.2$  ГПа, протекающего в системе при комнатной температуре без дополнительного воздействия светового облучения при длительных (50–150 часов) временах экспозиции. 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, представляет собой упаковку димеров из 1D полимеров  $C_{60}$ .

11. Первые прямые экспериментальные определения зависимостей параметров решеток орторомбической и тетрагональной ( $P4_2/mmc$ ) полимерных фаз  $C_{60}$  от давления. Полученные экспериментальные данные хорошо аппроксимируются уравнением состояния Берча-Мурнагана, с помощью которого проведена оценка значений модуля объемного сжатия и его первой производной по давлению при комнатной температуре, которые составили 22 ГПа и 13 для орторомбической, 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 T полимерной фазы  $C_{60}$ , связанное с различием характера ориентационного упорядочения «тетрагональных» 2D-T полимерных слоев в этих двух типах T фазы.

### Цитированная литература

1. Calder N. Magic Universe. The Oxford guide to modern science. Oxford: University Press, 2003.
2. Heimann R. B. et al. Carbon – 1997. – Т.35. – №10-11 – С. 1654–1658.
3. Dresselhaus M. S. et al. Science of fullerenes and carbon nanotubes. New York: Academic Press, 1995.
4. Heiney P. A. et al. Physical Review Letters – 1991. – Т.66. – №22. – С. 2911–2914.

5. Дикий В. В., Кабо Г. Я. Успехи химии – 2000. – Т.69. – №2. – С. 107–117.
6. Sundqvist B. Fullerenes under high pressures // Advances in Physics – 1999. – Т.48. – №1. – С. 1–134
7. Bashkin I.O. et al. Journal of Physics-Condensed Matter –1994. –Т.6. –С.7491–7498.
8. Iwasa Y. et al. Science – 1994. – Т.264. – №5165. – С.1570–1572.
9. Nunez-Regueiro M. et al. Physical Review Letters – 1995. –Т.74. –№ 2. – С. 278–281.
10. Ерухимович И. Я. ЖЭТФ – 1995. –Т.108. – №3(9). – С. 1004–1030.
11. Porezag D. et al. Phys. Rev. B – 1995. – Т.52. – С. 14963–14970.
12. Dzyabchenko A. V. et al. J. Phys. Chem. A – 1999. –Т.103. – С. 2812–2820.
13. Chen X. et al. Chemical Physics Letters – 2002. – Т.356. – №3–4. – С. 291–297.
14. Martin M. C. et al. Physical Review B – 1994. – Т.50. – №1. – С. 173–183.
15. Термические константы веществ. Ред. В.П. Глушко. Москва: ВИНТИ –1972.
16. Artyukhov V. I. et al. Phys. Stat. Sol. (b) – 2008. – Т.245. – №10. – С. 2022–2024.
17. Meletov K. P. et al. ЖЭТФ – 2002. –Т.122. – №4(10). – С. 849–862.
18. Yamanaka S. et al. Phys. Rev. Lett. – 2006. – Т.96. – С. 076602.

#### **Основные публикации автора по теме диссертации**

1. Бланк В.Д., Буга С.Г., Попов М.Ю., Давыдов В.А., Агафонов В.Н., Шварк А. Фазовые переходы и аномальное упрочнение твердого C<sub>60</sub> в сдвиговой алмазной камере высокого давления // Журнал техн. физики – 1994. – Т.64. – № 8. – С. 153–156.
2. Blank V., Popov M., Buga S., Davydov V.A., Denisov V., Ivlev A., Mavrin B., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H., Rassat A.. Is C<sub>60</sub> fullerite harder than diamond ? // Phys. Lett. A – 1994. – Т.188. – С. 281–286.
3. Blank V., Buga S., Popov M., Davydov V., Kulnitsky B., Tatyani E., Agafonov V., Szwarc H. Phase transitions in solid C<sub>60</sub> under pressure up to 40 GPa. // Molecular Materials, – 1994. – Т.4. – С. 149–154.
4. Blank V., Popov M., Buga S., Davydov V., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H., Rassat A., Fabre C. Fullerene C<sub>60</sub> under the influence of high pressure together with high shear stresses: how to scratch diamond // New J. Chem. – 1995. – Т.19. – № 3. – С. 253–262.
5. Davydov V.A., Dubitsky G.A., Kashevarova L.S., Plotyanskaya S.A., Korobov M.V., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H. Transformation of C<sub>60</sub> fullertite at 9.5 GPa. // Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Ed. R.S. Ruoff and K.M. Kadish, The Electrochemical Society , Inc., Pennington, NJ – 1995. – Т.95-10. – С. 964–972.
6. Keita B., 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 J. Chem. – 1995. – Т.19. – № 7. – С. 769–772.
7. Davydov V.A., Plotyanskaya S.A., Kashevarova L.S., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H. Chemical modifications of C<sub>60</sub> under the influence of pressure and temperature: from cubic C<sub>60</sub> to diamond // Synthetic Metals – 1995. – Т.77. – С. 265–272.
8. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Revin O.G., Agafonov V., Ceolin R., Dubois P., Szwarc H.. Study of High-Pressure States of C<sub>60</sub> //Molecular Materials –1996. – Т.7. – С. 285–288.
9. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Ceolin R., Dubois P., Szwarc H., Keita B., Nadjo L. Solid State Chemical Transformations of Fullerene C<sub>60</sub> as a Function of Pressure and Temperature // Recent Advances in the Chemistry and Physics of



- Fullerenes and Related Materials. Ed. R.S. Ruoff and K.M. Kadish, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ – 1996. – Т. 96–10. – С. 1143–1154.
10. Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В., Агафонов В.Н., Сеоля Р., Шварк А. Индуцированная давлением поликонденсация фуллерена  $C_{60}$  // Письма в ЖЭТФ – 1996. – Т. 63. – № 10. – С. 778–783.
  11. Макарова Т.Л., Немчук Н.И., Вуль А.Я., Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В., Агафонов В.Н., Сеоля Р., Шварк А. Электрическая проводимость полимеризованных состояний  $C_{60}$  // Письма в ЖТФ – 1996. – Т. 22(23). – С. 75–81.
  12. 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.
  13. Dvorkin A., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H. Thermal studies of  $C_{60}$  transformed by temperature and pressure treatments // Carbon – 1997. – Т.35. – № 6. – С. 745–747.
  14. Makarova T.L., Vul A.Ya., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Scharff P. Properties of polymerized  $C_{60}$  fullerenes near the point of metal-dielectric transition // Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Ed. Ruoff R.S. and Kadish K.M. – 1997. – PV 97–14. – Т.4. – С. 1157–1166.
  15. Agafonov V., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Kahn-Harari A., Dubois P., Ceolin R., Szwarc H. « Low-pressure» orthorhombic phase formed from pressure-treated  $C_{60}$  // Chem. Phys. Lett. – 1997. – Т.267. – С. 193–198.
  16. 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  $C_{60}$ . Письма в ЖЭТФ – 1997. – Т. 66. – № 2. – С. 110–114.
  17. Davydov V.A., Agafonov V., Dzyabchenko A.V., Ceolin R., Szwarc H. New packing models of high-pressure polymeric phases of  $C_{60}$  // Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Ed. Ruoff R.S. and Kadish K.M. – 1997. – PV 97–42. – Т. 5. – С. 641–649.
  18. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Senyavin V.M., Dzyabchenko A.V., Agafonov V., Ceolin R., Dubois P., Szwarc H. Polymerization of  $C_{60}$  at 1.5 GPa // Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. – Ed. Ruoff R.S. and Kadish K.M., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ – 1998. – Т. 6. – С. 731–742.
  19. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Senyavin V.M., Agafonov V., Ceolin R., Allouchi H., Dzyabchenko A.V., Szwarc H. Tetragonal polymerized phase of  $C_{60}$  // Phys. Rev. B – 1998. – Т.58. – № 22. – С. 14786–14790.
  20. Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В., Сенявин В.М., Агафонов В.Н., Сеоля Р., Шварк А. Индуцируемая давлением димеризация фуллерена  $C_{60}$  // Письма в ЖЭТФ – 1998. – Т. 68. – № 12. – С. 885–890.
  21. Davydov V.A., Agafonov V., Ceolin R., Dzyabchenko A.V., Szwarc H. Packing models for high-pressure polymeric phases of  $C_{60}$  // Journal of Solid State Chemistry – 1998. – Т.141. – №1. – С. 164–167.
  22. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Senyavin V.M., Agafonov V., Ceolin R., Allouchi H., Dzyabchenko A.V., Szwarc H., Tanaka T., Komatsu K. Particularities of  $C_{60}$  transformation at 1.5 GPa // J. Phys. Chem. B – 1999. – Т.103. – № 11. – С. 1800–1804.
  23. Дзябченко А.В., Агафонов В.Н., Давыдов В.А. Межмолекулярное взаимодействие и кристаллическая упаковка продуктов полимеризации фуллерена  $C_{60}$  при высоких давлениях // Кристаллография – 1999. – Т. 44. – № 1. – С.17–22.

24. 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.
25. Dzyabchenko A.V., Agafonov V., Davydov V.A. Theoretical study of the pressure-induced dimerization of C<sub>60</sub> fullerene // J. Phys. Chem. A–1999. – Т.103. – С. 2812–2820.
26. Davydov V.A., Agafonov V., Allouchi H., Ceolin R., Dzyabchenko A.V., Szwarc H. Tetragonal polymerized phase of C<sub>60</sub>: experimental artifact or reality ? // Synthetic Metals – 1999. – Т.103.– С. 2415–2416.
27. 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<sub>60</sub> // Chem. Phys. Lett. – 1999. – Т. 313. – С. 421–425.
28. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Senyavin V.M., Agafonov V., Allouchi H., Ceolin R., Szwarc H. Spectroscopic study of pressure-polymerized phases of C<sub>60</sub> // Phys. Rev. B – 2000. – Т.61. – №17. – С. 11936–11945.
29. Rezzouk A., Errammach Y., de Menorval L.C., Rachdi F., Agafonov V., Davydov V.A. <sup>13</sup>C MAS NMR investigation of two-dimensional polymerized C<sub>60</sub> using paramagnetic O<sub>2</sub> as a chemical shift agent // Solid State Comm. – 2000. – Т.115. – С. 661–664.
30. Rezzouk A., Errammach Y., Rachdi F., Agafonov V., Davydov V.A. High resolution <sup>13</sup>C NMR studies of the tetragonal two-dimensional polymerized C<sub>60</sub> phase // Physica E. Low dimensional systems – 2000. – Т. 8. – С.1–4.
31. Makarova T.L., Wagberg T., Sundqvist B., Xhu X.-M., Nyeanchi E.B., Gaevski M.E., Olsson E., Agafonov V., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. Conductivity of two-dimensional C<sub>60</sub> polymers // Molecular Materials – 2000. – Т. 13. – С. 157–162.
32. 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.
33. Makarova T.L., Sundqvist B., Scharff P., Gaevski M.E., Olsson E., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. Electrical properties of two-dimensional fullerene matrices // Carbon – 2001. – Т. 39. – С. 2203–2209.
34. Makarova T.L., Scharff P., Sundqvist B., Narimbetov B., Kobayashi H., Tokumoto M., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. Anisotropic metallic properties of highly-oriented rhombohedral C<sub>60</sub> polymer // Synth. Met. – 2001. –Т. 121. – С. 1099–1100.
35. 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<sub>60</sub>: a kinetic study // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Т. 333. – С. 224–229.
36. Okotrub A.V., Belavin V.V., Bulusheva L.G., Davydov V.A., Makarova T.L., Tomanek D. Electronic structure and properties of rhombohedral polymerized C<sub>60</sub> // J. Chem. Phys. – 2001. – Т. 115. – №12. – С. 5637–5641.
37. Korobov M.V., Senyavin V.M., Stukalin E.B., Pronina O.P., Avramenko N.V., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Szwarc H. DSC and IR study of phase transformations of pressure-polymerized C<sub>60</sub> // Fullerenes for the new millennium. Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters. ECS, Pennington, NJ, USA – 2001. – Т.11. – С. 417–425.
38. 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, иденти-

- фикация, исследование структуры и колебательных свойств // Российский химический журнал – 2001. – Т.45. – № 4. – С. 25–34.
39. 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<sub>60</sub> polymer // Phys. Rev. B – 2002. – Т. 65. – С. 085413–1/9.
  40. Leger J.M., Haines J., Agafonov V., Davydov V.A. Irreversible amorphization of tetragonal two-dimensional polymeric C<sub>60</sub> under high pressure // Solid State Commun. – 2002. – Т.121. – С. 241–244.
  41. Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В., Сенявин В.М., Олейников Н.Н., Агафонов В.Н. Определение константы скорости и энергии активации индуцируемой давлением реакции 2+2 циклоприсоединения фуллерена C<sub>60</sub> // Физика твердого тела – 2002. – Т. 44. – №3. – С. 532–533.
  42. Korobov M.V., Senyavin V.M., Stukalin E.B., Bogachev A.G, Avramenko N.V., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Dzyabchenko A.V., Agafonov V., Szwarc H. Phase transformation in pressure-polymerized C<sub>60</sub>: enthalpies and kinetic parameters. The Exciting World of Nanocages and Nanotubes // Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters. ECS, Pennington, NJ, USA – 2002. – Т.12. – С. 776–787.
  43. 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 linear C<sub>60</sub> polymers: a comparison between neutral and charged materials // Phys. Rev. B – 2003. – Т.67. – С. 045409–1/9.
  44. Lebedev B.V., Markin A.V., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. Thermodynamics of crystalline dimer of fullerene C<sub>60</sub> in the range from T→0 K to T=340 K at standard pressure // Thermochemica Acta – 2003. – Т.399. – С. 99–108.
  45. 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<sub>60</sub> // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Т.367. – С. 157–162.
  46. Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В. Термодинамические свойства кристаллических полимерных фаз C<sub>60</sub> в области температур от T→0 до 340 К // Известия АН, Сер. Хим. – 2003. – Т.4. – С. 821–826.
  47. Korobov M.V., Senyavin V.M., Bogachev A.G., Stukalin E.B., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Szwarc H. Phase transformation in pressure polymerized C<sub>60</sub> // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Т. 381. – С. 410–415.
  48. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Narymbetov B., Agafonov V., Dzyabchenko A.V., Kulakov V.I. Single crystals synthesis and refinement of the crystal structure of the polymerized tetragonal phase of C<sub>60</sub> // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures – 2004. – Т.12. – №1–2. – С. 275–279.
  49. Rols S., Bantignies J.-L., Maurin D., Sauvajol J.-L., Agafonov V., Davydov V.A., Rakhmanina A.V. Low-frequency phonons in high-pressure high-temperature C<sub>60</sub> polymers // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures – 2004. – Т.12. – №1–2. – С.263–268.
  50. Senyavin V.M., Popov A.A., Granovsky A.A., Davydov V.A., Agafonov V. 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.
  51. 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.

52. 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  $C_{60}$  // *Eur. Phys. J. B* – 2004. – T.37. – C. 25–37.
53. Markin A.V., Lebedev B.V., Smirnova N.N., Davydov V.A., Rakhmanina A.V. Calorimetric study of crystalline dimer and polymerized phases of fullerene  $C_{60}$  // *Thermochimica Acta* – 2004. – T.421. – C. 73–80.
54. Rols S., Cambedouzou J., Bantignies J.-L., Rachdi F., Sauvajol J.-L., Agafonov V., Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Hennion B., Kahn R. Lattice dynamics of pressure-polymerized phases of  $C_{60}$ : A neutron scattering investigation // *Phys. Rev. B* – 2004. – T.70. – C. 104302–1/6.
55. Boukhvalov D.W., Karimov P.F., Kurmaev E.Z., Hamilton T., Moewes A., Finkelstein L.D., Katsnelson M.I., Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Makarova T.L., Kopelevich Y., Chiuzbaian S., Neumann M. Testing the magnetism of polymerized fullerene // *Phys. Rev. B* – 2004. – T.69. – C.115425–1/4.
56. 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. – T.43. – C. 954–961.
57. Gu Z., 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. – C. 2989–3001.
58. Meletov K.P., Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Kourouklis G.A. High pressure photoinduced polymerization of the orthorhombic polymeric phase of  $C_{60}$  // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – T.416. – C. 220–224.
59. Gu Z., Khabashesku V.N., Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V. Fluorination of Crystalline Polymerized Phases of  $C_{60}$  Fullerene // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* – 2006. – T.14. – №2–3. – C. 303–306.
60. Meletov K.P., Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Kourouklis G.A. The stability of the linear orthorhombic polymer  $C_{60}$ : A high-pressure study // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* – 2006 – T.14 – №2-3 – C. 421–424
61. Korobov M.V., Bogachev A.G., Senyavin V.M., 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. – T.14. – №2–3. – C. 401–408.
62. Яковлев Е.Н., Давыдов В.А. Энергии Гиббса мономерных и полимерных фаз  $C_{60}$  при давлении 0,1 МПа и температурах 0–800 К // *Журнал физической химии* – 2006. – Т.80. – №9. – С. 1554–1561.
63. Яковлев Е.Н., Давыдов В.А. Энергии Гиббса мономерных и полимерных фаз фуллере-на  $C_{60}$  в диапазоне давлений до 2,0 ГПа и температур до 800 К // *Журнал физической химии* – 2006. – Т.80. – №10. – С. 1849–1855.
64. 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  $C_{60}$  // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – T.428. – C. 298–302.
65. 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 // *Thermochimica acta* – 2006. – T.444. – №1. – C. 91–96.

66. Богачев А.Г., Коробов М.В., Сенявин В.М., Маркин А.В., Давыдов В.А., Рахманина А.В. Диаграмма состояния фуллерена C<sub>60</sub> при высоких температурах и давлениях // Журнал физической химии – 2006. – Т.80. – №5. – С. 803–807.
67. Пушкин А.Н., Лушов А.А., Давыдов В.А., Рахманина А.В. Стабильность полимерных структур на основе фуллерена C<sub>60</sub> при их окислении кислородом // Химия твердого топлива – 2007. – Т.41. – №3. – С. 49–52.
68. Le Parc R., Levelut C., Haines J., Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Papoular R.J., Belova E.E., Chernozatonskii L.A., Allouchi H. and Agafonov V. *In situ* X-ray powder diffraction study of one-dimensional polymeric C<sub>60</sub> phase transformation under high pressure // Chem. Phys. Lett. – 2007. – Т.438. – С. 63–66.
69. Papoular R.J., Toby B.H., Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Dzyabchenko A., Allouchi H. and Agafonov V. Single-crystal and Sychrotron X-ray powder diffraction study of the one-dimensional orthorhombic polymer phase of C<sub>60</sub> // Chem. Phys. Lett. – 2008. – Т.460. – №1–3. – С. 93–99.
70. Papoular R.J., Le Parc R., Levelut R. C., Haines J., Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Belova E.E., Chernozatonskii L.A., Allouchi H. and Agafonov V. Formation of a new phase of C<sub>60</sub> under the combined action of high pressure and X-ray radiation // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures – 2008. – Т.16. – С. 486–493.
71. 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<sub>60</sub> // ЖЭТФ – 2008. – Т.134. – №4 (10). – С. 726–739.
72. Papoular R. J., Parc R. Le, Dmitriev V., Davydov V. A., Rakhmanina A. V., Agafonov V. First Observation of the FCC to Trigonal/Rhombohedral Transition of Pre Dimerized C<sub>60</sub> Under High Pressure // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures – 2010. – Т.18. – №4. – С.386–391.
73. Papoular R.J., Dmitriev V., Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Allouchi H., Agafonov V. Study of the orthorhombic polymeric phase of C<sub>60</sub> under high pressure using Synchrotron X-ray powder diffraction // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures – 2010. – Т.18. – №4. – С. 392–395.
74. Zhilinskaya E., Rakhmanina A.V., Davydov V.A., Agafonov V. EPR study of the crystalline polymerized phases of C<sub>60</sub> // Physica Status Solidi A – 2010 – Т.207 – №10 – С. 2364–2372
75. Zhilinskaya E.A., Rakhmanina A.V., Davydov V.A., Agafonov V. EPR study of depolymerization processes of C<sub>60</sub> polymerized phases // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures – 2012. – Т.20. – №4–7. – С.357–360.

#### **Патенты**

1. Z. Gu, V.N. Khabashesku, J.L. Margrave, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina. Fluorination of Polymeric C<sub>60</sub>. Patent USA 7,122, 710 B2 (2006)