

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

На правах рукописи

РЫБЧЕНКО Оксана Геннадьевна

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И СТРУКТУРНЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
физико–математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук, профессор В.Ш.Шехтман

Черноголовка - 2003

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Общие сведения о материалах семейства фуллеренов.....	10
1.1.1 История открытия фуллеренов.....	10
1.1.2. Физические свойства и химия фуллеренов.....	11
1.2. Структура фуллерена C_{60}	15
1.3. Ориентационное упорядочение.....	20
1.3.1. Ориентационное упорядочение при атмосферном давлении.....	20
1.3.2. Ориентационное упорядочение под давлением.....	24
1.4. Полимеризация C_{60}	28
1.4.1. Фотополимеризация фуллерена.....	29
1.4.2. Полимеризация под давлением.....	33
1.4.2.1. Одномерная и двумерная полимеризация под действием низких и промежуточных давлений (до 8 ГПа).....	34
1.4.2.2. Трехмерная полимеризация C_{60}	46
1.4.3. Полимерные структуры в C_{60} , легированном щелочными металлами.....	49
1.5. Выводы литературного обзора и постановка задачи.....	50
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ	
2.1. Методика получения образцов.....	53
2.1.1. Подготовка образцов и режимы термобарической обработки.....	53
2.1.2. Получение пленок C_{60}	54
2.1.3. Методика лазерной обработки пленок C_{60}	55
2.2. Методика рентгеновских экспериментов.....	55
2.3. Оценка ошибок измерений.....	58
2.4. Метод полнопрофильного анализа порошковых рентгенограмм.....	59

ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

3.1. Связь икосаэдрической и кубической симметрий.....	61
3.2. Молекулы фуллеренов: специальные пересечения простых форм икосаэдрической симметрии.....	62
3.2.1. Простые формы икосаэдрической симметрии.....	62
3.2.2. Усечение простых форм пентагондодекаэдром.....	64
3.3. Ориентационное упорядочение в C ₆₀ : кристаллографический анализ и моделирование.....	69
3.3.1. Способы согласования симметрии молекулы и кристаллической решетки.....	69
3.3.2. Возможные пространственные группы.....	75
3.3.3. Ориентационно-упорядоченная фаза C ₆₀	77
3.4. Кристаллографическая связь структур ориентационно-упорядоченной и полимерных Т и R фаз.....	80
3.5. Особенности дифракционной картины фуллеренов.....	86
3.6. Краткие выводы.....	91

ГЛАВА 4. РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФУЛЛЕРЕНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

4.1. Фаза высокого давления, синтезированная при условиях Р=20 кбар и Т=620 К.....	94
4.1.1. Первичная структурная аттестация ФВД.....	94
4.1.2. Структурные изменения ФВД при отжиге.....	97
4.1.3. Текстура, образующаяся в условиях квазигидростатического давления и реальная структура ФВД.....	99
4.2. Фаза высокого давления, синтезированная при условиях Р=55 кбар и Т=920 К.....	104
4.2.1. Получение ФВД.....	104
4.2.2. Структура фазы высокого давления и механизм ее образования...	104

4.3. Краткие выводы.....	110
ГЛАВА 5. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПЛЕНКАХ C_{60} ПОД ДЕЙСТВИЕМ	
ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	
5.1. Влияние режимов обработки и кислородной атмосферы на структурные изменения в пленках.....	111
5.2. О механизме фотополимеризации.....	118
5.3. Краткие выводы.....	118
Выводы.....	121
Литература.....	123

Введение.

Актуальность.

Фуллерены – это класс углеродных молекулярных кристаллов, представляющий собой новую аллотропную модификацию углерода. Необычная структура молекул фуллерена, а именно наличие в них оси 5-го порядка, свойственное скорее органическим объектам, чем неорганическим соединениям и чистым элементам, а также ряд неожиданных физических и химических свойств фуллеренов, сразу привлекли к ним внимание исследователей.

Высокая пластичность фуллеренов, рекордная твердость продуктов их термобарической обработки - трехмернополимеризованного фуллерена, возможность получения эндофуллеренов, высокотемпературная сверхпроводимость в легированных щелочными металлами фуллеренах, возможность получения органических ферромагнетиков на основе C_{60} , как и недавно обнаруженное магнитное упорядочение в ромбоэдрической полимеризованной фазе C_{60} – эти и многие другие свойства указывают на перспективы широкого практического применения представителей отряда C_n в различных отраслях техники, в электронике, медицине.

Особое место в семействе C_n занимает фуллерен C_{60} , наиболее химически устойчивый, и, как следствие, более изученный на настоящий момент. В молекуле C_{60} углеродные атомы распределены правильным образом по поверхности полый сферы, молекула при этом имеет икосаэдрическую симметрию. С особенностями этого сложного объекта связаны многие замечательные свойства C_{60} , о которых говорилось выше, и процессы, происходящие в этом материале, такие, например, как ориентационное упорядочение, 2- и 3-мерная полимеризация фуллерена, механизмы которых также продиктованы симметрией молекулы. Объяснение всех этих свойств и процессов должно основываться на четком понимании их симметрично-структурных аспектов.

Кроме того, вопрос реализации симметрии пятого порядка в кристаллическом твердом теле заслуживает внимания не только с прикладной, но и с академической точки зрения.

Таким образом, поскольку многие проблемы в области физики фуллеренов являются по своей природе структурными, актуальным представлялось как проведение экспериментальных структурных исследований C_{60} , так и кристаллографический анализ согласования симметрии молекулы с трансляционной решеткой и, как следствие, возможной структуры кристаллических форм фуллерена; интерес представлял, кроме того, анализ дифракционных особенностей C_{60} .

Цель работы.

Целью диссертационной работы является анализ симметричных и дифракционных особенностей фуллерена C_{60} , а также систематическое рентгеновское исследование структурных изменений в фуллерене C_{60} в процессе полимеризации под высоким давлением и лазерным облучением.

Научная новизна

Проанализированы ориентационно-симметричные соотношения двух различных способов взаимной ориентации молекул в ориентационно-упорядоченной фазе со структурами полимерных тетрагональной и ромбоэдрической фаз. Показано, что существует определенная структурно-топологическая близость одного из типов ориентации к структуре тетрагональной, а другого - к структуре ромбоэдрической фазы.

На основе анализа молекулярного формфактора C_{60} рассмотрены дифракционные особенности фуллерена, связанные с размерами, симметрией молекулы фуллерена и ее ориентационными характеристиками.

Для ромбоэдрической фазы высокого давления определены координаты атомов углерода, отличные от приводимых ранее в литературе.

На примере исследованных ромбоэдрической и ромбической фаз высокого давления проанализирована текстура, получающаяся в результате воздействия квазигидростатических условий обработки. Показано, что

направлению максимального сжатия в полимеризованных фазах соответствуют кристаллографические направления, вдоль которых ориентированы полимерные связи – [100] для ромбической решетки и [110] и [100] для ромбоэдрической.

Показано, что процесс фотополимеризации не приводит к изменению кубической структуры фуллерена, а обнаруженное уменьшение параметра ячейки зависит от мощности и продолжительности облучения.

Предложен возможный механизм влияния кислорода на процесс фототрансформации фуллерена.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту.

1. Результаты кристаллографического анализа согласования симметрии молекулы C_{60} с кристаллической решеткой, а также дифракционных особенностей фуллерена, связанных с размерами, симметрией и ориентационными характеристиками молекулы C_{60} .
2. Определение структуры фаз высокого давления и механизма образования текстуры при термобарической обработке фуллерена.
3. Результаты исследования структурных превращений в фуллерене под действием лазерного излучения.

Научная и практическая ценность.

Предложенный способ описания структуры молекул фуллерена с привлечением простых форм групп $m\bar{3}\bar{5}$ и 235 может быть использован для моделирования и описания структуры молекул высших фуллеренов, а также других молекул с икосаэдрической симметрией. Такой метод значительно уменьшает количество необходимых для описания данных, что упрощает задачи математического моделирования и расчетов.

Результаты проведенного анализа дифракционных особенностей фуллерена могут быть использованы при изучении ориентационного упорядочения и других процессов в C_{60} , связанных с изменением ориентационных характеристик молекул.

Установление механизма образования текстуры при термобарической обработке C_{60} в негидростатических условиях может быть использовано для оптимизации процедуры получения фаз высокого давления.

Предложенный способ осаждения пленок под облучением может лечь в основу технологии получения фотополимеризованной фазы фуллерена.

Апробация работы.

Результаты, изложенные в диссертации, докладывались на конференциях «Фуллерены и атомные кластеры», Санкт-Петербург, июль 2001 г.; «Новые материалы и технологии. Инновации XXI века. Научные исследования в наукоградах Московской области», Черноголовка, октябрь 2001г., а также MRS-94 (Materials Research Society), San Francisco, California, April 1994; MRS-94, Boston, Massachusetts Nov.-Dec. 1994; ACA-95 (American Crystallographic Association), Montreal, Quebec, July 1995 и International Union of Crystallography, XVII Congress, USA, August 1996.

Публикации. Основные результаты диссертации отражены в 5 печатных работах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, изложена на 130 страницах, иллюстрируется 40 рисунками. Список литературы включает 117 наименований.

В первой главе представлен краткий обзор литературных данных по изучению структуры и свойств фуллеренов, а также производных C_{60} , получаемых в процессе структурных превращений под воздействием внешних факторов – температуры, давления, облучения.

Во второй главе описаны экспериментальная техника и методики подготовки образцов (термобарической и лазерной обработок) и рентгеновских исследований, которые использовались для получения экспериментальных результатов, представленных в диссертации.

В третьей главе представлены данные кристаллографического анализа структуры молекул с икосаэдрической симметрией, а также способов

согласования симметрии молекулы C_{60} с трансляционной решеткой. Проанализированы дифракционные особенности фуллерена C_{60} .

В четвертой главе изложены результаты рентгеновского исследования новых фаз высокого давления, образующихся в процессе термобарических обработок. Проанализирована текстура, образующаяся в образцах C_{60} в результате воздействия квазигидростатических условий обработки.

В пятой главе представлены результаты рентгендифракционного исследования структурных превращений в пленках C_{60} под действием лазерного облучения.

Глава 1. Литературный обзор.

1.1. Общие сведения о материалах семейства фуллеренов.

1.1.1 История открытия фуллеренов.

Проблема существования углерода в форме молекул с замкнутой поверхностью неоднократно обсуждалась в литературе [1-6] задолго до надежного экспериментального обнаружения молекулы C_{60} . В начале 70-х годов Е.Осава предположил существование полой высокосимметричной молекулы C_{60} со структурой в виде усеченного икосаэдра [1]. Чуть позже (1973 г.) российские ученые Д.А.Бочвар и Е.Г.Гальперин сделали первые теоретические квантово-химические расчеты такой молекулы и доказали ее стабильность [3].

Однако целенаправленное исследование фуллеренов началось только с момента, когда молекула C_{60} была зарегистрирована как кластер [7]. В середине 80-х годов в спектрах некоторых звезд, так называемых «красных гигантов», и хвостов комет были обнаружены полосы поглощения, указывающие на существование чисто углеродных молекул различного размера C_n . В 1985 г. Г.Крото и Р.Смолли, изучавшие масс-спектры паров графита, полученных лазерным испарением, обнаружили две интенсивные линии, соответствующие массам 720 и 840, что указывало на существование крупных агрегатов из углеродных атомов – C_{60} и C_{70} . Это открытие подтвердило теоретические предсказания возможности существования фуллереновых молекул и дало толчок развитию исследований в этой области.

Не менее принципиальное значение имела разработанная в 1990 году относительно простая и эффективная технология синтеза, разделения и глубокой очистки фуллеренов, дающая возможность их получения в макроскопических количествах [8]. Существующая на сегодняшний день технология позволяет выделять в достаточных для исследовательских целей

количествах не только C_{60} и C_{70} , обладающие наиболее высокой стабильностью, но и высшие фуллерены, такие как C_{76} , C_{84} , C_{90} , C_{94} .

Предметом исследования в данной работе является чистый C_{60} , поэтому в дальнейшем основное внимание будет уделено свойствам этого фуллерена, а также его производных.

1.1.2. Физические свойства и химия фуллеренов.

Твердые фуллерены представляют собой полупроводники, которые характеризуются шириной запрещенной зоны 1.5-1.95 эВ (C_{60}), [9,10], 1.91 эВ (C_{70}) [11], 0.5-1.7 (C_{78}) [12], 1.2-1.7 эВ (C_{84}) [13,14,15]. Исследование электрических характеристик поликристаллических образцов C_{60} [13,16,17] показывает монотонную зависимость сопротивления образцов от температуры и ширины запрещенной зоны от давления. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны может быть связана с тепловым расширением образца, которое играет ту же роль, что и снижение давления [18].

При нормальном давлении кристаллический фуллерен C_{60} (его часто называют фуллеритом) представляет собой мягкий кристалл со слабым вандер-ваальсовым взаимодействием между молекулами, с плотностью около $1.6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и объемным модулем сжатия $B=18 \text{ ГПа}$ [16]. Механические свойства фуллеренов позволяют использовать их для создания высокоэффективной твердой смазки – поверхность твердых материалов, покрытых фуллереновой пленкой, имеет аномально низкий коэффициент трения [19]. При обработке фуллеритов высокими давлениями и температурами удастся синтезировать целый спектр кристаллических и разупорядоченных фаз углерода с плотностями, лежащими в диапазоне от «фуллеритных» до «алмазных» и с высокими механическими характеристиками. Работы, посвященные этим исследованиям, позже будут рассмотрены более подробно.

В отсутствии кислорода (и внешнего давления) молекулы фуллерена термически стабильны вплоть до температуры 1700 К [20]. Однако в

присутствии кислорода, в частности на открытом воздухе, окисление этой формы углерода, сопровождающееся образованием CO и CO₂, наблюдается уже при значительно более низких температурах – порядка 500 К [21,22]. Процесс, продолжающийся несколько часов, приводит к образованию аморфной структуры, в которой на одну исходную молекулу C₆₀ приходится 12 атомов кислорода, и молекула C₆₀ теряет свою форму. Дальнейшее повышение температуры до 700 К сопровождается интенсивным образованием CO и CO₂ и приводит к окончательному разрушению структуры молекулы фуллерена [21].

При комнатной температуре окисление C₆₀ происходит только при условиях облучения фотонами с энергией в диапазоне 0.5-5 эВ [23].

В химических процессах фуллерены проявляют себя как слабые окислители [24]. Примером этого является, например, процесс гидрогенизации C₆₀, продуктом которого является молекула C₆₀H₃₆ [25]. Гидрогенизация фуллеренов связана с важной проблемой эффективных накопителей водорода и перспективой создания новых типов аккумуляторных батарей. Синтез гидридов фуллеренов был осуществлен различными способами (как химическими, так и путем термобарической обработки) [26-31] в целом ряде лабораторий. Наиболее прямой способ гидрирования фуллеренов связан с проведением реакции в твердой фазе при повышенных температурах (до 700К) и высоком давлении водорода. В качестве продуктов реакции зарегистрированы соединения типа C₆₀H_x, где $x=2\div 18$ при давлении до 850 атм [29] и $x=24\div 46$ при давлениях 6-30 кбар [31]. Обнаруженное недавно магнитное упорядочение при комнатной температуре в гидрофуллеритах C₆₀H_x, [30,31] определило еще одно возможное направление исследования и применения этих материалов, как первых ферромагнетиков, состоящих только из углерода и водорода.

Многообразие органических соединений с участием фуллеренов включает продукты присоединения радикалов фосфора, галогенов, металлов и их окислов, одинарных и двойных бензольных колец и их производных, NO₂ и

других. О широких перспективах развития металлоорганической химии фуллеренов свидетельствуют результаты многих исследований, проведенных на сегодняшний день. Как показано в работе [32], присоединение к фуллерену металлсодержащего органического радикала уменьшает сродство этой молекулы к электрону и изменяет электрические свойства фуллеренов. Это открывает возможность создания нового класса органических полупроводников с параметрами, которые можно варьировать в широком диапазоне.

Упомянутые выше гидрофуллериты – не единственные соединения в семействе фуллеренов, обладающие ферромагнитными свойствами. На основе фуллеренов были получены органические ферромагнетики, такие как металлосодержащее соединение $C_{60}(OsO_4)(4\text{-тетр-бутил-пиридин})_2$ [33] и не содержащий металлических атомов TDAE- C_{60} (тетракис(диметиламино)этилен $C_2N_4(CH_3)_8$) [34,35]. Поиск новых органических фуллеренсодержащих ферромагнетиков продолжается.

Поскольку молекулы в кристаллах фуллерена связаны слабой ван-дер-ваальсовой связью, и параметр ячейки достаточно велик, окто- и тетрапоры в кристаллической решетке C_{60} имеют достаточные размеры для получения различных соединений на основе фуллерена путем интеркаляции. В качестве легирующего элемента могут выступать, например, Ne, I, атомы щелочных металлов. Именно с исследованием обширного семейства легированных K, Na, Rb, Cs, Li фуллеренов связано одно из направлений физики фуллеренов.

Это направление возникло, когда было показано, что легирование твердого фуллерена C_{60} небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала с металлической проводимостью, который при низких температурах переходит в сверхпроводящее состояние [36-40]. Сверхпроводящими свойствами обладает большинство соединений фуллеренов, имеющих состав A_3C_{60} либо AB_2C_{60} (A, B – атомы щелочного металла). В табл.1 представлены характеристики соединений указанного типа [25,41,42]. Значение критической температуры для них оказалось наивысшим

в сравнении с другими молекулярными сверхпроводниками. Весьма существенной особенностью является корреляция между постоянной границентрированной кубической решетки a_0 рассматриваемых соединений и их критической температурой сверхпроводимости. Зависимость эта имеет линейный характер, и из нее следует, что изоморфное замещение позиций металлических атомов влияет на параметры сверхпроводимости в той степени, в которой это изменяет константу кристаллической решетки. Учитывая этот факт, возможно предположить значительное повышение критической температуры T_c для сверхпроводящих материалов на основе высших фуллеренов, имеющих большие значения диаметра молекулы, и, соответственно, периода решетки.

Таблица 1. Значения критической температуры сверхпроводимости T_c и периода решетки a_0 для поликристаллических образцов A_3C_{60} и AB_2C_{60} [25].

Материал	T_c , К	a_0 , Å
RbCs ₂ C ₆₀	33	14.555±0.007
Rb ₂ CsC ₆₀	31	14.431±0.006
Rb ₃ C ₆₀	29	14.384±0.010
KRb ₂ C ₆₀	27	14.323±0.010
K ₂ CsC ₆₀	24	14.292±0.010
K ₂ RbC ₆₀	23	14.243±0.010
K ₃ C ₆₀	19	14.240±0.006
Na ₂ CsC ₆₀	12	14.134±0.006

Одним из любопытных объектов в области химии фуллеренов являются эндоэдрылы [43] – соединения, в которых внедренный атом находится внутри молекулы фуллерена. Молекулы фуллеренов имеют форму замкнутых многогранников с размерами, достаточными для размещения внутри них атомов (или молекул). Общий список различных типов эндоэдрылов,

обнаруженных в масс-спектрах фуллеренсодержащей сажи, весьма велик и продолжает пополняться. Отметим известные из литературы продукты интеркаляции Y, U, He, Ne, CO, CN, Ca, Sr, Sm, Eu, Yb, Gd, Pr, Lu в C_{2n} ($30 < n < 50$), C_{28} , C_{60} , C_{82} , C_{84} , C_{86} [25]. Не все эндоэдральные комплексы удается выделить в чистом виде и получить в достаточном для физического эксперимента количестве. Трудности производства связаны с невысокой стабильностью эндоэдралов (предполагается, что их стабильность увеличивается с размером соответствующей фуллереновой оболочки), малого выхода этих комплексов в фуллеренсодержащей саже (порядка нескольких %), а также ограниченной их растворимостью в растворителях, используемых в жидкостных хроматографах. Эндоэдральные соединения могут быть перспективны для создания новых сегнетоэлектрических материалов и сверхпроводников. Кроме того, химическая инертность атомов металлов, заключенных внутри эндоэдральных фуллеренов, открывает возможность использования эндоэдралов для хранения ядовитых и радиоактивных материалов.

1.2. Структура фуллерена C_{60} .

Строение молекулы C_{60} , как и структура других аллотропных модификаций углерода, определяется наличием четырех валентных электронов на внешнем атомном уровне. Можно проследить топологическую связь со структурой графита. Известно, что графит характеризуется плоскими атомными сетками правильных шестиугольников. Здесь каждый атом имеет трех соседей, а сетки создают систему параллельных плоскостей. Три электрона каждого атома определяют ковалентные связи с соседними атомами в плоскости, длина связи – $1.42 \text{ \AA}$; четвертый электрон участвует в образовании слабой ван-дер-ваальсовой связи между сетками с характерной длиной $3.35 \text{ \AA}$ [44]. Если представить процесс образования молекул фуллерена, как «сворачивание» графитовых сеток в замкнутую сферическую или

эллипсоидную поверхность, то часть шестиугольников должна быть заменена пятиугольниками. При этом каждый атом по-прежнему должен иметь только трех соседей, а расстояния между атомами сохраняются равными расстояниям в графитовой сетке. Таким образом моделируется молекула фуллерена C_{60} , имеющая форму усеченного икосаэдра. Эта фигура имеет 60 вершин и 32 грани, из которых 20 – шестиугольники, 12 – пятиугольники. В структуре C_{60} присутствуют два типа связей: двойная связь, как общая сторона двух соседних шестиугольников и одинарная – общая сторона пятиугольника и шестиугольника. Результаты различных экспериментов [45-47] показывают, что длины указанных связей составляют $1.39 \pm 0.01 \text{ \AA}$ и $1.44 \pm 0.01 \text{ \AA}$, соответственно. Отметим, что в строгом смысле шестиугольники, составляющие молекулу C_{60} , несколько отличаются от правильных. Радиус молекулы составляет $3.57 \text{ \AA}$ [48].

Усеченный икосаэдр, с помощью которого описывается молекула C_{60} , принадлежит к точечной группе $m\bar{3}5$, имеет 6 осей 5-го, 10 осей 3-го и 15 осей 2-го порядка, а также 15 плоскостей симметрии. Структура молекулы C_{60} представлена на рис.1.

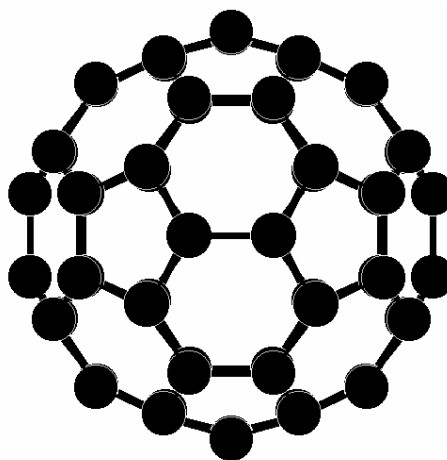


Рис.1 Структура молекулы C_{60} .

Кристаллический фуллерен имеет при комнатной температуре гранецентрированную кубическую решетку (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с параметром $a=14.17 \text{ \AA}$. [18,49]. В узлах решетки располагаются молекулы

C_{60} . Четыре молекулы соответствуют одной элементарной ячейке. Тогда в стандартном описании структурный тип фуллерена можно обозначить как $cF240$. Специфической особенностью фуллерена является температурно-зависимый беспорядок в ориентации молекул. Ниже 249 К четыре молекулы в элементарной ячейке ГЦК-решетки становятся ориентационно неэквивалентными и система испытывает переход 1-го рода в примитивную кубическую решетку (пространственная группа $Pa\bar{3}$) [45].

В пионерской работе [8] и в некоторых других сообщалось, что исследованные образцы имели гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру. Кроме того, известно, что при кристаллизации фуллерита далеко не всегда формируется правильная ГЦК фаза. На рентгенограммах C_{60} , приводимых в ряде работ, наблюдались искажения разного вида: появление малоуглового «плеча» у линии (111) [18], уширение брэгговских линий сложной формой их профилей. Все эти явления объясняются наличием дефектов упаковки, т.е. сочетанием трехслойной кубической и двухслойной гексагональной упаковок. Известно также, что при кристаллизации фуллерена из растворов в бензоле и толуоле в некоторых случаях образуются кристаллы с гексагональной упаковкой молекул [50,51]. Вероятно, формированию ГПУ структуры способствует наличие остатков органических растворителей в образце. В настоящее время существует метод получения чистой ГПУ-фазы фуллерита C_{60} [52].

Молекула C_{60} , как было сказано выше, имеет икосаэдрическую симметрию. Поскольку оси 5-го порядка несовместимы с трансляционной периодичностью, возникает вопрос о том, каким образом упаковываются молекулы, имеющие симметрию $(m\bar{3}5)$ в кубическую решетку.

Стартовой точкой для рассмотрения кристаллической структуры C_{60} принимается способ установки молекул в кубической решетке в одинаковой «стандартной ориентации», как показано на рис 2., при котором три взаимно ортогональных оси 2-го порядка молекулы (проходящие через центры ребер, соединяющих два шестиугольника), располагаются вдоль направлений типа

$[100]$ кубической решетки. При этом четыре оси 3-го порядка молекулы, проходящие через центры шестиугольных граней, совпадают с направлениями $[111]$ куба [53]. В действительности есть две таких стандартных ориентации молекулы, переход между которыми осуществляется поворотом на 90° вокруг $[100]$ (рис.2в) или на 44.48° вокруг $[111]$ (рис.2с).

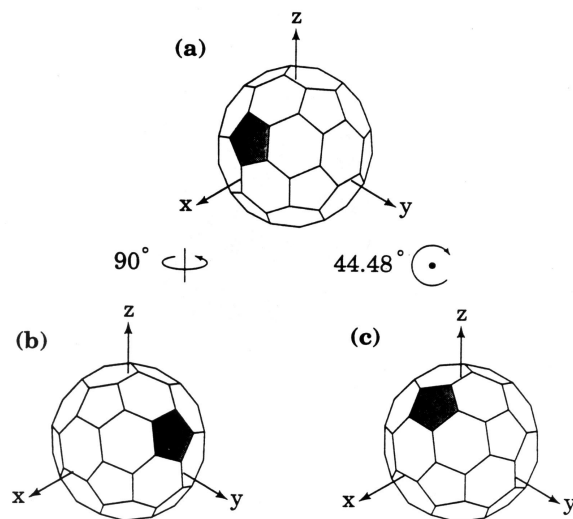


Рис.2 «Стандартные ориентации» молекулы C_{60} в кубической решетке.

В простейшем случае, все четыре молекулы, расположенные в вершине и центрах граней кубической ячейки, имеют одинаковую «стандартную ориентацию». Эта модель приводит к симметрии решетки $Fm\bar{3}$. Если молекулы случайным образом распределены по двум стандартным ориентациям, кристаллическая симметрия повышается до $Fm\bar{3}m$. Такую же симметрию дает динамическое разупорядочение, при котором вращающаяся молекула, с учетом усреднения по времени, может рассматриваться как сферическая. Поскольку ориентации молекул полностью случайны, амплитуда рассеяния такой молекулы, используемая при расчете интенсивностей рентгеновских линий, дается формулой [49]:

$$S(Q) = 60 \cdot f_c \cdot j_0(Q \cdot R),$$

где f_c – форм-фактор атома углерода, R – радиус молекулы фуллерена и $j_0 = \sin(Q \cdot R)/(Q \cdot R)$ – сферическая функция Бесселя нулевого порядка. Эта модель дает превосходное согласие с экспериментально наблюдаемыми

интенсивностями рентгеновских линий высокотемпературной фазы C_{60} [18,49]. В частности, она объясняет, почему дифракционные линии ($H00$) с четными H не наблюдаются на рентгенограммах, даже если они разрешены правилами погасания для ГЦК решетки. В результате совпадения, связанного со специальным соотношением радиуса молекулы и параметра элементарной ячейки, исчезают дифракционные пики при $Q=G_{2n,0,0}$, так как [49]:

$$G_{2n,0,0} \cdot R = [(2\pi \cdot (2n)) / 14.17 \text{ \AA}] \cdot (3.52) \text{ \AA} = 0.99n \cdot \pi,$$

$$\text{так что } \sin(G_{2n,0,0} \cdot R) \cong 0$$

Данные экспериментов по нейтронной порошковой дифракции при комнатной температуре показывают, что и Брэгговские пики, и диффузное рассеяние хорошо описываются представленной выше моделью сферической молекулы [54]. Эта модель подразумевает, что изменение ориентации каждой из молекул случайно, то есть корреляция между ориентациями молекул полностью отсутствует (в отличие от случая прыжковых разворотов между некоторым набором ориентаций).

Эксперименты по ядерному магнитному резонансу подтверждают [55,56], что молекулы в твердом C_{60} при комнатной температуре быстро меняют ориентацию, вращаются, при этом время вращательной корреляции (rotational correlation time) при температуре 283K, например, составляет $9.1 \cdot 10^{-12}$ с. Это время только в 3 раза больше, чем ожидается для полностью свободного вращения изолированных молекул (в газовой фазе) и меньше, чем в растворе [56].

На самом деле, в силу межмолекулярного взаимодействия, вращение молекул C_{60} не является свободным; корреляции между ориентациями соседних молекул наблюдаются и выше температуры ориентационного упорядочения, в ГЦК фазе. Так, вблизи ориентационного перехода, при $T=265$ K, наблюдается локальный ориентационный порядок с корреляционной длиной (размером областей скоррелированной ориентации молекул) порядка 40 Å. Любопытно, что свидетельства этого порядка (слабые пики в диффузном нейтронном рассеянии) остаются вплоть до 310K [57].

1.3. Ориентационное упорядочение.

1.3.1. Ориентационное упорядочение при атмосферном давлении.

Ориентационное упорядочение в C_{60} относят к фазовым переходам 1-го рода. Превращение сопровождается изменением таких параметров кристалла, как объем, электросопротивление, удельная теплоемкость и других, и потому фиксируется различными методами. Изменение свободной энергии при переходе равно примерно 6.7 Дж/г. [18]

Ориентационное упорядочение, происходит в C_{60} при понижении температуры, когда почти свободное вращение молекул «замораживается», и становится существенной анизотропия взаимодействия соседних молекул фуллерена. Это приводит к небольшому изменению расстояния между ближайшими молекулами, а, следовательно, и изменению постоянной кристаллической решетки. Согласно [58], параметр кубической ячейки уменьшается с $14.154 \pm 0.003 \text{ \AA}$ до $14.111 \pm 0.003 \text{ \AA}$. При этом меняется скачком и время между «прыжковыми» поворотами молекул, о котором говорилось раньше: при $T < 260 \text{ K}$ оно составляет $2 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ [56]. «Вращательное» движение молекул становится комбинацией двух: быстрого «прыжкового» переключения между ограниченным количеством определенных ориентационных состояний и колебательного движения около таких равновесных положений.

Симметрия кристаллической решетки в результате фазового превращения понижается до $R\bar{3}$, согласно данным по рентгеновской дифракции, нейтронному рассеянию и электронной микроскопии (в литературе для ориентационно-упорядоченной фазы часто используется обозначение sc – simple cubic). Представить структурную модель этой фазы можно, поместив сначала 4 молекулы, находящиеся в узлах исходной ГЦК решетки, в одинаковую «стандартную» ориентацию, а затем развернув каждую из них на один и тот же угол Γ , но вокруг разных осей третьего порядка – молекула в $[[000]]$ – вокруг $[111]$, в $[[0.5 \ 0 \ 0.5]]$ – вокруг $[-1 \ 1 \ -1]$, в $[[0.5 \ 0.5 \ 0]]$

– вокруг $[-1 \ -1 \ 1]$, и в $[[0 \ 0.5 \ 0.5]]$ – вокруг $[1 \ -1 \ -1]$. Углы отклонения от «стандартной ориентации» определялись в разных работах либо путем расчетов энергии взаимодействия между ближайшими молекулами в зависимости от их ориентации и поиска глобальных и локальных минимумов энергии Γ_1 и Γ_2 , либо путем уточнения структуры по экспериментальным данным. Найденные таким образом углы разворота составляют $\Gamma_1=22-26^\circ$ (или 98° в случае поворота против часовой стрелки) и $\Gamma_2=82-84^\circ$ (или 38°) [18, 45, 53, 49, 59].

Соответственно, существует две возможных равновесных взаимных ориентации молекул. Первая из них соответствует случаю, когда область с более высокой электронной плотностью (двойная связь) одной молекулы обращена к области с меньшей электронной плотностью другой молекулы - гексагональной грани (ориентация H), во втором случае двойная связь одной молекулы повернута к пятиугольной грани другой (ориентация P). Энергетическое различие между этими двумя вариантами структуры невелико; более стабильной является ориентация P . В упорядоченной фазе присутствуют обе взаимные ориентации молекул, причем их процентное соотношение меняется с уменьшением температуры. Так, при температуре вблизи фазового перехода P ориентация составляет примерно 60%, а при понижении температуры до 90 К ее доля – 84% [59]. Ниже $T_g=90\text{К}$ энергия тепловых колебаний становится слишком малой, недостаточной для активации процесса «прыжковой» переориентации, поэтому стабилизируется состояние ориентационного беспорядка. Это так называемый переход в ориентационное стекло (glass transition), а T_g - температура перехода.

Параметр ячейки sc – решетки C_{60} с H -ориентацией несколько меньше, чем для P -ориентированного состояния. Это проявляется в аномально маленькой величине коэффициента теплового расширения α для sc – фазы C_{60} [60], т.к. в процессе нагрева sc – фазы происходят два конкурирующих процесса. Увеличение с температурой доли молекул, переориентирующихся из

P- в *H*- ориентацию дает небольшое уменьшение объема, которое накладывается на процесс температурного расширения.

Детальные исследования структуры низкотемпературной ориентационно-упорядоченной фазы C_{60} при 5К, проведены в работе [45] методом нейтронной порошковой дифракции с применением уточнения структуры методом Ритвельда. В качестве стартовой модели для уточнения дифракционного профиля была взята молекула в «стандартной» ориентации. Исходные координаты атомов рассчитывались исходя из идеальной икосаэдрической формы молекулы фуллерена:

$$\alpha(0, \pm 1/2, \pm 3/2 \tau)$$

$$\alpha(\pm 1/2 \tau, \pm 1, \pm 1/2 (2 \tau + 1))$$

$$\alpha(\pm \tau, \pm 1/2, \pm 1/2 (2 + \tau)),$$

с циклическими перестановками, где $\tau = 1.61083 = (1 + \sqrt{5})/2$ – золотое число, α – отношение средней длины связи C-C в молекуле к постоянной кубической решетки; $\alpha \approx 0.1$.

Дальнейшее уточнение структуры заключалось в построении модельных дифрактограмм для структур с пространственными группами $Ra\bar{3}$ и $Pn\bar{3}$ с различными углами разворота молекул вокруг осей [111] – от 0° до 120° с интервалом в 5° . Зависимость величины χ^2 - квадрата отношения взвешенного R-фактора к ожидаемому (R_{wp}/R_e) - от угла разворота имеет ярко выраженный минимум в области угла 98° (χ^2 отражает степень совпадения экспериментальной и модельной рентгенограмм). Полученные координаты атомов углерода приведены в таб. 2. Параметр ячейки *sc* – фазы при 5К $a = 14.04078 (10) \text{ \AA}$, пространственная группа - $Ra\bar{3}$. Как уже было сказано выше, это состояние с преимущественной *P*-ориентацией молекул.

В этой же работе, кроме того, показано, что взаимодействие между ближайшими соседними молекулами в упорядоченной фазе может изменять длину связей в молекуле. Таким образом, разница в длинах связей существует не только между «двойными» и «одинарными» связями, как упоминалось

раньше, но и в самих наборах «одинарных» и «двойных» связей выделяются группы с некоторым отклонением от средней длины. Так, большую длину из ребер шестиугольник – пятиугольник («одинарных» связей 6:5) имеют стороны пятиугольника, обращенного к «двойной» связи соседней молекулы. Некоторое перераспределение электронной плотности ответственно также и за уменьшение длин связей 6:5 в направлении $[100]$, наиболее удаленном от ближайших соседних молекул.

Таблица 2. Структурные параметры C_{60} при 5К [45].

Атом	X	Y	Z
C1	0.2294(3)	-0.0325(2)	0.1010(3)
C2	0.2467(3)	-0.0540(2)	0.0061(2)
C3	0.2081(3)	0.0646(2)	0.1289(3)
C4	0.2066(3)	-0.1401(2)	-0.0360(2)
C5	0.1710(2)	-0.0963(2)	0.1590(3)
C6	0.2236(3)	0.1122(3)	-0.0371(2)
C7	0.2439(3)	0.0192(3)	-0.0636(2)
C8	0.2053(3)	0.1349(3)	0.0616(2)
C9	0.1503(3)	-0.2017(3)	0.0202(2)
C10	0.1323(3)	-0.1793(2)	0.1186(2)

Изучению ориентационного упорядочения в C_{60} при понижении температуры посвящено значительное число работ, однако сохраняются вопросы относительно механизма процесса и некоторых экспериментальных особенностей, которые не объясняются в рамках простой модели. Еще более сложную картину представляет собой ориентационное упорядочение под воздействием двух независимых параметров – T и P , по-разному влияющих на потенциал межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, на ориентационные характеристики молекул.

1.3.2. Ориентационное упорядочение под давлением.

Первые эксперименты по измерению сжимаемости C_{60} [16] были выполнены почти одновременно с обнаружением ориентационного упорядочения. Было показано, что применение давления к этому Ван-дер-Ваальсову кристаллу значительно меняет межмолекулярное взаимодействие и оказывает существенное влияние на температуру перехода T_o . Зависимость dT_o/dP исследовалась с помощью ДТА (дифференциальный термический анализ), ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса и других методов. В экспериментах использовались нескольких различных веществ в качестве передающей давление среды. Полученное значение dT_o/dP для чистого C_{60} составляет 162 ± 2 К/ГПа [61]. При этом величины, полученные в первых экспериментах методом ДТА, где в качестве передающей давление среды использовался He, были несколько меньше – 104 К/ГПа [62] и 117 К/ГПа [63]. Впоследствии было показано, что He легко диффундирует в поры ГЦК решетки фуллерена, и, по-видимому, изменяет его объемные модули, что и приводит к занижению значения dT_o/dP . Из сказанного можно сделать вывод, что при любой данной температуре переход в упорядоченное состояние имеет место в интеркалированных материалах при более высоком давлении, чем в чистом C_{60} [61].

Одновременно с экспериментальными работами были проделаны теоретические расчеты значения dT_o/dP с использованием модели межмолекулярного взаимодействия на основе Ван-дер-Ваальсова типа потенциала с различными добавочными электростатическими взаимодействиями. Расчеты на основе модели, предполагающей, что переход начинается со сцепления между молекулярными ориентациями [64], дают значение $dT_o/dP = 182$ К/ГПа, что неплохо согласуется с экспериментальными данными.

В процессе экспериментального изучения ориентационного упорядочения многие исследователи наблюдали особенности, не характерные

для обычного перехода 1 рода. Например, Samara et al. [62] обнаружили, что ДТА пики, слегка асимметричные при нулевом давлении, при более высоких P имеют уже явно выраженное «плечо», что, вероятно, указывает на присутствие более, чем одного пика. Позже и другие группы исследователей указывали на наличие «двойного» перехода с расщеплением по температуре от долей K до нескольких K , увеличивающимся с давлением и стремящемся к нулю при нулевом внешнем давлении [65]. Таким образом, возможно существование некоего промежуточного структурного состояния в узком интервале вблизи температуры перехода T_0 . Ориентационная структура низкотемпературной фазы C_{60} при повышенном давлении существенно отличается от структуры при $P=0$. Как уже было сказано, при нормальном давлении в ориентационно-упорядоченной фазе существует два возможных ориентационных состояния молекул – P и H . При температуре, намного ниже 260K, относительные количества P - и H - ориентированных молекул описываются простым температурным распределением [61]:

$$f(T) = 1 / \{ 1 + \exp(-\Delta/kT) \}$$

где Δ - разность энергий двух состояний.

Вблизи T_0 (260K) флуктуации и другие эффекты приводят соотношение P и H близко к 50/50. P - ориентация имеет несколько меньшую энергию и является предпочтительным состоянием при нулевом давлении, но H - состояние имеет меньший относительный молекулярный объем и должно стать более энергетически выгодным при высоких давлениях. Поскольку величина Δ очень мала, то уже не очень большое давление должно оказывать существенный эффект на детали межмолекулярного взаимодействия в C_{60} . Так, David и Ibberson, используя указанную разницу в молекулярном объеме и простые термодинамические аргументы, показали в работе [66], что относительные энергии двух состояний должны становиться равными уже при очень небольших давлениях. Они также проверили это экспериментально с помощью нейтронной дифракции под давлением в температурном интервале между 150 и 200K. По их данным, при 150K отношение $[P]/[H]$ числа P - и H -

ориентированных молекул уменьшается от 70/30 при нулевом давлении до 50/50 при некотором «равновесном давлении» $P_{eq}=191$ МПа. (P_{eq} соответствует $\Delta = 0$). Выше равновесного давления стабильным ориентационным состоянием должен быть H тип.

При нулевом давлении энергетическая разница P - и H - состояний слишком мала, чтобы можно было получить при конечной температуре чистую P -ориентацию, без примеси H . Но, так как P_{eq} мало, по-видимому, можно приложить давление, достаточно высокое для того, чтобы получить чистое H состояние. Так, в работе [67] путем экстраполяции зависимости f - доли молекул, находящихся в P -состоянии, от давления, а также зависимости $f(T)$ при разных давлениях, получена приблизительная фазовая линия образования «чистой» H фазы и низкотемпературная фазовая диаграмма (рис.3).

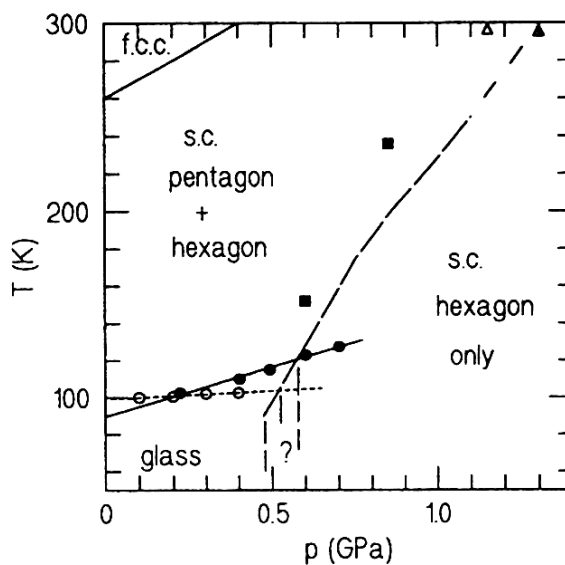


Рис.3 Низкотемпературная фазовая P-T диаграмма C₆₀ [67].

Несмотря на то, что предпочтительность H -состояния при высоких температурах очевидна, формально уравнение для f не допускает получение чистого H состояния, т.е. определенной фазовой границы H -состояния не существует. Однако, расчеты энергии взаимодействия одной молекулы с 12-ю соседними в зависимости от угла разворота ее вокруг направления $[111]$,

приведенные в [68], показали, что для случая, когда все окружение молекулы (или большинство ближайших соседей) находится в *H*-состоянии, для нее существует только один минимум энергии и рассматриваемая молекула в конце концов тоже придет в *H*-состояние (при этом делается заключение, что *sc* – фаза C_{60} скорее всего состоит из микродоменов с ориентацией *P* или *H*, чем из случайно ориентированных молекул). Поэтому цифру, близкую к $11/12 = 0.92$ можно считать неким критическим значением для содержания молекул в *H*-ориентации, при превышении которого достигается полностью *H*-ориентированное состояние [61].

Фазовый переход в ориентационное стекло при ненулевом давлении также имеет ряд особенностей. Зависимость температуры перехода от приложенного давления дается выражением $dT_g/dP = 62 \text{ К/Гпа}$ [69]. Ниже температуры «стеклования» движение молекул настолько замедленно, что переориентации (изменения *P*-состояния в *H*, например) не наблюдается, т.е. после охлаждения ниже T_g соотношение *P*- и *H*-ориентаций можно считать постоянным даже при изменении давления. Однако, если затем повысить давление при постоянной температуре ниже T_g и далее «отогреть» ориентационное стекло при этом большем давлении, то происходит «переключение» из, например, излишка *P*-ориентации в равновесное (для данного давления) соотношение $[P]/[H]$. При этом, поскольку молекулярный объем *H*-ориентации меньше, каждое «переключение» одной молекулы из *P* в *H* освобождает объем для другой и облегчает переход. Это эффективно понижает температуру перехода T_g [61].

Объединенная низкотемпературная фазовая диаграмма C_{60} , приведенная в [61], представлена на рис.4. Линия перехода *fcc-sc* соответствует наклону $dT_0/dP = 162 \text{ К/Гпа}$, а линия перехода в ориентационное стекло - $dT_g/dP = 62 \text{ К/Гпа}$. В области ориентационно-упорядоченной (*sc*) фазы почти вертикальная граница соответствует P_{eq} . При $P < P_{eq}$ более стабильна *P*-ориентация, выше P_{eq} – доминирует *H*. Затененная область высоких давлений

соответствует району перехода из P - в H - состояние. Границы района перехода соответствуют $f=15\%$ и 5% для меньших и больших давлений соответственно.

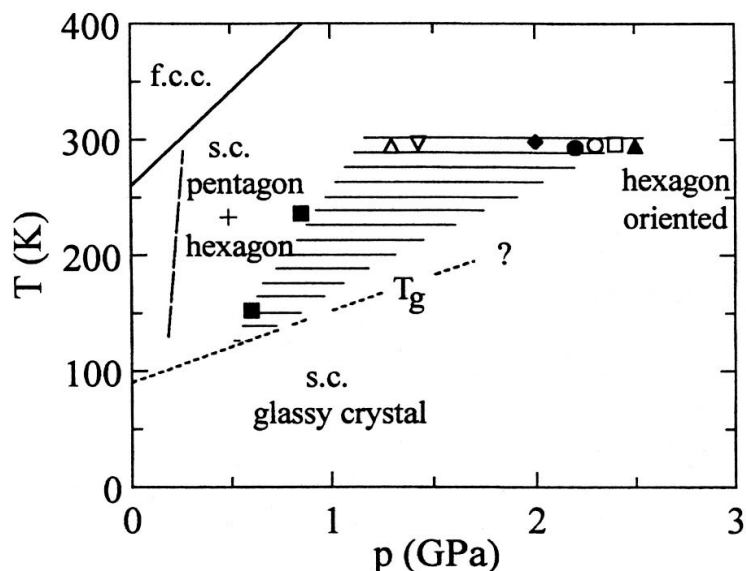


Рис.4 Объединенная низкотемпературная фазовая диаграмма C_{60} [61].

Все изложенное выше об ориентационном упорядочении в C_{60} , в том числе под давлением, формирует наглядную модель этого процесса. Однако, в рамках этой модели нельзя объяснить ряд особенностей, наблюдающихся в температурном интервале существования ориентационно-упорядоченной фазы, таких как аномалии в затухании звука при 160 К, изменение диэлектрической проницаемости, скачок в теплоемкости и теплопроводности. Все это свидетельствует о возможности существования большего числа ориентационных конфигураций и возможных переходов между ними, т.е. более сложной картине ориентационных процессов в кристалле фуллерена.

1.4. Полимеризация C_{60} .

Обнаружение способности фуллерена к полимеризации — возникновению ковалентных связей между молекулами C_{60} с образованием димеров, цепочек и кластеров различной симметрии и степени упорядочения — определило новое направление в исследованиях структурных модификаций

фуллерена и их свойств. Наличие в полимеризованных кристаллах фуллерена некоторой доли ковалентной связи, наряду с Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, существенно меняет их физические свойства. Следует отметить также, что собственная симметрия молекулы становится еще более важным определяющим фактором для структуры полимерных фаз.

1.4.1. Фотополимеризация фуллерена.

Изучение фотоиндуцированной полимеризации фуллерена началось с того, что в процессе проведения исследований C_{60} методом Рамановской спектроскопии были обнаружены свидетельства необратимой трансформации fcc фазы фуллерена под действием лазерного излучения. Rao et al. показали в работе [70], что тонкие пленки C_{60} могут быть полимеризованы воздействием видимого или УФ света. В той же работе предложен механизм образования ковалентной связи между молекулами C_{60} , так называемая реакция [2+2] циклоприсоединения ([2+2] cycloaddition), при которой двойные связи соседних молекул разрываются и восстанавливаются уже между молекулами, формируя ковалентно-связанные четырехчленные межмолекулярные углеродные кольца (рис.5).

Для осуществления этой реакции необходимо, чтобы двойные углеродные связи соседних молекул были ориентированы параллельно и отстояли друг от друга не более, чем на 4.2 Å [71]. Под воздействием излучения формируется возбужденное состояние молекулы, в результате чего и происходит разрыв двойных связей и образование четырехчленного кольца. Результирующее понижение симметрии приводит к появлению большого количества прежде запрещенных линий в ИК и Рамановских спектрах C_{60} . Полимеризация, в частности, проявляется в смещении одной из сильных линий Рамановского спектра фуллерена, A_g -моды, с 1469 до 1460 cm^{-1} . Появление этой смещенной линии часто используют как свидетельство наличия полимеризованного состояния.

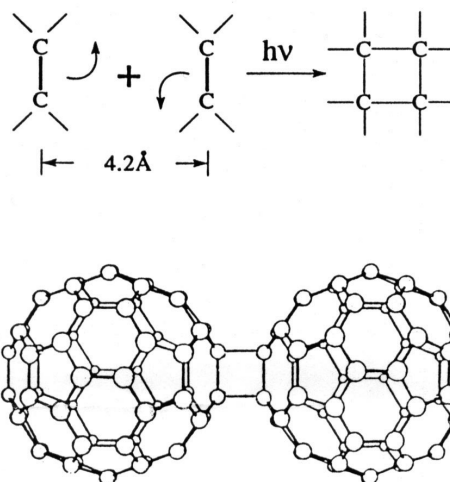


Рис.5 Реакция [2+2] циклоприсоединения [70].

По-видимому, любые образцы C₆₀, подверженные облучению солнечным светом, должны содержать некоторую фракцию полимерной фазы. Однако C₆₀ очень эффективно поглощает свет, и поэтому только пленки тоньше, чем 10 мкм могут быть полностью полимеризованы [61]. Эффективность фотополимеризации зависит от продолжительности облучения и мощности используемого излучения. Так, например, в работе [71] отмечается, что при температуре 300 К плотность мощности лазерного излучения $\Phi = 50 \text{ mW/mm}^2$ достаточна для достижения фототрансформированного состояния в пленке фуллерена C₆₀, свободного от кислорода, за 1 час (толщины пленок – 2000-5000 Å.). Полученный в результате фотополимеризации материал нерастворим в обычных растворителях [70].

Температурные эффекты фотополимеризации подробно исследовались в работах [71-73] методами Рамановской и ИК спектроскопии. Было установлено, что фотополимеризация наблюдается только в ГЦК фазе фуллерена (выше температуры ориентационного упорядочения). Это объясняется тем, что механизм [2+2] циклоприсоединения работает, если молекулы свободно вращаются; тогда есть некоторая вероятность, что двойные связи придут в достаточно близкий контакт для образования ковалентных связей между молекулами. При температурах ниже T_c молекулы

ориентированы таким образом, что условие параллельности их двойных связей не выполняется, и реакция полимеризации оказывается невозможной. В одной из работ, посвященных изучению температурной зависимости фотополимеризации [73], показано, что при температурах выше T_c эффективность полимеризации максимальна около 300 К и спадает до нуля при повышении температуры до 450 К. Несколько иной способ получения стабильной фотополимеризованной фазы C_{60} , заключающийся в охлаждении фуллерена под облучением от 420 К до 300 К, предлагается в [72]. Из данных по термическому разложению полимерных фаз фуллерена различной структуры [74] следует, что минимальная температура распада выше 430 К.

Отдельное внимание было уделено в литературе вопросу о влиянии кислорода, который всегда присутствует в образцах C_{60} , если не предпринимается специальных мер для предотвращения контакта фуллерена с воздухом. Известно, что молекулы кислорода диффундируют в кристаллическую решетку фуллерена и располагаются в октаэдрических порах ГЦК решетки [75]. Согласно [76], при выдержке образца в атмосфере O_2 (~1 атм) в отсутствие лазерного облучения, внедренный кислород ограничен в приповерхностном слое толщиной примерно 200 Å. Однако, при облучении аргоновым лазером с плотностью мощности излучения 3 W/cm^2 , кислород проникает вглубь образца и распределяется по всему объему ($d \sim 6000 \text{ Å}$).

В Рамановских спектрах пленок C_{60} , полученных в присутствии кислорода, резко возрастает интенсивность линии 1469 см^{-1} , которая характерна также и для спектра C_{60} , свободного от кислорода, ниже температуры ориентационного упорядочения [72,77]. Авторы связывают это с тем, что присутствие внедренного кислорода ограничивает свободное вращение молекул C_{60} – эффект, сходный с ориентационным упорядочением. Следовательно, он также может препятствовать фототрансформации. Действительно, исследования, проведенные в работе [76], показали, что внедренный кислород делает C_{60} устойчивым к фототрансформации. Если кислород присутствовал в решетке, лазерное излучение (используемая

плотность мощности была 75 W/cm^2 , время облучения – 30 мин.) не приводило к полимеризации. Использование лазерного облучения высокой мощности (150 W/cm^2) вызывает необратимые изменения (в частности, исчезновение линии 1469 cm^{-1}) в Рамановском спектре пленки C_{60} , выдержанной на воздухе (насыщенной кислородом) [77]. Это авторы объясняют диффузией O_2 из пленки на поверхность под действием сильного лазерного излучения и образованием слоя из аморфного углерода на поверхности пленки C_{60} , который защищает ее в дальнейшем от кислорода.

Последующие Рамановские исследования фотополимеризации при различных температурах [73] позволили обнаружить различие в типе полимеров, полученных при 300 и 380 К. Фотополимеризация при температуре 380 К приводит к образованию, в основном, димеров, в то время как материал, полимеризованный при комнатной температуре и несколько выше ее, содержит кластеры большего размера.

Изучению различных аспектов процесса фототрансформации C_{60} – его температурной зависимости, кинетики, механизма – посвящен ряд работ [70-79]. В большинстве из них использовались методы Рамановской, ИК-спектроскопии, фотолюминесценции, но прямые структурные данные о фотополимеризованной фазе очень ограничены. В основном это обусловлено экспериментальными трудностями получения такой полимеризованной фазы в количествах, достаточных для рентгеноструктурного анализа. В одной из первых работ Rao et al. [70] отмечается, что в процессе полимеризации C_{60} сохраняет исходную ГЦК решетку с небольшим изменением параметра ($0.1 \text{ \AA}$). Есть в литературе упоминание об изменении параметра на $0.5 \text{ \AA}$ в процессе лазерного облучения. Однако подробные рентгенодифракционные исследования структурных аспектов фотополимеризации, в том числе влияния температуры, кислородной атмосферы и мощности используемого лазерного излучения на изменения структуры пленок C_{60} практически отсутствовали на момент постановки задачи и начала работы.

1.4.2. Полимеризация под давлением.

После появления в первых теоретических работах предсказаний экстремальных механических свойств фуллерена [80] предпринималось множество попыток получения сверхтвердого материала. Было синтезировано большое количество различных упорядоченных и неупорядоченных углеродных фаз путем обработки фуллерена высокими давлениями при различных температурах [81-106]. В большинстве ранних исследований использовались высокие давления в интервале 15÷25 ГПа; были идентифицированы в качестве конечного продукта поликристаллический алмаз, аморфный углерод, сильно разупорядоченный конгломерат из C_{60} молекул или другие разупорядоченные фазы. Было замечено также, что свойства веществ, получающихся в гидростатических и негидростатических условиях существенно различны.

Одной из первых работ, наглядно и достоверно подтвердивших возможность полимеризации C_{60} под давлением, по аналогии с уже известной полимеризацией под воздействием видимого или УФ излучения, была работа Iwasa et al. [81]. В ней сообщалось, что нагрев C_{60} под квазигидростатическим давлением 5 ГПа приводит к значительным изменениям в спектроскопических характеристиках фуллерена, а материал становится нерастворимым в обычных для C_{60} растворителях. Авторы обнаружили две новые кристаллические фазы, состоящие из связанных молекул C_{60} , которые получаются при такой обработке. Фаза, образующаяся при $T=300^\circ\text{C}$, была идентифицирована как кубическая с ГЦК-решеткой и уменьшенным параметром ячейки $a_0=13.6 \text{ \AA}$. Вторая фаза – ромбоэдрическая (пространственная группа – $R\bar{3}m$, $a_0=9.22 \text{ \AA}$, $c_0=24.6 \text{ \AA}$), температура синтеза T – между 500°C и 800°C . Материалы были охарактеризованы с помощью Рамановской, ИК-спектроскопии, рентгеновского анализа и ЯМР. Во всех случаях результаты показывали новые особенности, согласующиеся с предполагаемыми изменениями структуры в

полимерную фазу C_{60} , оба материала возвращались в мономерное состояние C_{60} после нагрева.

На момент начала работы над диссертацией немногочисленные литературные данные о полимерных фазах C_{60} , полученных под высоким давлением, носили несистематический характер. Интерес представляли сведения о новых фазах, которые могут образовываться при варьировании параметров T и P , о структуре и свойствах, а также механизмах образования фаз. Часть экспериментов, вошедших в диссертацию, была сделана уже параллельно с исследованиями других групп, представленными в литературном обзоре. Сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными будет представлен в главе 4.

С момента опубликования первых данных по полимеризации под давлением, несколько групп исследовали фазовую P - T диаграмму более систематически, чаще всего используя одну методику проведения термобарической обработки – нагрев образца до нужной температуры под заданным давлением, выдержка при этих условиях (от нескольких минут до часов), дальнейшее охлаждение до комнатной температуры и последующее снятие давления. В результате этих исследований был открыт ряд интересных полимерных фаз C_{60} . Рассмотрению их структуры и условий получения будут посвящены следующие разделы обзора.

1.4.2.1. Одномерная и двумерная полимеризация под действием низких и промежуточных давлений (до 8 ГПа).

Интервал давлений до 2 ГПа исследовался несколькими группами, было получено новое фазовое состояние, охарактеризованное с помощью различных методик. Методом ЯМР было показано появление межмолекулярных ковалентных связей sp^3 -типа, подтверждающих полимеризацию C_{60} [82]. Относительно структуры фазы существовали разночтения: ей приписывалась и ГЦК, и ромбическая решетка, делались попытки интерпретировать

дифракционные картины смесью ромбической, тетрагональной и ромбоэдрической фаз [83, 84], не исключались и другие возможности. Эта неоднозначность объясняется тем, что при низких давлениях возникает одномерный полимер из линейных цепочек, составленных из C_{60} – молекул; это приводит к ромбическому искажению исходной кубической структуры. Однако случайное распределение длин и направлений цепочек приводит к образованию разупорядоченной структуры, что и затрудняет идентификацию. Такое разупорядочение авторы [85] объясняют тем, что при небольших давлениях полимеризация производится из ГЦК фазы с почти свободным вращением молекул, позволяющим формировать ковалентные связи в случайных направлениях. Таким образом, полимерный материал, полученный выше экстраполированной границы ГЦК и sc фаз – существенно неупорядоченный. При температуре, близкой к границе ГЦК/ sc и ниже ее, может формироваться хорошо упорядоченная ромбическая фаза [85].

В более поздних работах, сделанных как на порошках (при условиях обработки $P=1.5$ ГПа, $T=723$ К) [86,87], так и на монокристаллах, обработанных в гидростатических условиях ($P=1.1$ ГПа, $T=550-585$ К) [88] показана возможность получения хорошо упорядоченного полимерного состояния. Исходная кубическая решетка трансформируется в объемноцентрированную ромбическую путем формирования линейных цепочек вдоль направлений $[110]$ исходной ГЦК решетки. Параметры ячейки образующейся ромбической фазы, по данным, полученным на монокристаллах: $a_0=9.14\text{\AA}$; $b_0=9.90\text{\AA}$; $c_0=14.66\text{\AA}$ [88]. Близкие параметры получаются и на порошковых образцах: $a_0=9.098\text{\AA}$; $b_0=9.83\text{\AA}$; $c_0=14.72\text{\AA}$ [86, 87]. Каждая молекула ковалентно связана с двумя ближайшими соседями, взаимодействие между полимерными цепочками остается Ван-дер-Ваальсовым. Авторам работы [87] не удалось из экспериментальных данных определить ориентации полимерных цепей, обусловленных их поворотом вокруг своей оси, а следовательно сделать выбор между пространственными группами $Immm$ (соответствующей углу 0° или 90°) и Rnm . Поэтому был

предпринят теоретический расчет оптимальной упаковки полимерных цепочек методом атом-атомных потенциалов, в результате которого определен угол разворота полимерных цепей, равный 61° , и соответствующая пространственная группа – Pnnm [87].

Следует несколько подробнее остановиться на механизме и начальных стадиях полимеризации в C_{60} , связанных с образования димеров, которые исследовались в работах [89, 90] методами ИК спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской дифракции. Было показано, что димеризация имеет место уже при комнатной температуре по всей области давлений выше 1 ГПа. Однако, по крайней мере при температурах выше 400 К, этот процесс не приводит к образованию димерной фазы в качестве стабильной модификации системы. Димер оказывается промежуточным продуктом превращения, и при 423 К увеличение времени выдержки, как следует из анализа ИК и КР спектров, приводит к уменьшению содержания димерной фракции и образованию линейных (при 1.5 ГПа) и двумерных (при 6.0 ГПа) полимеров, являющихся структурообразующими элементами ромбической и ромбоэдрической полимеризованных фаз.

Интервал давлений 2-8 ГПа, вероятно, наиболее полно изученный. После первой публикации Iwasa et al. [81], о которой уже упоминалось выше, появился ряд работ [91-101] по изучению процесса полимеризации в этой области Р-Т диаграммы фуллерена: структуры и свойств получающихся фаз, условий и механизмов их образования. В одной из первых работ Nunez-Regueiro et al. [91] приведена классификация образующихся фаз, их экспериментальные дифрактограммы и структурные параметры. Они представлены в таблицах 3, 4 и на рис.6. В последующих работах этой группы также рассмотрены механизмы образования одномерных (1D) и двумерных (2D) полимерных структур из исходной ГЦК решетки фуллерена [92] и приведена фазовая диаграмма C_{60} области давлений до 8.5 ГПа и температур до 1000°C [93] (рис.7, 8 и 9).

Таблица 3. Структурные параметры полимеризованных фаз фуллерена [91].

Фаза	Параметры ячейки, Å	Расстояние между молекулами, Å	Молекулярный объем, Å ³
Исходная	a=14.17	10.02	711
Ромбоэдрическая	a=9.19	9.20	597
	c=24.50	9.74	
Тетрагональная	A=b=9.09	9.09	618
	c=14.95	9.86	
Орторомбическая	a=9.26	9.26	650
	b=9.88	9.88	
	c=14.22	9.82	

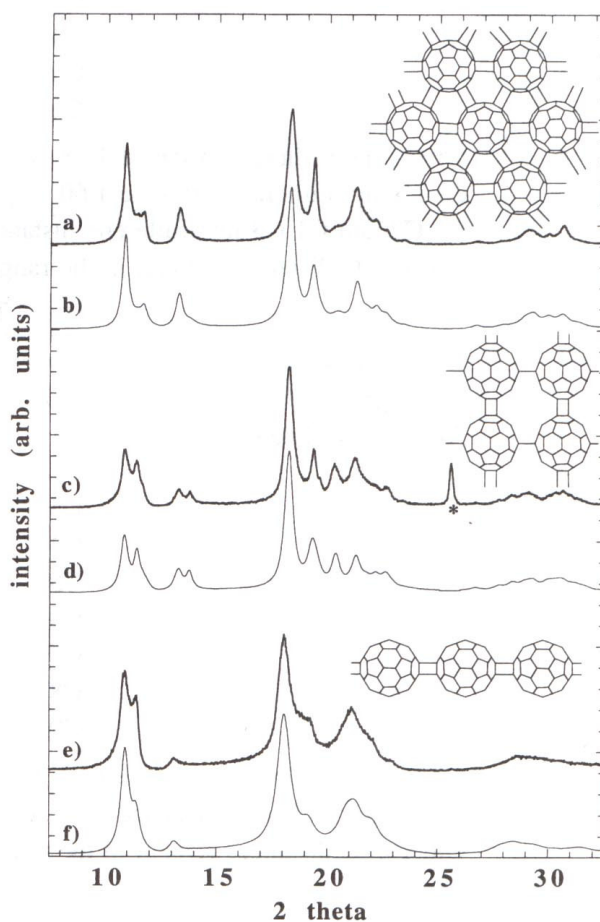


Рис.6 Экспериментальные и модельные дифрактограммы фаз высокого давления [91].

Таблица 4. Координаты атомов углерода, использованные при моделировании дифракционных картин полимерных фаз [91].

Ромбоэдрическая фаза				
Постоянные решетки $a=9.19 \text{ \AA}$, $c=24.5 \text{ \AA}$ (в гексагональных осях)				
Пространственная группа $R\bar{3}m$				
Координаты атомов	C1	0.361	0.456	0.012
	C2	0.450	0.225	0.024
	C3	0.274	0.391	0.065
	C4	0.380	0.190	0.075
	C5	0.292	0.016	0.096
	C6	0.155	0.157	0.130
Тетрагональная фаза:				
Постоянные решетки $a=9.09 \text{ \AA}$, $c=14.95 \text{ \AA}$; пространственная группа Immm				
Координаты атомов	C1	0.410	0.089	0.000
	C2	0.252	0.286	0.049
	C3	0.000	0.410	0.054
	C4	0.334	0.161	0.079
	C5	0.130	0.335	0.097
	C6	0.287	0.082	0.153
	C7	0.079	0.254	0.173
	C8	0.157	0.129	0.202
	C9	0.077	0.000	0.232
Орторомбическая фаза				
Постоянные решетки: $a=9.26 \text{ \AA}$; $b=9.88 \text{ \AA}$; $c=14.22 \text{ \AA}$; пространственная группа: Immm; позиции молекулярных центров: (0,0,0) и (0.5,0.5,0.5); молекулярный радиус – $3.55 \text{ \AA}$.				

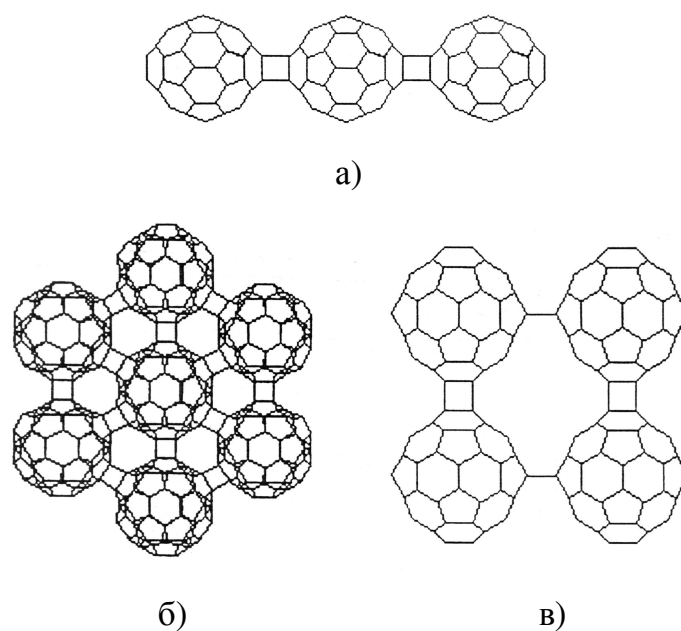


Рис.7 Фрагменты 1D и 2D-полимерных структур C_{60} : а) ромбическая; б) ромбоэдрическая, в) тетрагональная фаза [92].

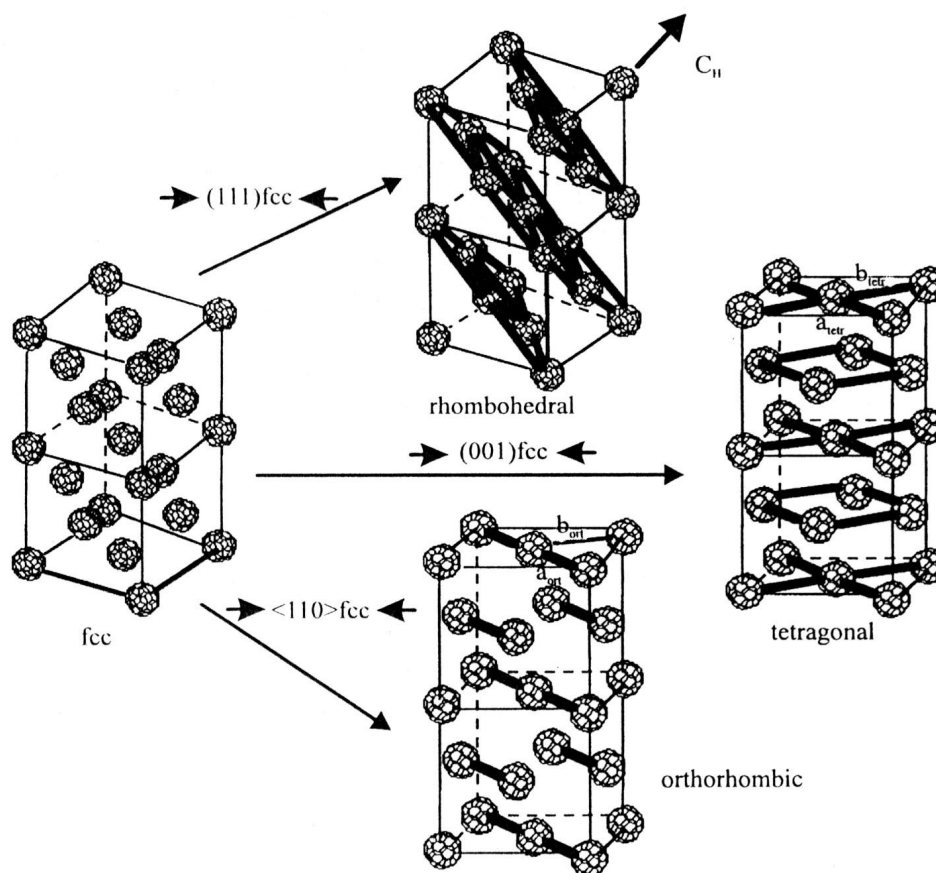


Рис.8 Механизмы образования полимерных фаз высокого давления из исходной ГЦК решетки фуллерена [92].

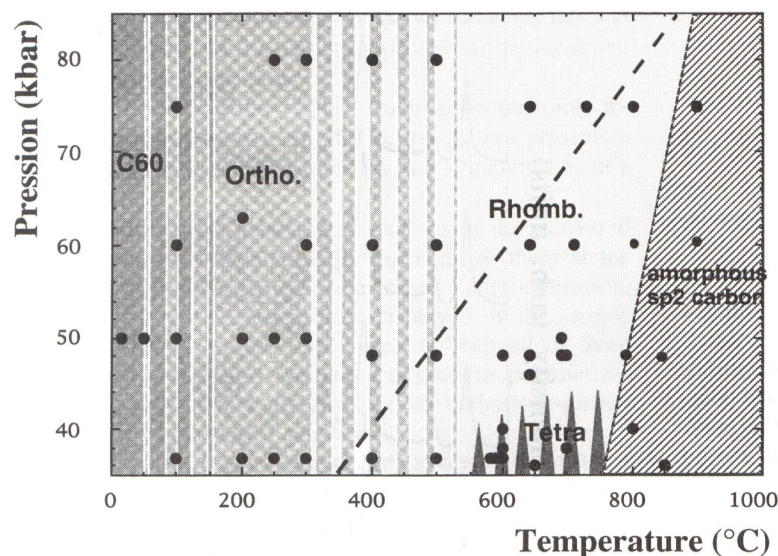


Рис.9 Фазовая Р-Т диаграмма C₆₀ [93].

Структура полимеризованной фазы, полученной первоначально при 8 ГПа и температуре 573 К [91], а затем и во всем диапазоне давлений 4-8 ГПа и при температурах 473-573 К [93], была идентифицирована авторами как объемноцентрированная ромбическая решетка с параметрами: $a_0=9.26\text{\AA}$; $b_0=9.88\text{\AA}$; $c_0=14.22\text{\AA}$. Она представляет собой продукт одномерной полимеризации (1D), полученный путем образования полимерных цепочек вдоль одного из направлений $[110]$ исходной кубической решетки (рис.7). Эта фаза была получена и структурно аттестована раньше, чем ромбическая фаза, образующаяся под давлением 1.5 ГПа и описанная в предыдущем разделе [86, 87]. Возможное объяснение существованию двух ромбических модификаций с разными параметрами ячейки предложено в работе [85]: различие может быть связано с зависящим от давления ориентационном состоянии в исходной sc -фазе C₆₀, отличающимся при 1.5 и 8 ГПа. Другое объяснение этому факту дается авторами работы [86], проанализировавшими эти фазы (O - ромбическая фаза высокого давления, O' – ромбическая фаза низкого давления, по принятой в работе терминологии). Авторы полагают, что фаза O , полученная при 8 ГПа, более разупорядочена из-за наличия зарождающихся связей между цепочками. Кроме того, описание фазы O ромбоэдрической

структурой дает даже несколько лучшее соответствие с экспериментальными данными (как рентгендифракционным, так и расчетной плотности O фазы, которая ближе к плотности ромбоэдрической формы полимера, чем к плотности ромбической). Таким образом, авторы делают вывод, что условия получения O' фазы (то есть низкие давления) – лучший способ получения линейного полимера. Кроме того, предполагается, что O' фаза может рассматриваться как промежуточное состояние при образовании тетрагональной фазы, формирующейся при более высоких T и P .

Двумернополимеризованные структуры с ромбоэдрической и тетрагональной симметрией, также как и орторомбическая фаза, могут рассматриваться как искажение исходной ГЦК решетки, в которой молекула имеет 12 ближайших соседей, связанных Ван-дер-Ваальсовыми силами (рис.8). При этом сближение молекул в плоскости (111) приводит к ромбоэдрической структуре, где каждая молекула имеет в плоскости 6 ближайших соседей, и они связаны между собой ковалентными связями. В другом случае, когда сближение молекул происходит в плоскости (001), формируется тетрагональная структура с четырьмя ближайшими соседями молекулы в плоскости. Связь между полимеризованными плоскостями остается Ван-дер-Ваальсовой. Эти структуры имеют 2 характерных межмолекулярных расстояния – $d_1=9.8\text{\AA}$ и $d_2=9.2\text{\AA}$. d_2 намного меньше, чем межмолекулярное расстояние в исходном C_{60} (равном $10\text{\AA}$), они и соответствуют ковалентным связям между молекулами. Следует подчеркнуть, что симметрия молекулы C_{60} совместима с существованием 2, 4 или 6 ближайших соседей, что наблюдается в рассмотренных решетках. Поэтому полимерные фазы с такой структурой достаточно стабильны (хоть и менее стабильны, чем исходная C_{60}) и наблюдаются экспериментально [92].

Относительно строгого определения структуры тетрагональной фазы существуют следующие точки зрения. Авторы [92] высказывают мысль о том, что молекула C_{60} не может формировать идеальную тетрагональную структуру, в действительности это орторомбическая решетка с очень близкими

параметрами a и b . Мероэдральный беспорядок (двойникование с разворотом полимеризованных плоскостей на 90°) приводит к повышению симметрии до тетрагональной. Однако более поздние теоретические расчеты [94] показали, что можно представить две модификации структуры тетрагональной фазы. Следует заметить, что отдельные слои в T -фазе не обладают тетрагональной симметрией, т.к. молекула C_{60} не содержит оси симметрии четвертого порядка, не возникает она также и при упаковке слоев с помощью трансляций в центр элементарной ячейки (симметрия $Immm$), согласно модели, предложенной в [91]. Поэтому правильнее эту модель называть псевдотетрагональной. Однако существует возможность упаковки слоев с поворотом на 90° , что приводит к симметрии структуры в целом $P4_2/mmc$. Согласно результатам теоретических расчетов, модель тетрагональной фазы с симметрией $P4_2/mmc$ энергетически более предпочтительна.

Полимерные слои с гексагональной топологией в ромбоэдрической фазе не имеют гексагональной симметрии, поскольку ею не обладает сама молекула C_{60} . В данном случае также необходимо рассматривать две возможных ориентации каждого слоя, связанные между собой вращением на угол 60° вокруг направления $[001]$ (в гексагональных осях). В работе [94] представлены модели пяти возможных упаковок полимерных гексагональных слоев. Две из них обладают ромбоэдрической симметрией $R\bar{3}m$ и содержат 3 молекулы на элементарную ячейку (что является необходимым требованием для ромбоэдрической полимерной фазы из соображений топологической близости ее к исходной мономерной ГЦК структуре). Эти модели различаются по энергиям, но, не исключено, что могут реализовываться обе модификации. Например, авторы [91] указывают, что при моделировании структуры ромбоэдрической фазы вводились мероэдральные двойники (т.е. с разворотом соседних плоскостей, в данном случае, на 60° для достижения лучшего соответствия модельных дифрактограмм экспериментальным). Правда, нужно отметить, что в этой работе использовалась менее выгодная с точки зрения энергии модель R фазы.

Ромбоэдрическая фаза образуется при температурах выше 700 К и давлениях 2-9 ГПа. Например, в работе [93] указываются параметры синтеза 4.8 ГПа и температура выше 600°C. Эволюция дифракционной картины при нагреве образца от комнатной температуры до 850°C под давлением 4.8 ГПа обнаруживает постепенный переход ромбической решетки в ромбоэдрическую, что авторы объясняют гомогенной полимеризацией – зарождением и ростом 2D–гексагональных полимеризованных слоев внутри 1D-полимеризованной матрицы.

При давлениях ниже 4 ГПа чистой ромбоэдрической фазы не образуется. Анализ рентгеновских спектров продуктов полимеризации в этой области Р-Т диаграммы свидетельствует о наличии доли тетрагональной структуры. Например, почти чистая ромбоэдрическая фаза (82% *R*, 18%*T*) получается при 4ГПа +700°C, в то время как при условиях 3 ГПа + 600°C ромбоэдрической фазы уже 65%, тетрагональной - 35%. Возможное объяснение областей существования этих фаз дано в работе [93], оно заключается в разнице молекулярных объемов *R* и *T* фаз. То есть тетрагональная фаза, имеющая больший молекулярный объем (и всего 4 полимерных связи на молекулу) более стабильна при меньших давлениях (и одинаковой температуре), чем более компактная ромбоэдрическая фаза, в которой приходится шесть полимерных связей на молекулу.

Кроме того, Sundqvist et al. было замечено [61], что граница между областями существования «чистой» *R*-фазы и смеси фаз *T*+*R* хорошо совпадает с экстраполированной границей фазового перехода *fcc-sc*, о которой говорилось в разделе 1.4.2. Авторы предполагают, что формирование «чистых» слоев ромбоэдрической фазы имеет место только в ориентационно-упорядоченной кубической фазе с *H*-ориентацией. Тетрагональная же фаза образуется в исходной ГЦК решетке (со свободным вращением молекул) из-за формирования случайных полимерных связей между плотноупакованными плоскостями, и, следовательно, может рассматриваться скорее как «индуцированная беспорядком», а не равновесная. Однако, в более поздней

работе [95] было показано, что тетрагональная фаза, в действительности, является стабильной модификацией 2D-полимерной структуры фуллерена. Она была получена тремя путями через различные промежуточные состояния: а) непосредственно из fcc фазы (нагружение при комнатной температуре до 0.5 ГПа, нагрев до 873 К и увеличение давления до 2.2 ГПа, выдержка в течение некоторого времени); б) из низкотемпературной полимерной фазы (нагружение до нужного давления – 2.2 ГПа и последующий нагрев до заданной температуры 873 К); в) из R фазы, полученной при 6 ГПа и 873 К. Все три образца были двухфазными, но содержали разные доли тетрагональной фазы – 90, 65 и 15% соответственно. Причем в первых двух случаях удалось получить чистую тетрагональную фазу увеличением времени выдержки. В последнем же случае доля T фазы в смеси $T+R$ составляла только 40% после 10000с, что свидетельствует о высокой энергии активации процесса, необходимого для формирования T фазы из R , поскольку он требует разрушения межмолекулярных связей в ромбоэдрической фазе. Авторы работы предполагают, что образование T фазы (реакция $ГЦК \Rightarrow T$) может быть представлено как двустадийный процесс, включающий в себя: 1) формирование ориентационно упорядоченной фазы-предшественника полимерной T фазы; 2) полимеризация этой фазы-предшественника. Теоретическое рассмотрение возможных фаз-предшественников для полимерных структур приведено в [96]. Предполагается, что каждая полимерная фаза может быть обеспечена соответствующим молекулярным «предшествующим состоянием», которое имеет приблизительное геометрическое сходство с данной полимерной фазой и является неким локальным минимумом потенциальной энергии системы. Например, предполагаемый предшественник T фазы – квази-тетрагональная структура с симметрией $P4_2/m$, родственная одной из моделей T фаз (с симметрией $P4_2/mmc$).

Таким образом, можно кратко суммировать следующее: структуры всех полимерных состояний, образующихся при термобарической обработке, прямо

связаны с параметрами синтеза, с их ролью в процессе полимеризации: давление сближает молекулы (уменьшает молекулярный объем), температура способствует ориентационному беспорядку (вращению молекул), необходимому для достижения корректной молекулярной ориентации (параллельность двойных связей, обязательная для реакции 2+2 циклоприсоединения). При этом полимеризация возможна и в той области Р-Т диаграммы, где молекулы не вращаются, вероятно, в этом случае молекулярных осцилляций достаточно для достижения нужной ориентации молекул. Однако, при низких температурах (даже под давлением до 8 ГПа) формируются только 1D-полимеры.

На рис.10 приведена обобщенная Р-Т диаграмма фуллерена для давлений до 19 ГПа и температур до 2300 К [85].

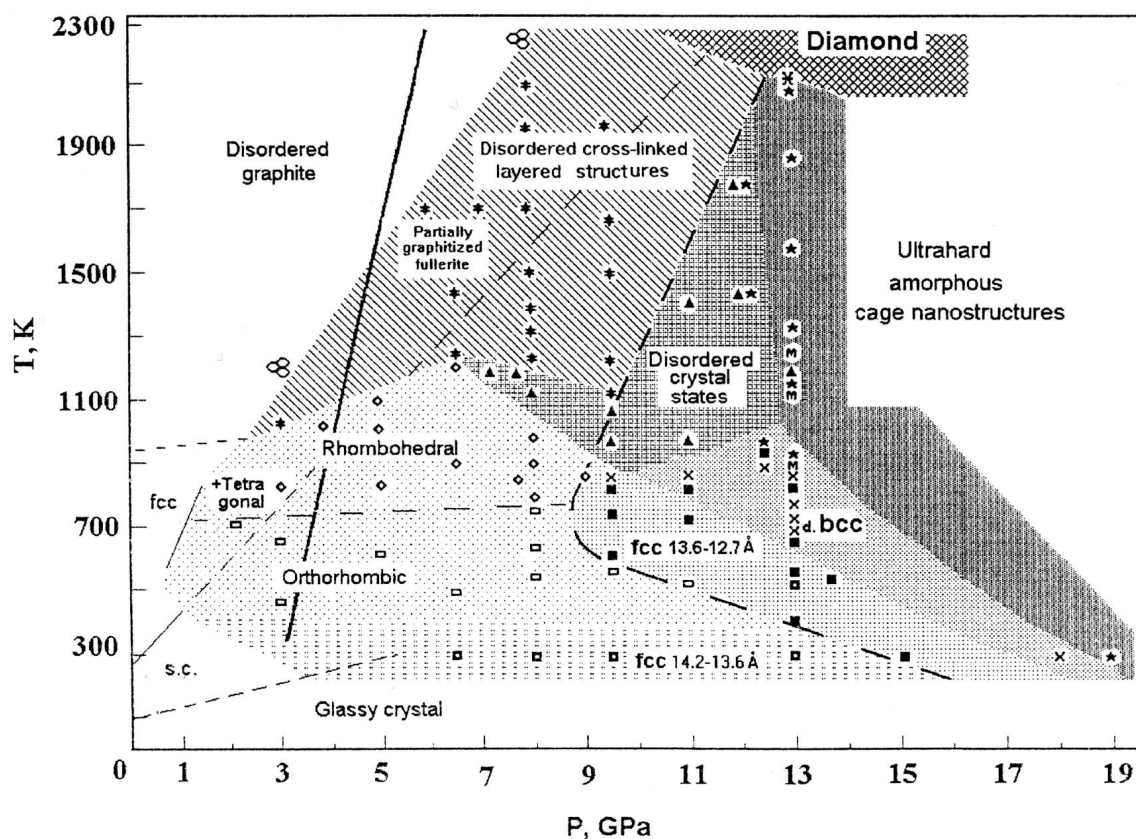


Рис.10 Обобщенная Р-Т диаграмма фуллерена [85].

Необходимо отметить, что полимеризация и деполимеризация являются активационными процессами, в некоторых случаях они протекают довольно

медленно, и образование стабильной модификации может требовать продолжительного времени. В большинстве же исследований используются быстрый нагрев и охлаждение, непродолжительное время выдержки, так что часто неизвестно, является ли равновесной полученная фаза, как отмечается в [85]. Поэтому приведенная диаграмма является скорее не «фазовой диаграммой», а «диаграммой реакций».

Недавно было обнаружено магнитное упорядочение в полимеризованной *R* фазе C_{60} [97]. Возможные механизмы возникновения ферромагнетизма в *R*- C_{60} обсуждаются. Например, он может быть связан с наличием топологических дефектов в полимеризованных слоях — неправильной ориентацией молекулы в слое, в результате чего в образовании ковалентной связи участвуют не «двойные» связи, соединяющие две шестиугольных грани молекулы, а связь пятиугольник-шестиугольник. Однако, учитывая, что ферромагнитное упорядочение возникает только в образцах, синтезированных при очень высоких температурах (1.025 – 1.050К) при давлении 6 ГПа, что близко к пределу стабильности молекулы C_{60} , не исключается возможность, что магнитные свойства связаны с деформацией или даже частичным разрушением молекулы.

1.4.2.2. Трехмерная полимеризация C_{60} .

Множество фактов указывало на возможность получения сверхтвёрдого материала на основе фуллерена. Действительно, sp^2 -связи в графите и C_{60} , в принципе, более сильные, чем sp^3 -связи в алмазе (межатомные расстояния в графитовых сетках короче, чем в алмазе – 1.42 Å и 1.54 Å соответственно, в молекуле фуллерена – 1.39 и 1.44 Å, как упоминалось выше); скорость звука в графите вдоль слоя равна $2.63 \cdot 10^4$ м/с, в то время как в алмазе – $1.96 \cdot 10^4$ м/с. Таким образом, двумерные графитовые сетки более жесткие, чем алмаз, а трехмерный графит проигрывает в жесткости алмазу только потому, что графитовые слои связаны слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

Следовательно, возможный подход к созданию экстремально жесткого углеродного материала заключается в попытке связать молекулы фуллерена, построенные на связях графитового типа, трехмерными межмолекулярными связями алмазного типа, т.е. сформировать трехмерный фуллереновый полимер. Эта модель предполагает, естественно, что молекулы C_{60} не разрушаются под действием высокого давления [85]. Расчеты, представленные в недавних работах, показали, что C_{60} -молекулы могут быть термодинамически стабильны и не испытывать превращения в алмаз или графит до давлений порядка 20 ГПа при комнатной температуре и до вполне высоких температур при меньших давлениях [102].

При давлениях выше 9 ГПа и температурах в интервале $20 < T < 600^\circ\text{C}$ образуются трехмерно полимеризованные фазы, в которых молекулы C_{60} связываются ковалентными связями во всех направлениях. Такие фазы можно рассматривать как частично упорядоченную трехмерную ковалентную сетку атомов углерода с определенной долей sp^2 и sp^3 состояний. При более высоких температурах различные полимеризованные фазы переходят в аморфное состояние углерода с различной долей sp^2 и sp^3 конфигураций в зависимости от давления, которые, в свою очередь кристаллизуются в алмаз и графит. Модель трехмерной полимеризации, предложенная в [103], рассматривает частично полимеризованные фазы аналогично твердым растворам замещения, только в данном случае речь идет не о разных атомах, а о разных типах связи – Ван-дер-Ваальсовом и ковалентном. Она позволяет объяснить непрерывное изменение параметра ГЦК (или «квази-ГЦК») решетки фуллерита после нагревания при высоком давлении (более 9 ГПа). В то же время появление при меньших давлениях (1D) и (2D) полимеризованных фаз можно интерпретировать как упорядочение ковалентно связанных пар молекул вдоль плоскостей или цепочек полимеризации [104].

В модели трехмерной полимеризации [103] параметр ячейки рассматривается как непрерывная функция доли ковалентно связанных молекул и получается усреднением по решетке с беспорядком по типу и длине

связи. Это позволяет оценить число атомов в sp^3 состоянии. Крайними состояниями принимаются ГЦК-решетка исходного фуллерита ($a=14.17\text{\AA}$) и некий минимальный период $a_p=12.2\text{\AA}$ полностью 3D полимеризованной фазы (оценка сделана для радиуса молекулы $R=3.5\text{\AA}$ и длины полимерной связи $1.6\text{\AA}$). Данная модель объясняет результаты, полученные авторами [103] в экспериментах по синтезу кристаллических полимерных фаз фуллерена путем нагрева под давлением 12.5 ГПа. Например, согласно этой модели, по аналогии с твердыми растворами в ГЦК кристалле с двумя типами и характерными длинами связей, должен существовать разброс в атомных позициях, связанный с беспорядком распределения по типу связи. Статические флуктуации в положении атомов будут наибольшими в области промежуточных концентраций (примерно 50/50), где присутствуют в значительном количестве межмолекулярные связи обоих типов. Это подтверждается экспериментальной зависимостью полуширины дифракционных линий от периода решетки. Наибольшая ширина линии, а следовательно, и беспорядок в системе наблюдаются для фазы с $a=12.96\text{\AA}$, промежуточной между 3D полимеризованным и неполимеризованным состоянием.

Недавно в литературе появилось сообщение о получении сверхтвердого материала на основе фуллерена после термобарической обработки давлениями до 13 ГПа. Образцы содержали аморфную и кристаллическую фазы и имели твердость, превышающую твердость алмаза [105]. Первоначально кристаллическая фаза была идентифицирована как слегка искаженная ГЦК решетка. Для условий синтеза $P=13\text{ ГПа}$ и $T=820\text{ К}$, параметр ячейки «твердой» ГЦК фазы $a=12.2\text{\AA}$ [85]. В более поздней работе [106] были проведены подробные структурные исследования этого полимерного состояния, которые показали, что структура фазы более точно описывается объемноцентрированной ромбической решеткой (пространственная группа $Immm$). Параметры кристаллической ячейки, определенные из рентгенодифракционных данных, для фаз, полученных при давлении 12-13 ГПа

и температурах 670÷820 К следующие: $c=12.9\div12.6$ Å, $a\approx b\approx8.8$ Å. При этом фазы, полученные при 12 ГПа и 13 ГПа отличаются количеством ковалентно связанных с молекулой соседей. Так, в структуре, полученной при условиях $P=13$ ГПа, $T=820$ К и выдержке $t=1$ мин., молекула связана со всеми 12 соседними (4 в плоскости (x,y), 4 сверху в направлении пространственной диагонали орторомба и 4 снизу). Во втором случае, в фазе, синтезированной при температуре 820 К и в интервале давлений 9.5÷12 ГПа и 1 минуте выдержки (или при тех же условиях 13 ГПа, 820 К, но $t=20$ с) молекула связана только с 10-ю соседями – 4 верхними, 4 нижними и 2 в направлении «у» в плоскости (x,y). Родственность этих двух фаз подтверждает, что механизм трехмерной полимеризации связан с последовательным увеличением количества полимерных связей молекулы.

1.4.3. Полимерные структуры в C_{60} , легированном щелочными металлами.

Полимеризованные структуры были обнаружены также в легированных щелочными металлами фуллеренах, в частности RbC_{60} и KC_{60} . В этих материалах в зависимости от условий синтеза могут образовываться разные типы полимеризованных структур – одномерные (цепочечные) полимеры или димерные фазы. Например, структура орторомбической фазы в RbC_{60} и KC_{60} (пространственная группа $P2/m_2/n_2/n_1/n$), определенная из рентгенодифракционных данных, описана в [107]. Параметры ячейки для RbC_{60} : $a=9.138$ Å; $b=10.107$ Å; $c=14.233$ Å; для KC_{60} : $a=9.109$ Å; $b=9.953$ Å; $c=14.321$ Å. Молекулы C_{60} связаны в цепочки, развернутые вокруг направления a таким образом, что плоскость циклобутанового кольца (плоскость, в которой расположены межмолекулярные связи) составляет $+45^\circ$ или -45° с направлением b . В том же случае, когда структурообразующим элементом является димер из молекул C_{60} , и расположение димеров упорядоченно, образуется моноклинная решетка с пространственной группой $C2/m$. Такая

фаза обнаружена в KC_{60} [108], ее параметры: $a=17.109\text{\AA}$; $b=9.784\text{\AA}$; $c=19.218\text{\AA}$; $\beta = 124.17^\circ$.

1.5. Выводы литературного обзора и постановка задачи.

Приведенный обзор литературных данных показывает, что фуллерены являются уникальным с точки зрения кристаллографии классом материалов, в котором необычная симметрия структурообразующего элемента – молекулы – играет ведущую роль в определении механизмов структурных превращений и различных физических процессов. Поэтому прояснение вопроса о том, каков набор возможных ориентационно-симметричных соотношений молекула – кристалл, необходимо для понимания и моделирования таких процессов.

Эксперименты по изучению ориентационного упорядочения и полимеризации в фуллеренах, проведенные различными методами (ИК и Рамановская спектроскопия, рентгеновская и нейтронная дифракция, ДТА, ЯМР, ЭПР), дают представление об этих процессах. Однако полностью вопрос о механизмах этих превращений остается не выясненным. Так, например, в работах по изучению ориентационного упорядочения углы разворота молекул получены экспериментально, путем уточнения структуры (в качестве критерия правильности расшифровки структуры выступал параметр, отражающий степень соответствия модельной дифракционной картины экспериментальной). При этом в разных работах приводятся несколько различающиеся величины углов. Точные значения этих углов разворота, несомненно, определяются симметрией самой молекулы и требованием ее согласования с кристаллической решеткой. Кроме того, процесс ориентационного упорядочения может быть более сложным, проходить через некоторые промежуточные стадии, как следует из ряда экспериментальных фактов. Данные литературного обзора указывают также на неоднозначность определения возможных механизмов и путей образования полимеризованных фаз. Поэтому представлялось важным проведение детального

кристаллографического анализа согласования симметрии молекулы с трансляционной решеткой для выяснения механизмов обсуждаемых процессов.

На момент постановки задачи и начала работы практически отсутствовали рентгенодифракционные исследования структурных аспектов фотополимеризации и влияния температуры, мощности используемого лазерного излучения и кислородной атмосферы на изменения структуры пленок C_{60} . Поэтому интерес представляло изучение структурных изменений в процессе фотополимеризации пленок C_{60} и влияния перечисленных параметров на изменения структуры C_{60} . Кроме того, литературных данных о полимерных фазах C_{60} , полученных под высоким давлением, также было немного, они носили еще обрывочный характер, практически отсутствовали сведения о механизмах образования полимерных фаз и связанная с ними однозначная расшифровка структур. Интерес представляли любые новые фазы, образующиеся при разных условиях T и P , их структуры и механизмы образования.

В связи с вышесказанным, целью настоящей диссертационной работы являлось систематическое исследование рентгеновскими методами структурных превращений в C_{60} , а также подробный кристаллографический анализ структуры фуллерена.

В первую очередь была поставлена задача изучения вопроса о способах согласования икосаэдрической симметрии молекулы с кристаллической решеткой и, как следствие, возможных структурных механизмов ориентационного упорядочения и образования полимеризованных фаз. Кроме того, была поставлена задача рассмотрения дифракционных свойств молекулы фуллерена и дифракционных эффектов, связанных с изменением ее ориентационных характеристик. Этим вопросам посвящена третья глава.

Далее были изучены структурные изменения в кристаллах фуллерена под действием высоких давлений, исследованы структуры образующихся фаз. Результаты этих исследований представлены в четвертой главе.

Изучению структурных превращений в фуллерене под действием лазерного излучения и их зависимости от атмосферы и режимов лазерной обработки посвящена пятая глава.

Глава 2. Методика экспериментов.

2.1. Методика получения образцов.

2.1.1. Подготовка образцов и режимы термобарической обработки.

Для проведения термобарической обработки высокочистый фуллереновый порошок (~99.99% C₆₀) компактировался в таблетку диаметром 8 мм и толщиной 0.5-1 мм. Затем образец помещался в камеру высокого давления. Тип камеры, как и материалы передающей давление среды, подбирались в соответствии с максимальными параметрами температуры и давления, используемыми в эксперименте.

При термобарических обработках образцов использовались следующие режимы и камеры:

а) Давление 20 ± 0.5 кбар, температура 620 ± 10 К, время выдержки - 30 мин.

Образец помещался между двумя полированными стальными пластинками в тефлоновую трубку и устанавливался в камеру высокого давления типа поршень - цилиндр. Маршрут достижения заданных условий обработки включал нагрев до требуемой температуры при небольшом (в пределах 2 кбар) давлении и последующее увеличение давления до $P_{обр}$ при постоянной температуре. Разгрузка во все экспериментах осуществлялась следующим образом: сначала охлаждение до комнатной температуры, затем снятие давления. Скачок объема измерялся с помощью пьезометра.

б) Давление 55 ± 0.5 кбар, температура 920 ± 10 К, время выдержки – 1.5 часа.

Маршрут достижения необходимых значений T и P в случае (б) был следующий: нагрев при давлении $P = 0.7 P_{\max}$, последующее увеличение давления до максимального значения. Схема термобарической обработки приведена на рис.11.

В данном случае использовалась тороидальная камера. Втулка, по форме соответствующая профилю торцов наковален, сделана из катленита, с

пирофиллитовой вставкой. Эти материалы позволяют проводить термобарическую обработку при больших температурах и давлениях.

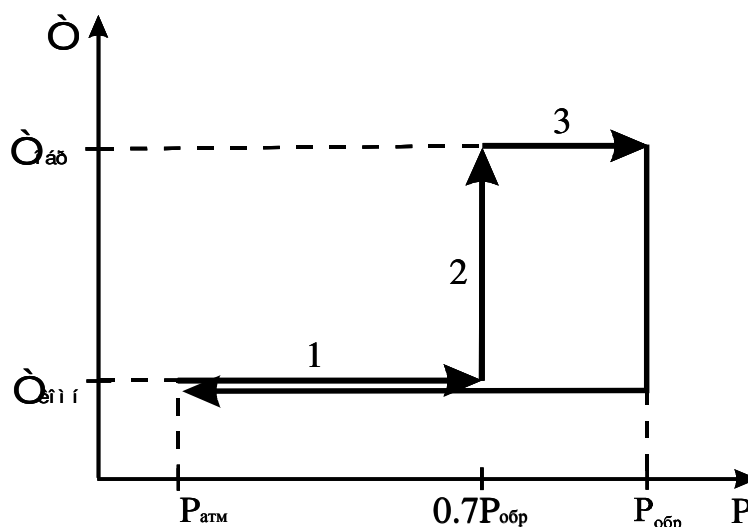


Рис.11. Маршрут термобарической обработки с режимами $P=55\pm0.5$ кбар, $T=920\pm10$ К, использованный при получении фазы высокого давления.

После термобарической обработки образцы содержались на воздухе. Дифракционные эксперименты производились как на таблетках, так и на порошках, полученных путем мягкого размола таблеток.

2.1.2. Получение пленок C_{60} .

Пленки C_{60} были получены сублимацией высокочистого ($\sim 99.99\%$) порошка C_{60} при температуре 620 К в динамическом вакууме 10^{-5} – 10^{-6} мм.рт.ст. и осаждением на монокристаллические кремниевые подложки со специальной ориентацией. Нормаль к поверхности подложек имела отклонение от нормали к плоскости (100) монокристалла в направлении к (112) приблизительно на 4 градуса; такая ориентация исключала появление на дифрактограмме отражений от подложки. Толщина пленок была около 2 мкм и оценивалась по ступеньке на краю пленки с помощью оптического интерференционного микроскопа (точность измерения таким методом

составляет примерно 0.1 мкм). После осаждения до начала эксперимента по облучению пленки хранились в вакууме 10^{-3} мм рт. ст.

2.1.3. Методика лазерной обработки пленок C_{60} .

При лазерной обработке пленок в качестве источника излучения, вызывающего процесс фотополимеризации, использовался аргоновый лазер с длиной волны 488 нм, плотности мощности варьировались от 6 mW/mm² до 64 mW/mm². Изменение плотности мощности излучения достигалось фокусировкой лазерного пучка на площади поверхности образца от ~ 3.1 до 38.5 мм². Облучение производилось на воздухе или в инертной (азотной) атмосфере. В большинстве экспериментов по облучению использовался температурный режим, описанный в работе [72]: охлаждение под облучением от повышенной (370-420 К) до комнатной температуры. Общее время обработки – 6-8 часов. В остальных экспериментах облучение производилось при комнатной температуре. Конкретные условия обработки по образцам представлены в главе 5.

Для проведения лазерной обработки при повышенных температурах использовалась микروпечь с изолированной атмосферой. В процессе экспериментов объем печи продувался азотом (чистота 99.99 %).

2.2. Методика рентгеновских экспериментов.

Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием $CuK\alpha_1$ - излучения. Длина волны $\lambda_{CuK\alpha_1} = 1.54051 \text{ \AA}$. В работе использовалась фокусирующая схема съемки по Бреггу-Брентано, которая представлена на рис.12. При этом способе фокусировки источник излучения F и приемная щель детектора С располагаются на окружности радиусом R, в центре которой находится плоский образец P. Радиус фокусирующей окружности $r_f = R/2\sin\theta$ меняется при изменении угла

отражения θ . Плоскость образца касается фокусирующей окружности; при изменении положения образца на угол θ детектор поворачивается на 2θ , что обеспечивает выполнение условия фокусировки. На гониометре устанавливают также сменные щели, ограничивающие расходимость первичного и дифрагированного пучков в плоскости фокусировки и перпендикулярной ей плоскости.

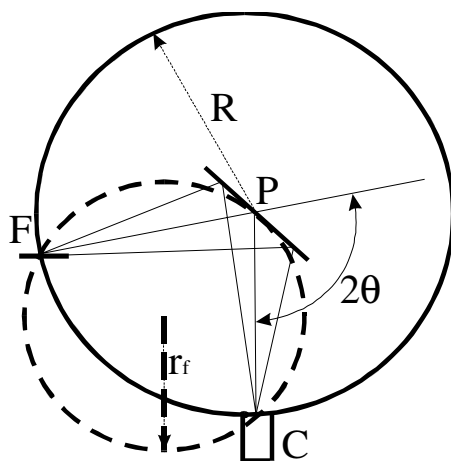


Рис.12. Схема фокусировки по Бреггу – Брентано: F- рентгеновская трубка; P – образец, C – детектор.

Для монохроматизации используемого излучения (выделения $\text{CuK}\alpha_1$) использовался асимметричный фокусирующий монохроматор Иогансона на первичном пучке. Часть дифракционных экспериментов проводилась с использованием позиционно-чувствительного детектора (PSD), остальные – с использованием точечного детектора. Преимущество позиционно-чувствительного детектора заключается в значительно меньшем времени экспозиции, необходимом для получения той же статистики, в силу того, что он одновременно регистрирует рентгеновское излучение в широком интервале углов в одной плоскости. Однако, в отличие от точечного детектора, он не обеспечивает разделения квантов по энергиям, что приводит к увеличению

уровня фона на рентгенограммах. Шаг сканирования во всех экспериментах – 0.02° , время экспозиции для различных образцов следующее:

а) порошки (таблетки) до и после термобарической обработки – 5 с. в случае точечного детектора, 4000-9000 с. в случае PSD.

б) пленки C_{60} : исходные – 50 с., облученные – 50 и 120 с., точечный детектор.

На дифрактометр таблетки и пленки C_{60} устанавливались на держателе, порошки в кювете. Держатели и кюветы изготовлены из плавленого кварца.

Рентгеновские эксперименты проводились на воздухе.

Для проведения дифракционных экспериментов «in situ» при повышенных температурах применялась среднетемпературная камера, схема которой представлена на рис.13.

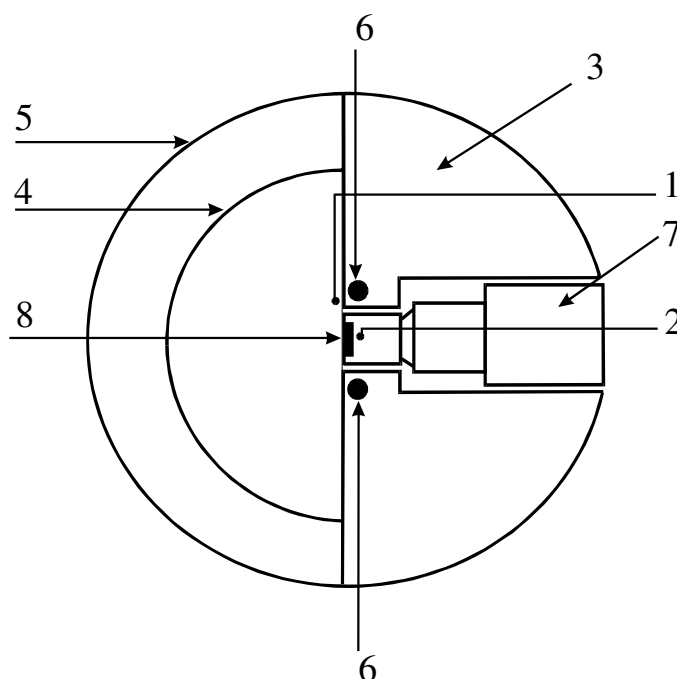


Рис.13. Схема среднетемпературной камеры для съемки дифрактограмм: 1,2 – термопары, 3 – теплоизолятор, 4,5 – окна, 6 – нагреватель, 7 – держатель образца, 8 - образец.

Отличительной чертой данной среднетемпературной приставки является массивность, узкие выходные окна. Это обеспечивает довольно высокую стабильность поддержания температуры. Узкие окна вносят свой вклад в стабильность камеры благодаря ограниченной области теплообмена с

окружающей средой, кроме того, они являются хорошими теплоотражателями. Материалом для окон служит тонкая алюминиевая фольга. Как видно из рис.13, нагреватель расположен по окружности вокруг держателя образца, термopара – непосредственно под образцом. Технические характеристики камеры:

- максимальная температура - 500 °C.
- точность поддержания температуры - $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

2.3. Оценка ошибок измерений.

Точность определения межплоскостного расстояния d , получаемая из формулы Вульфа-Брэгга, $2d\sin\theta = n\lambda$, где n – порядок отражения, θ – угол дифракции, λ – длина волны излучения, определяется выражением:

$$\Delta d/d = \operatorname{ctg}\theta * \Delta\theta$$

следовательно, точность измерения тем больше, чем больше дифракционный угол. Дифракционный эксперимент на фуллеренах осложняется тем фактом, что интенсивность отражений на больших углах очень низкая, набор сильных линий заканчивается на углах дифракции $2\theta \sim 45\text{-}55^\circ$. Эта особенность связана с малой рассеивающей способностью углерода, а также с особенностями рассеяния от вращающейся молекулы, которые будут подробнее рассмотрены в главе 3. Ошибка измерения дифракционного угла с помощью позиционно-чувствительного детектора составляет 0.03° , следовательно относительная погрешность измерения межплоскостного расстояния для линии, например, (220) фуллерена ($2\theta = 17.721^\circ$, $d = 5.00 \text{ \AA}$), рассчитывается следующим образом:

$$(\Delta d/d)_{220} = \Delta\theta(\text{рад}) * \operatorname{ctg}\theta = 0.00026175 * 6.4148 = 0.0017;$$

ошибка Δd составляет $0.008 \text{ \AA}$.

Для увеличения точности определения межплоскостных расстояний в части экспериментов использовались эталоны. Порошок чистого вещества с

известной структурой и периодом элементарной ячейки домешивался к исследуемому образцу. Такой способ называется методом внутреннего стандарта. В качестве эталонов использовались алмаз и алюминий.

2.4. Метод полнопрофильного анализа порошковых рентгенограмм.

При определении структуры фаз высокого давления использовался метод полнопрофильного анализа порошковых рентгенограмм (метод Ритвельда).

В методе Ритвельда для описания всего дифракционного спектра задается набор параметров $\mathbf{x}$ ($x_1, x_2, x_3, \dots$). Эти параметры уточняются методом наименьших квадратов путем подгонки расчетной дифракционной картины к экспериментальной. Другими словами, функция

$$S(\mathbf{x}) = \sum w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2$$

минимизируется по всем точкам дифракционного спектра. В данной формуле i – номер шага уточнения; $w_i = 1/y_i$ – статистический вес измерения; y_i – экспериментальная интенсивность в точке i ; $f_i(\mathbf{x}) = f(Q_i; x_1, x_2, x_3, \dots)$ – расчетная интенсивность; $Q_i = 2\pi/d = 4\pi\sin\theta/\lambda$ – вектор рассеяния; d – межплоскостное расстояние; 2θ – угол дифракции; λ – длина волны излучения. Нужно отметить, что для уточнения структурных параметров используется весь дифракционный спектр, т.е. уточнение проводится в каждой точке i спектра. Именно благодаря этому нет необходимости проводить какие-либо предварительные процедуры, такие как разделение линий или определение их интегральных интенсивностей. Метод обеспечивает разделение перекрывающихся дифракционных линий; вычитание фона; уточнение структурных параметров – периодов решетки, координат, тепловых факторов, заселенности позиций; индексацию рефлексов, определение интегральных интенсивностей пиков, их полуширин и позиций. Метод позволяет задавать возможность наличия текстуры, а также двух или нескольких фаз. Все

перечисленные параметры уточняются одновременно (что очень важно, и отличает данный метод от других) для каждой точки дифракционного спектра на каждом шаге уточнения. Численными критериями, определяющими степень совпадения расчетных и экспериментальных интенсивностей а также достоверность процесса уточнения, являются R-факторы.

Моделирование и подгонка спектров фаз высокого давления проводилась по программе RIETAN97. Уточнялись следующие параметры: периоды кристаллических решеток, координаты атомов, процентное соотношение фаз.

Глава 3. Кристаллографический анализ структурных особенностей фуллерена C_{60} .

3.1. Связь икосаэдрической и кубической симметрий.

Как упоминалось выше, конфигурация молекулы C_{60} описывается некристаллографической икосаэдрической группой $m\bar{3}\bar{5}$. В то же время, образуя кристалл, молекулы выстраиваются в качестве узлов трансляционной решетки. Следовательно, при такой ситуации условием формирования трехмерной трансляционной решетки является ориентационное соответствие. Рассмотрим соотношение икосаэдрических и кубических осей симметрии, определяющее ориентацию кластера более высокой симметрии в координатной сетке низкосимметричной решетки.

Икосаэдрические (Y) и кубические (C) точечные группы принадлежат к иерархической системе полной группы симметрии шара. Группы $m\bar{3}$ и 23 являются подгруппами одновременно Y - и C -голоэдрических групп. Это позволяет в соответствии с принципом Кюри записать пересечение

$$m\bar{3}\bar{5} \cap m\bar{3}m = m\bar{3}, \quad (1)$$

которое, в частности, удовлетворяет точечной симметрии структуры кубического C_{60} ($m\bar{3}\bar{5}$ – точечная группа симметрии молекулы C_{60} , $m\bar{3}m$ – максимальная точечная группа кубической сингонии).

Икосаэдрическая группа содержит 10 осей 3-го порядка и 15 осей 2-го порядка, а кубическая – 4 оси 3-го порядка и 3 оси 2-го порядка. С учетом этого, выполнение условия (1) определяет согласование осей симметрии третьего и второго порядка молекулы с осями симметрии ячейки; ось пятого порядка не связана с каким-либо рациональным направлением [109]:

$$\begin{aligned} (\text{Ось } 3)_Y &\parallel \langle 111 \rangle_C & (\text{Ось } 2)_Y &\parallel \langle 001 \rangle_C \\ (\text{Ось } 5)_Y &\parallel \langle 1\tau 0 \rangle_C, \text{ где } \tau = (1 + \sqrt{5})/2. \end{aligned} \quad (2)$$

Таким образом, четыре из десяти осей 3-го порядка и 3 из 15 осей 2-го порядка молекулы совпадают с соответствующими осями куба. При этом элементарная ячейка должна принадлежать к одной из низших групп кубической сингонии без осей четвертого порядка.

Описанная выше установка объекта с икосаэдрической симметрией относительно кубических координат имеет максимальное согласование Y - и C -осей симметрии. Она удобна для рассмотрения симметричных особенностей молекулы C_{60} , а также простых форм Y -симметрии и их комбинаций, которому будет посвящен следующий раздел.

Более подробно возможные способы согласования икосаэдрической симметрии молекулы с трансляционной решеткой в реальных кристаллах будут рассмотрены в разделе об ориентационном упорядочении.

3.2. Молекулы фуллеренов: специальные пересечения простых форм икосаэдрической симметрии.

Как упоминалось в главе 1, помимо C_{60} и C_{70} , открыт ряд других фуллереновых молекул с большим числом атомов. Большая часть из них имеет невысокую стабильность, поэтому не все из уже известных кластеров изучены. Кроме того, продолжается поиск новых высших фуллеренов. В связи с этим полезным представляется рассмотрение возможных конфигураций кластеров C_n с икосаэдрической симметрией и сходным с C_{60} принципом построения. В основе подхода лежит анализ возможных комбинаций простых форм икосаэдрических групп.

3.2.1. Простые формы икосаэдрической симметрии.

Простой формой (ПФ) точечной группы называется совокупность плоскостей, полученная из одной плоскости (общего или частного положения) путем размножения ее всеми элементами симметрии данной группы.

Результатом размножения является многогранник, грани которого соответствуют плоскостям ПФ.

Еще один термин, используемый в приведенном анализе – правильная система точек (ПСТ) – это совокупность точек, полученная размножением одной точки всеми элементами симметрии точечной группы.

Известны две икосаэдрические точечные группы: $m\bar{3}5$ и 235 [109]. Порядок группы $m\bar{3}5$ равен 120. Она содержит шесть осей $\bar{5}$, десять осей $\bar{3}$, 15 осей 2, 15 плоскостей m и центр инверсии. Группа 235 содержит шесть осей 5, десять осей 3 и 15 осей 2, порядок группы равен 60.

Соответственно, имеются две простые формы, обладающие максимальной кратностью: 120-гранник (гексакис-икосаэдр) для группы $m\bar{3}5$ и пентагональный пентагон-изоэдр - 60-гранник (без центра инверсии) для 235. Для этих групп имеются еще три типа 60-гранников (с центром инверсии) – пирамидальный додекаэдр, пирамидальный икосаэдр и триакис-икосаэдр, а также 30-гранник (ромбический триаконтаэдр), 20-гранник (икосаэдр) и 12-гранник (пентагональный додекаэдр). Эти многогранники рассмотрены в [110].

Данные простые формы удобно рассмотреть в кубической установке (2). Согласно изложенному выше, элементы симметрии должны иметь следующие направления в кубической решетке:

15 осей 2-го порядка:

$$\begin{aligned} &[u \tau u \pi]; [-u \tau u \pi]; [u -\tau u \pi]; [u \tau u -\pi]; [\pi u \tau u]; [-\pi u \tau u]; \\ &[\pi -u \tau u]; [\pi u -\tau u]; [\tau u \pi u]; [-\tau u \pi u]; [\tau u -\pi u]; [\tau u \pi -u] \\ &[100]; [010]; [001], \end{aligned}$$

10 осей 3-го порядка:

$$\begin{aligned} &[111]; [-111]; [1-11]; [11-1]; \\ &[\tau^2 u 0]; [0 \tau^2 u]; [u 0 \tau^2 u]; [\tau^2 u -u 0]; [0 \tau^2 u -u]; [-u 0 \tau^2 u], \end{aligned}$$

6 осей 5-го порядка:

$$[u \pi 0]; [0 u \pi]; [\pi 0 u]; [-u \pi 0]; [0 -u \pi]; [\pi 0 -u], \quad (3)$$

где $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$. Многогранники с центром инверсии имеют также 15 плоскостей симметрии, перпендикулярных осям 2-го порядка, т.е. их индексы (hkl) совпадают с индексами $[u \ v \ w]$ осей.

Используя приведенные в [109] индексы исходных для образования ПФ плоскостей и воздействуя на них операторами икосаэдрических точечных групп, мы получили развернутое описание простых форм икосаэдрической симметрии; они представлены в таблице 5.

Следует обратить внимание на существенное обстоятельство, связанное с индизированием граней и ребер простых форм. Числа, определяющие индексы граней и направлений ребер, можно представить членами ряда Фибоначчи: 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34 и т.д., взятыми в определенном порядке. Так, например, для ребра, параллельного направлению $[u \ \tau^2 u \ \tau u]$, индексы - это последовательность чисел u_i, u_{i+2}, u_{i+1} из указанного ряда. От выбора первого индекса u_i зависит точность описания направлений граней и в целом ПФ. Чем больше взятое из ряда Фибоначчи число u_i , тем точнее округленные индексы. Соответственно от выбора приближения зависит и точность определения координат вершин.

3.2.2. Усечение простых форм пентагондодекаэдром.

Известно, что форма молекулы фуллерена C_{60} соответствует специальному пересечению икосаэдра и додекаэдра. По-видимому, распространение аналогичной процедуры усечения на другие ПФ позволит получить модели молекул других фуллеренов C_n , с большим числом атомов и икосаэдрической симметрией. При этом необходимо учитывать сохранение главных особенностей фуллеренов:

- 1) число ребер, сходящихся в каждой вершине, равно 3;
- 2) наличие только двух типов граней – пяти- и шестиугольных;
- 3) равенство длин ребер.

Таблица 5. Простые формы икосаэдрической симметрии.

Пентагональный додекаэдр	12 граней с индексами ($h h \tau 0$); 30 ребер: 6 параллельны направлениям $[100]$ и 24 – направлениям типа $[u \tau^2 u \tau u]$; 20 вершин. Координаты вершин определяются правильной системой точек (ПСТ) кратности 20 типа ($x x x$)
Икосаэдр	20 граней: 8 с индексами типа (111), 12 типа ($h 0 h \tau^2$); 30 ребер с ориентацией, аналогичной ориентации ребер пентагонального додекаэдра; 12 вершин. Координаты вершин определяются ПСТ кратности 12 типа ($0 y \tau y$).
Ромбический триаконтаэдр	30 граней: 6 с индексами типа (100), 24 типа ($h h \tau^2 h \tau$); 60 ребер, по 10 параллельно одному из 6 направлений $[u \tau 0 u]$; 32 вершины: 20 с координатами ($x x x$) и 12 с координатами ($0 y \tau y$).
Пирамидальный додекаэдр	60 граней с индексами ($0 k l$); 90 ребер; 32 вершины: 20 с координатами ($x x x$) и 12 с координатами ($0 y \tau y$).
Пирамидальный икосаэдр	60 граней с индексами ($0 k l$); 90 ребер; 32 вершины: 20 с координатами ($x x x$) и 12 с координатами ($0 y \tau y$).
Триакис-икосаэдр	60 граней с индексами ($0 k l$); 120 ребер; 62 вершины: 20 с координатами ($x x x$), 12 с координатами ($0 y \tau y$), и 30 с координатами ($x 0 0$).
Гексакис-икосаэдр	120 граней с индексами ($h k l$); 180 ребер; 62 вершины: 20 с координатами ($x x x$), 12 с координатами ($0 y \tau y$) и 30 с координатами ($x 0 0$).
Пентагональный пентагон-изоэдр	60 граней с индексами ($h k l$); 150 ребер; 92 вершины: 20 с координатами ($x x x$), 12 с координатами ($0 y \tau y$) и 60 с координатами ($x y z$).

Используя процедуру усечения простых форм пентагондодекаэдром, мы получили следующие многогранники, удовлетворяющие перечисленным требованиям: усеченный икосаэдр, усеченный ромбический триаконтаэдр и усеченный пентагон-изоэдр. Эти многогранники представлены на рис. 14. Ось пятого порядка перпендикулярна плоскости рисунка.

Усеченный икосаэдр (рис.14а) имеет: 32 грани (20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников). Из 20 шестиугольных граней 8 параллельны плоскостям семейства (111) ; 12 граней параллельны 6 плоскостям семейства $(h\ 0\ h\tau^2)$. Это унаследованные от икосаэдра плоскости. 12 пятиугольных граней по две параллельны шести плоскостям семейства $(h\ h\tau\ 0)$. Это плоскости додекаэдра.

Индексы 90 ребер: из 60-ти ребер между пятиугольными и шестиугольными гранями 48 совпадают с направлениями типа $[u\ u\tau^2\ u\tau]$ и 12 с направлениями типа $[100]$ (по четыре ребра параллельно каждому направлению); из 30 ребер шестиугольник-шестиугольник 24 ребра типа $[u\ u\tau^2\ u\tau]$; шесть типа $[100]$.

Координаты вершин усеченного икосаэдра определяются ПСТ кратности 60, типа $(0,y,z)$, где $|z| > |y|$.

Применение операции усечения к ромбическому триаконтаэдру позволило нам получить многогранник, состоящий из восьмидесяти вершин. *Усеченный триаконтаэдр* (рис.14б) имеет: 42 грани: 30 шестиугольников, из которых 24 параллельны плоскостям типа $(h\ h\tau^2\ h\tau)$ и шесть - типа (100) ; 12 пятиугольников - те же плоскости додекаэдра, т.е. $(h\ h\tau\ 0)$.

Индексы ребер: 12 из 60-ти ребер пятиугольник-шестиугольник параллельны (по четыре) трем направлениям типа $[100]$; остальные 48 распределяются по четыре параллельно 12 направлениям типа $[u\ u\tau^2\ u\tau]$, подобно ребрам додекаэдра; 60 ребер шестиугольник-шестиугольник параллельны по 10 шести направлениям типа $[u\tau\ 0\ u]$ – это ребра исходного ромбического триаконтаэдра.

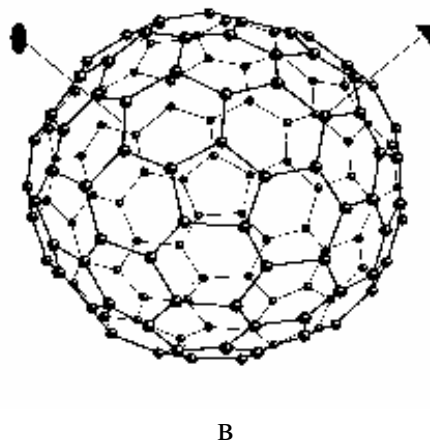
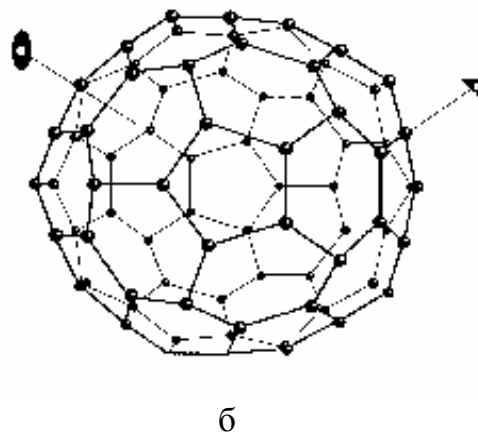
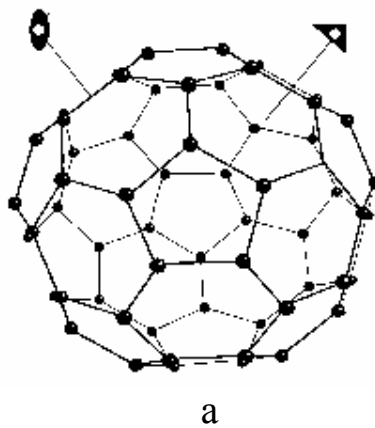


Рис 14. Многогранники, образующиеся при усечении простых форм икосаэдрических групп симметрии пентагондодекаэдром: а) усеченный икосаэдр, б) усеченный триаконтаэдр, в) усеченный пентагон-изоэдр.

Координаты вершин определяются двумя ПСТ: $(0, y, z)$ кратности 60, где $|z| > 0,382|y|$ и (x, x, x) кратности 20.

Фигуры, о которых говорилось до сих пор, получались усечением ПФ из группы $m\bar{3}5$ и могут быть описаны той же точечной группой. Используя в качестве усекаемого многогранника пентагональной пентагон-изоэдр, принадлежащий группе 235, мы получили возможную форму молекулы фуллерена, состоящей из 140 атомов.

Усеченный пентагон-изоэдр (рис.14в) имеет 72 грани, из них: 12-пятиугольные; это плоскости додекаэдра, их индексы - $(h\ h\ \tau\ 0)$; 60 оставшихся (шестиугольные) - плоскости общего положения с индексами близкими, возможно, к (115) . Число ребер 72-гранника – 210. Координаты вершин определяются тремя ПСТ: (x, x, x) , кратности 20, (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2) , кратности 60 (системы точек общего положения группы 235).

Таким образом, использование простых форм и усечение их пентагональным додекаэдром позволило нам описать три многогранника, обладающих икосаэдрической симметрией и представляющих собой сочетания пятиугольных и шестиугольных граней. Во всех трех случаях число пятиугольных граней равно 12. Они появляются на месте вершин-пентагоноэдров при отсечении их плоскостями додекаэдра. Шестиугольные грани образуются из исходных (треугольных, ромбических, пятиугольных) граней многогранника. При проведении такой операции пересечения ПФ необходимо соблюдать условие равенства сторон полученных шестиугольников или, иными словами, равенство всех ребер получающегося многогранника, поскольку они в молекуле соответствуют связям между атомами. Соотношения между числом граней, ребер и вершин исходного ($G1, P1, B1$) и результирующего ($G2, P2, B2$) многогранников следующие: $G2=G1+12$; $P2=P1+60$; $B2=B1-12+60$.

Таким образом, получено описание в единых терминах формы молекулы C_{60} и возможных подобных ей конфигураций фуллереновых молекул большего диаметра с 80 и 140 вершинами [111]. Симметрия первых двух молекул

принадлежит к точечной группе $m\bar{3}5$, а последней – точечной группе 235. Представляется важным, что использование ПФ и точечных групп икосаэдрической симметрии позволяет получать полное кристаллографическое описание разнообразных кластеров типа C_n , обладающих икосаэдрической симметрией.

Еще одним важным преимуществом использования детерминированных связей икосаэдрической и кубической групп при описании молекул фуллеренов является существенное уменьшение числа независимых параметров. Например, в случае с C_{60} , использование икосаэдрической группы позволяет полностью описать многоатомную молекулу только одной ПСТ, что значительно упрощает процесс анализа и моделирования возможных дифракционных эффектов.

3.3. Ориентационное упорядочение в C_{60} : кристаллографический анализ и моделирование.

3.3.1. Способы согласования симметрии молекулы и кристаллической решетки.

При изучении структуры фуллеренов требуют специального внимания ориентационные характеристики, обсуждаемые в ряде работ [18, 45, 53, 59]. Для понимания процессов, происходящих при ориентационном упорядочении в C_{60} , необходим анализ возможных способов ориентации высокосимметричной молекулы в трансляционной решетке и особенностей формирования кубических решеток Браве из атомных мотивов, принадлежащих к икосаэдрической сингонии.

Используя описанные индексы направлений осей симметрии молекулы в кубической системе координат (3), можно определить их взаимную ориентацию. Углы между направлениями осей рассчитаны по формуле, определяющей косинус угла между двумя направлениями $[u_1 \ v_1 \ w_1]$ и $[u_2 \ v_2 \ w_2]$:

$$\cos\varphi = \{u_1u_2+v_1v_2+w_1w_2\}/\{\sqrt{(u_1^2+v_1^2+w_1^2)} * \sqrt{(u_2^2+v_2^2+w_2^2)}\}$$

Рассчитанные углы даны в таблицах 6 и 7.

Таблица 6. Ориентация осей третьего порядка икосаэдрической молекулы относительно направления $[111]$ куба (α – угол между направлениями $[uvw]_Y$ $[111]_C$)

№	[uvw]	α°	Углы между осями третьего порядка					
			1	2	3	4	5	6
T ₁	[-1 1 1]	70.5	0					
T ₂	[1 -1 1]		109.5	0				
T ₃	[1 1 -1]		109.5	109.5	0			
T ₄	[-u 0 τu]		41.8	70.5	138.2	0		
T ₅	[τu -u 0]		138.2	41.8	70.5	109.5	0	
T ₆	[0 τu -u]		70.5	138.2	41.8	109.5	109.5	0
			7	8	9			
T ₇	[τu u 0]	41.8	0					
T ₈	[0 τu u]		70.5	0				
T ₉	[u 0 τu]		70.5	70.5	0			

Оси третьего порядка (T_i) Одна из десяти осей (T_{10}) совпадает с направлением $[111]_C$ и в таблице 6 не указана. Оставшиеся 9 осей можно разделить на 2 группы: шесть осей (T_1 - T_6) образуют угол 70.53° с $[111]_C$, а три (T_7 - T_9) – угол 41.81° . Кроме этого, пары осей (T_1, T_4), (T_2, T_5), (T_3, T_6) образуют между собой угол 41.81° , а пары (T_1, T_6), (T_2, T_4), (T_3, T_5) – угол 70.5° .

Оси второго порядка (D_i) Пятнадцать осей второго порядка можно разделить на четыре группы: шесть осей (D_1 - D_6) образуют угол 54.7° с $[111]_C$ (они разбиваются на две тройки (D_1 - D_3) и (D_4 - D_6) взаимно ортогональных осей). Пары направлений (D_1, D_4), (D_2, D_5) и (D_3, D_6) образуют между собой угол 36° , а пары (D_1, D_6), (D_2, D_4), (D_3, D_5) – угол 60° . Оси D_7, D_8, D_9 расположены в плоскости, перпендикулярной направлению $[111]_C$. Каждая из данных осей образует угол 22.23° с направлением типа $\langle 110 \rangle_C$.

Таблица 7. Ориентация осей второго порядка икосаэдрической молекулы относительно направления $[111]$ куба (α – угол между направлениями $[uvw]_Y$ $[111]_C$)

№	[uvw]	α°	Углы между осями второго порядка					
			1	2	3	4	5	6
D ₁	[0 0 1]	54.7	0					
D ₂	[1 0 0]		90	0				
D ₃	[0 1 0]		90	90	0			
D ₄	[τ _u π -u]		36	60	108	0		
D ₅	[-u τ _u π]		108	36	60	90	0	
D ₆	[π -u τ _u]		60	108	36	90	90	0
			7	8	9			
D ₇	[π u -τ _u]	90	0					
D ₈	[u -τ _u π]		120	0				
D ₉	[-τ _u π u]		120	120	0			
			10	11	12			
D ₁₀	[π u τ _u]	20.9	0					
D ₁₁	[u τ _u π]		36	0				
D ₁₂	[τ _u π u]		36	36	0			
			13	14	15			
D ₁₃	[-π u τ _u]	69.1	0					
D ₁₄	[u τ _u -π]		108	0				
D ₁₅	[τ _u -π u]		108	108	0			

Оси пятого порядка (P_i) Шесть осей пятого порядка группируются по три: P_1 , P_2 , P_3 и P_4 , P_5 , P_6 , образуя два угла с направлением $[111]_C$: 37.4° и 79.2° соответственно.

В проведенном нами описании выявляются два равноправных варианта ориентации молекулы при $T_{10} \parallel [111]_C$ - это так называемые «стандартные ориентации», о которых говорилось в главе 1, (рис.16а):

ориентация (a):

$$T_1 \parallel [-111]_c, T_2 \parallel [1-11]_c, T_3 \parallel [11-1]_c,$$

$$D_1 \parallel [001]_c, D_2 \parallel [100]_c, D_3 \parallel [010]_c;$$

ориентация (b):

$$T_4 \parallel [-111]_c, T_5 \parallel [1-11]_c, T_6 \parallel [11-1]_c,$$

$$D_4 \parallel [001]_c, D_5 \parallel [100]_c, D_6 \parallel [010]_c.$$

Связь между ориентациями а и b проиллюстрирована с помощью стереографической проекции (рис. 15а), на которой приведены оси второго и третьего порядков икосаэдрической молекулы (ось проекции – $[111]_c$). Переход от одного ориентационного положения к другому происходит при повороте вокруг направления $[111]_c$ на определенный угол. Как видно из рис.15б, существуют два способа перехода (a) – (b):

- 1) поворот вокруг $[111]_c$ по часовой стрелке на угол $\alpha = 44.47^\circ$;
- 2) поворот вокруг $[111]_c$ против часовой стрелки на угол $\beta = 75.52^\circ$.

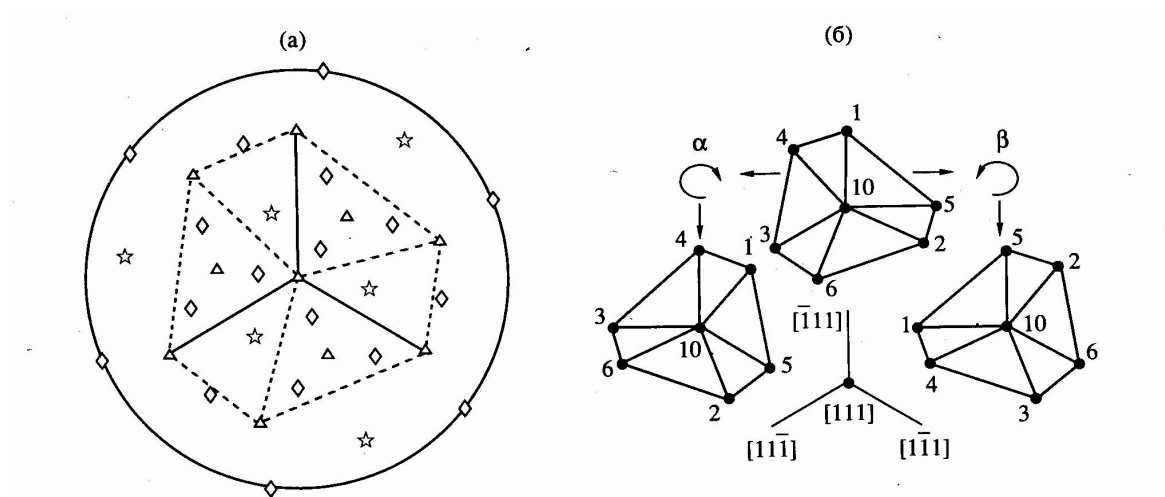


Рис.15 Связь между ориентациями икосаэдрической молекулы. Δ - оси третьего, $\diamond$ - оси второго, $\star$ - оси пятого порядков.

При данных поворотах всегда три из шести перечисленных выше “особенных” осей симметрии 2-го и 3-го порядков совмещаются с соответствующими

направлениями куба. Ориентация осей пятого порядка воспроизводится при данных поворотах следующим образом:

ориентация (a): $5 \parallel \langle 1 \tau 0 \rangle$;

ориентация (b): $5 \parallel \langle \tau 1 0 \rangle$.

Помимо рассмотренных стандартных способов согласования симметрии молекулы с кубической решеткой (a) и (b), существуют другие, с совпадением меньшего числа Y - и C - элементов симметрии. Используя ту же операцию разворота вокруг оси $[111]_C$, эти положения молекулы можно представить как промежуточные между ориентациями (a) и (b). Характерные значения углов разворота в этих случаях следующие:

3) ориентация (c): поворот вокруг $[111]_C$ по часовой стрелке на угол $\alpha/2=22.23^\circ$;

4) ориентация (d): поворот вокруг $[111]_C$ против часовой стрелки на угол $\beta/2=37.36^\circ$.

Согласование Y - и C - осей симметрии для данного случая описываются следующим образом. Только одна из десяти осей 3-го порядка молекулы совпадает с пространственной диагональю кубической ячейки (положим, в нашем случае T_{10}). При этом три оси второго порядка (D_7 - D_9 – таб.7), расположенные в плоскости, перпендикулярной направлению $[111]_C$, совпадают с направлениями типа $\langle 110 \rangle_C$. Для этого состояния условия (2) не выполняются.

По-видимому, вращение молекулы в динамически разупорядоченной фазе соответствует физической картине неупорядоченных «переключений» между дискретными вариантами ориентации осей посредством поворота молекулы вокруг одной из пространственных диагоналей куба. В рамках этой модели может быть рассмотрено “замораживание” молекулы C_{60} в ячейке. Можно предположить следующие ситуации (рис.16):

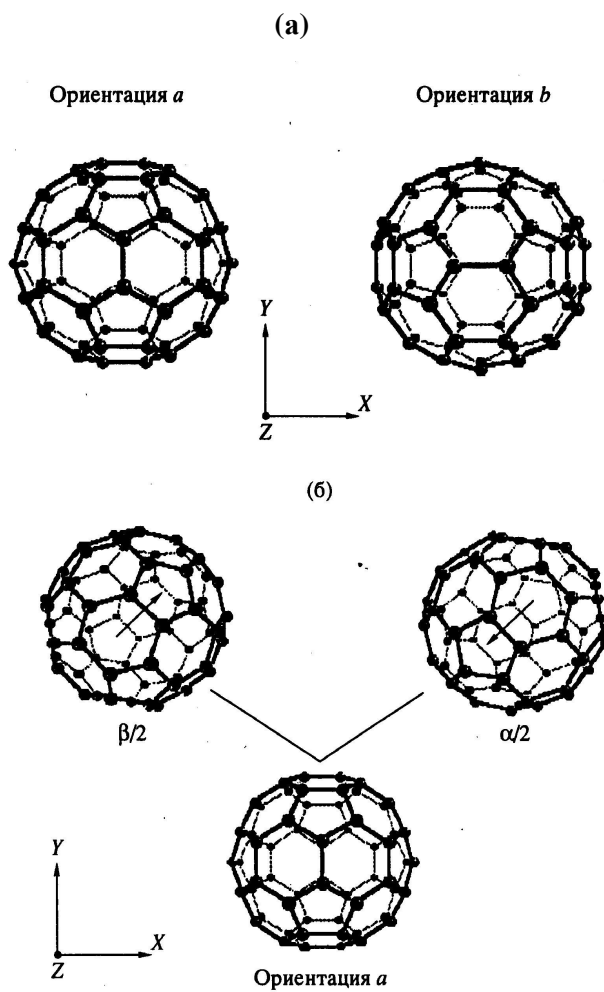


Рис.16. Типы ориентаций икосаэдрической молекулы.

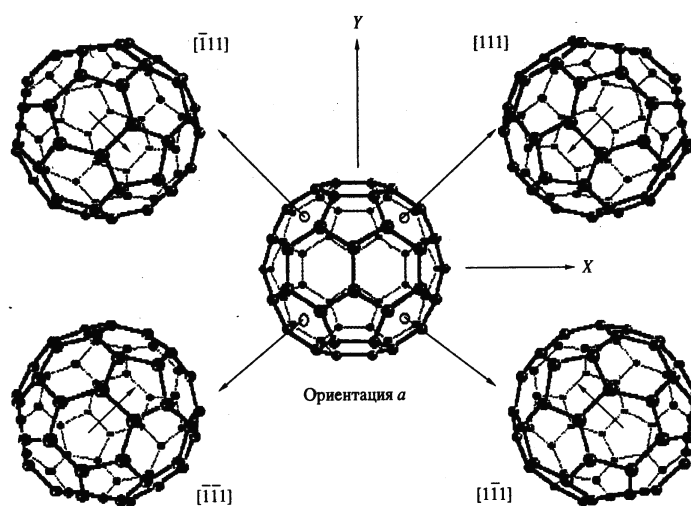


Рис.17 Четыре возможные «промежуточные» ориентации молекулы.

Крайнее положение, рис 16(a). Молекула принимает одно из двух описанных выше ориентационных положений, (a) либо (b). При этом взаимный угол разворота между двумя положениями равен 44.47^0 . Молекула находится в положении с наилучшим согласованием Y- и C- симметрии: четыре из десяти осей 3-го порядка и три из 15 осей 2-го порядка молекулы совпадают с соответствующими осями кубической ячейки.

Промежуточное положение, рис 16(b). Молекула находится в равноудаленном от (a) и (b) ориентационном положении – ориентации (c) или (d). Всего таких состояний 8, то есть по два относительно каждой из четырех пространственных диагоналей куба (рис.17). Молекула зафиксирована в положении, менее выгодном с точки зрения соответствия Y- и C- осей, поэтому для сохранения кубической симметрии здесь потребуется конфигурация из четырех молекул C_{60} .

3.3.2. Возможные пространственные группы.

Рассмотрим конкретную связь ориентационного упорядочения молекул C_{60} с пространственной симметрией кристалла.

Fm $\bar{3}$. Узлом ячейки является одна молекула (рис.18a). Для сохранения гранецентрированной решетки одинаковая ориентация молекул, расположенных в вершине и в центрах граней куба, оказывается необходимой. Это определяет, в согласии с изложенным, осуществление варианта крайнего положения (a) или (b) по всему объему кристалла.

Pm $\bar{3}$. Узел ячейки строится из четырех молекул, расположенных в точках (0,0,0); (0.5, 0.5, 0); (0.5, 0, 0.5); (0, 0.5, 0.5) (рис.18б). Ориентации молекул в вершинах этого «единичного тетраэдра» принадлежат к определенному набору крайних положений (a) и (b), который транслируется по всей решетке путем тривиальных трансляций. Отметим, что при произвольном выборе ориентаций невозможно связать молекулы между собой открытыми элементами симметрии (плоскости скользящего отражения или

винтовые оси симметрии). Следовательно, пространственная группа $Pm\bar{3}$ является в данном случае единственно возможной.

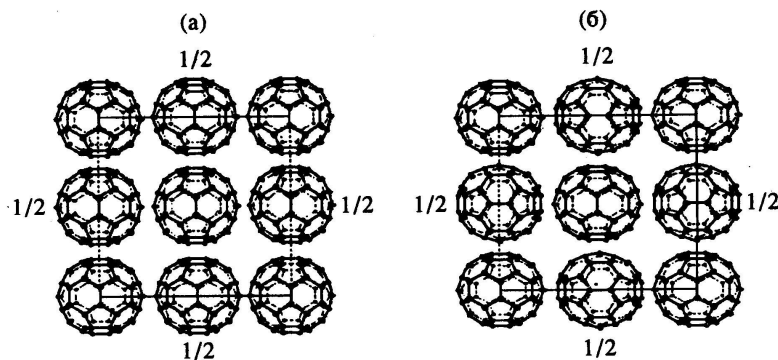


Рис.18 Вид элементарных ячеек кубического C_{60} с симметрией $Fm\bar{3}$ (а) и $Pm\bar{3}$ (б).

$Pa\bar{3}$ и $Pn\bar{3}$ Здесь мы переходим от ситуации крайних ориентаций к промежуточным случаям (рис.16б). В вершинах единичного тетраэдра заданы различные, но согласованные ориентации молекулы. Симметрические операции плоскостей скользящего отражения и винтовых осей 2_1 связывают молекулы в вершинах и центрах граней кубической ячейки. При этом существуют два различных способа формирования примитивной ячейки. На рис.19 показаны обе ячейки. Для большей наглядности на рисунке вместо молекул изображены стрелки, каждая из которых соответствует направлению от шестиугольной грани к пятиугольной, как показано на рис.16(б).

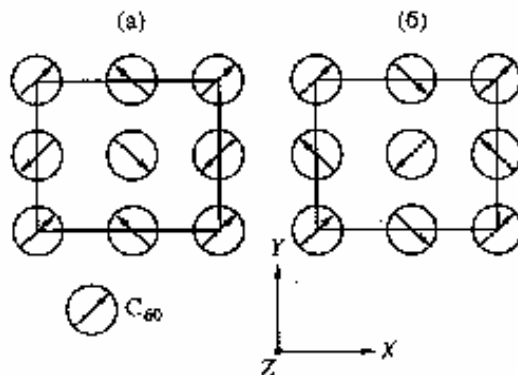


Рис.19 Вид элементарных ячеек кубического C_{60} с симметрией $Pa\bar{3}$ и $Pn\bar{3}$.

Как видно из рисунка, выбор между пространственными группами $R\bar{a}3$ и $Pn\bar{3}$ определяется только способом взаимной ориентации молекул C_{60} , расположенных в вершинах тетраэдра, и оба типа формирования ячейки равноправны.

R $\bar{a}3$ m. Возвращаясь к ситуации, когда отдельная молекула находится в менее выгодном положении, с точки зрения симметрии куба, отметим, что при таком типе разворота можно сформировать ромбоэдрическую ячейку. В этом случае молекула окажется в «хорошем» симметричном положении. Ось третьего порядка, три плоскости симметрии молекулы и ячейки при этом совпадут.

Таким образом, в данном разделе с помощью ориентационных характеристик C_{60} в решетке промоделирована кристаллическая структура фуллерена. Тип упорядочения определяет в конечном счете пространственную симметрию сформированной ячейки. Возможны при этом, по-видимому, и более сложные конфигурации, являющиеся переходными к полному ориентационному беспорядку, который осуществляется в высокотемпературной фазе фуллерена. В ряде работ по изучению ориентационного упорядочения отмечалось, что фазовый переход «динамический ориентационный беспорядок – упорядоченное состояние» растянут в широком температурном интервале. Все изложенное в данном разделе позволяет моделировать цепь возможных переходов с возрастанием степени ориентационного порядка и прохождением таких стадий, как дискретное ориентационное стекло и длиннопериодические ориентационные модуляции.

3.3.3. Ориентационно-упорядоченная фаза C_{60} .

Пользуясь результатами проведенного анализа, можно рассмотреть структуру низкотемпературной ориентационно-упорядоченной фазы. Как известно, из экспериментальных данных найдено два различных значения угла

разворота молекулы при «замораживании» вращения: $\Gamma 1 = 22-26^\circ$ (или 98° , в случае поворота против часовой стрелки) и $\Gamma 2 = 82-84$ (или 38°). [18, 45, 53, 49, 59] Эти углы соответствуют двум различным взаимным ориентациям соседних молекул. В первом случае двойная связь одной молекулы обращена к гексагональной грани другой (ориентация *H*), во втором - двойная связь одной молекулы повернута к пятиугольной грани другой (ориентация *P*). Более подробно экспериментальные данные о структуре низкотемпературной фазы описаны в главе 1.

Для получения координат атомов углерода в ориентационно-упорядоченной фазе с *P*- и *H*- ориентациями можно использовать процедуру разворота молекулы вокруг оси симметрии $[111]_c$ на соответствующие углы. Оператор поворота на угол φ по часовой стрелке выражается матрицей:

$$\mathbf{M} = 1/3 \begin{bmatrix} (2\cos \varphi + 1) & (-\cos \varphi + \sqrt{3} \sin \varphi + 1) & (-\cos \varphi - \sqrt{3} \sin \varphi + 1) \\ (-\cos \varphi - \sqrt{3} \sin \varphi + 1) & (2\cos \varphi + 1) & (-\cos \varphi + \sqrt{3} \sin \varphi + 1) \\ (-\cos \varphi + \sqrt{3} \sin \varphi + 1) & (-\cos \varphi - \sqrt{3} \sin \varphi + 1) & (2\cos \varphi + 1) \end{bmatrix}$$

Для *P*- ориентации $\varphi = 22.23^\circ$, для *H*-ориентации $\varphi = 82.64^\circ$ (то же самое, что 37.36° против часовой стрелки). Исходное положение молекулы соответствует одной из стандартных ориентаций с координатами атомов, рассчитанных в предположении идеальной икосаэдрической формы молекулы фуллерена [45]:

$$\alpha (0, \pm 1/2, \pm 3/2 \tau)$$

$$\alpha (\pm 1/2 \tau, \pm 1, \pm 1/2(2\tau + 1))$$

$$\alpha (\pm \tau, \pm 1/2, \pm 1/2(2+\tau)),$$

с циклическими перестановками, где $\tau = 1.61083$ – золотое число, $\alpha = 0.1$.

Полученные координаты атомов углерода в ориентационно-упорядоченной фазе C_{60} для *P*- и *H*- ориентаций (пространственная группа $R\bar{3}$) приведены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8. Координаты атомов углерода в *sc* – фазе (ориентация *P*)

Атом	X	Y	Z
C1	0.2213	-0.0349	0.1066
C2	0.2406	-0.0592	0.0116
C3	0.2016	0.0593	0.1311
C4	-0.2014	0.1414	0.0280
C5	0.1627	-0.0928	0.1621
C6	0.2211	0.1068	-0.0349
C7	0.2403	0.0107	-0.0590
C8	0.2018	0.1311	0.0602
C9	0.1423	-0.2012	0.0279
C10	0.1230	-0.1769	0.1229

Таблица 9. Координаты атомов углерода в *sc* – фазе (ориентация *H*)

Атом	X	Y	Z
C1	0.2307	0.0877	-0.0254
C2	-0.1117	0.1888	0.1159
C3	0.2015	0.0600	0.1315
C4	0.0500	0.1620	-0.1810
C5	0.0782	0.0757	-0.2229
C6	0.2297	-0.0264	0.0896
C7	0.1296	0.0600	0.2023
C8	0.0479	-0.1796	0.1637
C9	0.0085	0.0070	-0.2474
C10	0.1860	-0.1126	0.1186

Как следует из литературных данных, *sc*-фаза C_{60} состоит из микродоменов с ориентацией *P*- или *H*-, а не из случайно ориентированных молекул [68]. Кроме того, есть указания на то, что локальный

ориентационный порядок наблюдается и выше температуры ориентационного упорядочения, вплоть до комнатной температуры, по крайней мере [57]. Если исходить из предположения, что в высокотемпературной фазе существуют малые *P*- и *H*- области со скоррелированным вращательным движением соседних молекул, то становится понятным двойной пик на ДТА кривой – «двойной» переход с расщеплением по температуре до нескольких К, который наблюдается при переходе в ориентационно-упорядоченную фазу под давлением. При снятии давления расщепление исчезает [65]. Возможно, это объясняется тем, что *P*- и *H*- микрообласти, имеющие разную сжимаемость, достигают критического для перехода в упорядоченную фазу молекулярного объема при несколько различающихся значениях температуры и давления.

3.4. Кристаллографическая связь структур ориентационно-упорядоченной и полимерных T и R фаз.

Придерживаясь предположения о существовании областей скоррелированной ориентации (и скоррелированного движения) молекул выше температуры ориентационного упорядочения, можно связать механизмы образования тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз со структурой исходного состояния ГЦК фазы при высоком давлении. Эта модель «прекурсора», или предшественника, заключается в следующем. Если рассматривать ГЦК фазу C_{60} состоящей из кластеров (микрообластей) с *P*- или *H*- ориентацией, то процесс полимеризации начинается, когда скоррелировано вращающиеся соседние молекулы такого кластера, в момент «переключения», приходят в требуемое для полимеризации положение. Следовательно, такие кластеры могут служить зародышами новой полимерной *T* или *R* фаз. В связи с этим, полезно рассмотреть ориентационно-топологическое родство *P*- и *H*- модификаций *sc* – фазы фуллерена с *T* и *R* полимерными фазами.

P-модификация *sc*-фазы считается неперспективной с точки зрения полимеризации, поскольку отклонения в ориентации молекул от идеальной (для создания между ними ковалентных связей) довольно большие. Кроме того, когда речь идет о полимеризации из состояния ориентационно-упорядоченной фазы, в ней доля *P*-ориентации ничтожно мала. Симметрия *H*-модификации *sc*-фазы также далека от структуры полимерных фаз, чтобы выступать в роли «прекурсора». Однако, если рассматривать процесс полимеризации из ГЦК фазы, где вращательное движение молекул значительно облегчено, ориентационные «переключения» с большими значениями углов разворота возможны.

Если рассматривать операции, необходимые для перевода *P*- и *H*-ориентаций в положения молекул в *T* и *R* фазах, окажется, что:

- 1) для перехода *P*-*T* необходимо развернуть две из четырех молекул в квадратной сетке вокруг одной оси 2-го порядка молекулы на 56.2° , две другие – вокруг другой оси 2-го порядка на угол 33.8° . Развороты не одинаковы для всех молекул, т.к. необходимо достичь правильной ориентации плоскостей четырехчленных колец ([2+2] ковалентных связей) относительно плоскости слоя. Как было описано в главе 1, плоскость четырехчленного кольца совпадает с плоскостью полимеризованного слоя в одном из направлений *a* и *b* тетрагональной решетки и перпендикулярна ему в другом. Соотношение ориентаций молекул C_{60} в *P*-модификации *sc*-фазы и *T*-полимерной фазе иллюстрируется рисунком 20. Для удобства на рисунке выделены двойные связи, через середину которых будет проходить ось $[001]$ тетрагональной решетки (нормаль к плоскости рисунка) после разворота молекул. Угол 56.2° достаточно велик, тем не менее такие развороты возможны. Для сравнения, переход из *P* в *H* модификацию требует еще больших углов разворота, однако эти «переключения» имеют место в ориентационно-упорядоченной фазе.

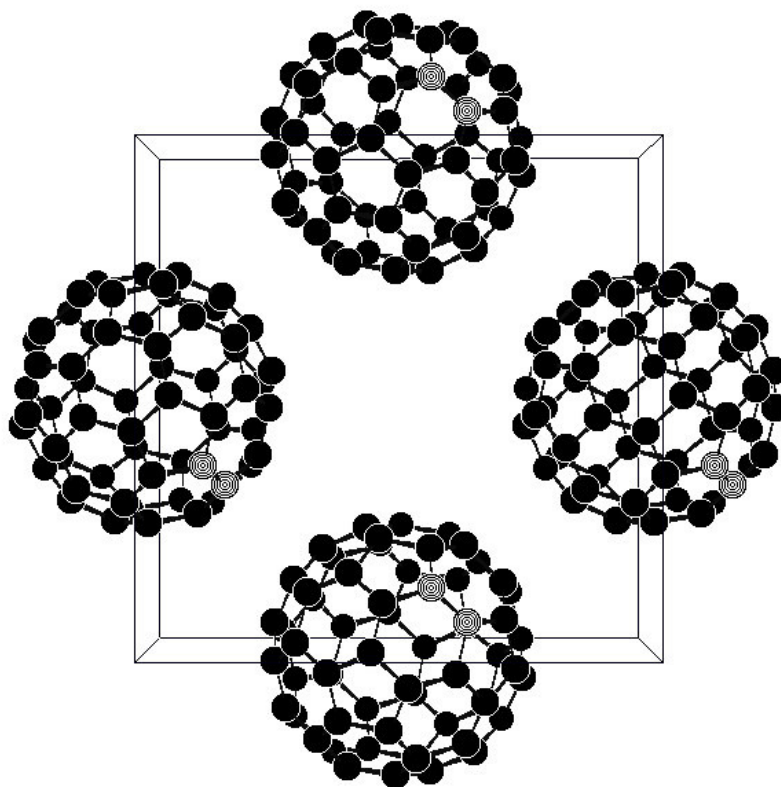


Рис. 20. Соотношение ориентаций молекул C_{60} в P -модификации sc -фазы и T -полимерной фазе.

- 2) для перехода H - T молекулы также необходимо развернуть на два различных угла, причем один из них небольшой – 14.4° , а второй – 75.6° гораздо больше, чем в предыдущем случае P - T разворотов. По-видимому, в этой ситуации более вероятно образование цепочек, случайным образом развернутых друг относительно друга. Соотношение ориентаций молекул C_{60} в H -модификации sc -фазы и T -полимерной фазе показано на рис.21.
- 3) для перехода P - R (рис.22) ситуация обратная: для правильного соотношения ориентаций всех молекул в слое необходим большой угол разворота молекулы – 69.1° , на рисунке выделена шестиугольная грань, через центр которой должна проходить ось третьего порядка, параллельная $[001]$ ромбоэдрической ячейки после разворота молекул.
- 4) переход H - R (рис.23) характеризуется небольшим углом разворота молекул – 28.7° .

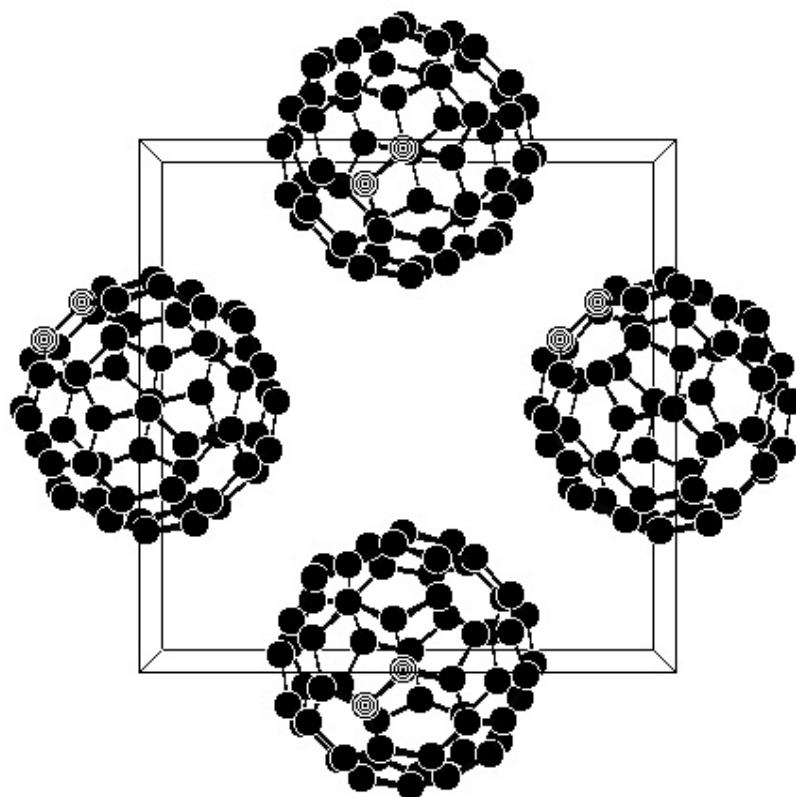


Рис.21. Соотношение ориентаций молекул C_{60} в H -модификации sc -фазы и T фазе.

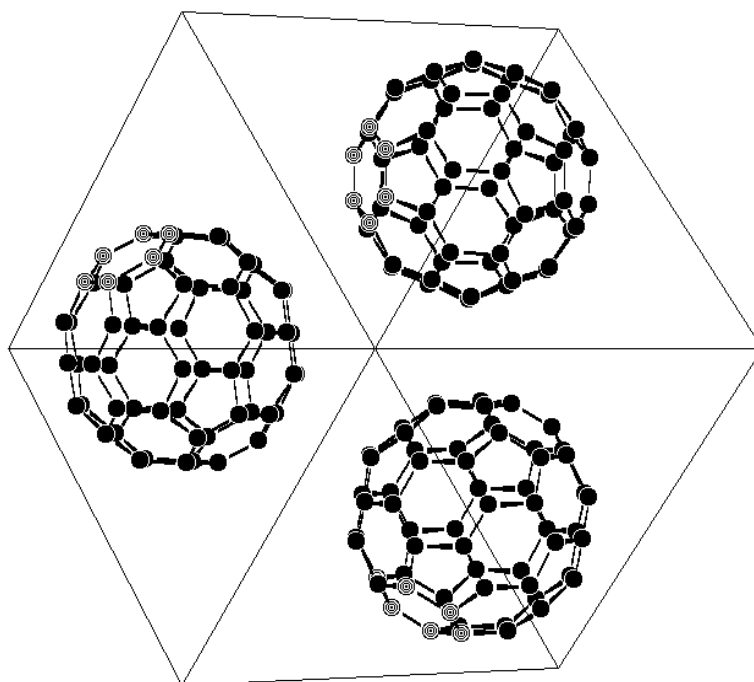


Рис.22. Соотношение ориентаций молекул C_{60} в P -модификации sc -фазы и R -полимерной фазе.

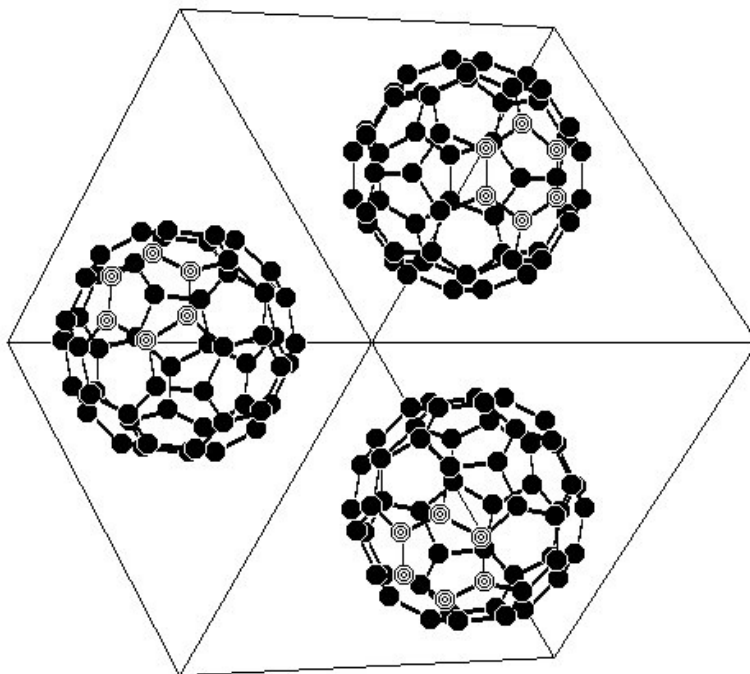


Рис.23. Соотношение ориентаций молекул C_{60} в H -модификации sc -фазы и R -полимерной фазе.

Таким образом, несмотря на то, что в строгом смысле P - и H - модификации sc - фазы нельзя считать «прекурсорами» T и R полимерных фаз, однако можно отметить определенную структурно-топологическую близость P -ориентированного состояния к T – полимеру и H - к R – фазе.

Литературные данные, посвященные изучению P - T диаграммы фуллерена, указывают на существование области стабильности R и T полимерных фаз. Очевидно, эти области соответствуют определенным значениям среднего молекулярного объема или среднего количества ковалентных связей на молекулу (4 для T и 6 для R фаз; поскольку структуры с пятью связями на молекулу не существует, возможно существование промежуточной области). При этом образцы, подвергнутые термобарической обработке (в определенном интервале P и T), содержат смесь фаз, однако при длительном отжиге, как правило, удается получить чистое или почти чистое T или R состояние. При этом соотношение T - и R -составляющих в двухфазной смеси зависит от пути достижения требуемых значений температуры и

давления, иначе говоря, от маршрута термобарической обработки. Как уже упоминалось в главе 1, в большинстве экспериментов, описанных в литературе, использовалась следующая последовательность обработки образцов: сначала устанавливалось необходимое давление, а потом при неизменном давлении поднималась температура до заданного значения. При таком способе обработки полимеризация начинается из ориентационно-упорядоченной фазы с *H*-ориентацией. На относительную близость расположения молекул в *H*-модификации *sc* – фазы к их ориентации в линейном полимере указывается в [96]. Возможно, некоторая топологическая родственность *H* и *R* структур является обстоятельством, определяющим значительное содержание *R* фазы в смеси *T* + *R* при таком способе обработки, даже в случае, если параметры *P* и *T* эксперимента соответствуют области стабильности *T* фазы [95]. Иная ситуация складывается при режиме термобарической обработки, когда сначала достигается необходимая температура, а затем повышается давление до нужного значения, иными словами, в качестве исходной фазы выступает высокотемпературная ГЦК. По данным [95], при таком режиме возможно получение почти чистой (90%) *T*-фазы. Если придерживаться предположения о наличии кластеров с *P*- и *H*-ориентациями в ГЦК фазе, и сопоставить их с тем фактом, что при такой обработке можно получить практически чистую *T*-фазу, роль кластеров с *P*-ориентацией в этом процессе кажется существенной. Авторы [61] объясняют образование *T*-фазы из ГЦК тем, что при динамическом беспорядке возможно образование ковалентных связей между молекулами в случайных направлениях. Однако, если бы никакой корреляции между симметрией «прекурсора» и полимерной фазы не было, можно было бы ожидать, что продуктом полимеризации из ориентационно – разупорядоченной фазы будет однородная псевдо-ГЦК решетка с хаотично расположенными по всем направлениям димерами, цепочками, кластерами случайной симметрии. Количество полимерных связей увеличивалось бы с ростом давления (т.е. с уменьшением среднего молекулярного объема) без упорядочивания их

расположения. Таким образом, по-видимому, образование бездефектной T -фазы из ГЦК говорит в пользу гипотезы о том, что кластеры с P -ориентацией могут служить зародышами T -фазы.

3.5. Особенности дифракционной картины фуллеренов.

Выше обсуждались особенности кристаллографического описания структуры фуллерена. Представляется полезным также рассмотрение дифракционных особенностей многоатомной молекулы C_{60} как основного элемента этой структуры. Естественным подходом в таком рассмотрении является анализ молекулярного формфактора (МФФ) молекулы C_{60} , как необычной конфигурации расположения рассеивающих центров на сферической поверхности большого диаметра. Свойства формфактора молекулы C_{60} рассмотрены в [112].

В общем случае амплитуда рассеяния кристаллом записывается, как:

$$A = \sum_{n=1}^N f_n \exp(2\pi i \mathbf{S} \mathbf{r}_n), \quad (4)$$

где f_n – атомный фактор рассеяния n -го атома, $\mathbf{S}$ – вектор рассеяния, $S = 2 \sin \theta / \lambda$, N – число атомов в кристалле. Если рассматривать отдельную молекулу в качестве элемента структуры кристалла, можно представить координату n -го атома как: $\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_m + \mathbf{r}_{pm}$, где j – номер ячейки, m – номер молекулы в ячейке, pm – номер атома p в молекуле m . Тогда (4) можно переписать в виде:

$$A = \sum_j \exp(2\pi i \mathbf{S} \mathbf{r}_j) * \sum_m F_m \exp(2\pi i \mathbf{S} \mathbf{r}_m), \quad (5)$$

где в первом сомножителе выделена интерференционная функция Лауэ, описывающая дифракцию на решетке. Брегговским максимумам отвечает условие $\mathbf{S} = \mathbf{H}$, где $\mathbf{H}$ – вектор обратной решетки. Во втором сомножителе –

структурном факторе – коэффициенты F_m соответствуют формфакторам молекул.

$$F_m = \sum_p f_{pm} \exp(2\pi i \mathbf{S} \mathbf{r}_{pm}), \quad (6)$$

В случае состояния с ориентационным беспорядком или, что равнозначно, с вращением молекул, разумным приближением является задача о рассеянии на сфере, по поверхности которой статистически распределены 60 атомов углерода, как уже упоминалось в главе 1. В этой ситуации молекулярный формфактор F_m описывается выражением [49]:

$$F_m = 60 \cdot f_C \cdot j_0(\pi S D), \quad (7)$$

где f_C – атомный фактор углерода, j_0 – сферическая функция Бесселя нулевого порядка.

На рис.24 представлены сечения функции $(F_m/f_C)^2$ для случаев неориентированного и ориентированных состояний молекулы. Компьютерное моделирование производилось по программе к.ф.-м.н. Е.В.Шулакова. Сечение (а) соответствует случаю ориентационного беспорядка (вращения молекулы). Сечения (б-г) перпендикулярны осям симметрии молекулы 2-го, 3-го и 5-го порядков соответственно. Интенсивность нулевого максимума, расположенного в центре изображения, принята за 100%. Линии уровней проведены через значения $64\%/(2^{n-1})$, где $n = 1, \dots, 10$ – номер уровня. Координаты вектора S изменяются по осям X и Y в пределах от $-6/D$ до $6/D$.

В случае ориентационного беспорядка распределение интенсивности $(MFF)^2$, нормированное на $(f_C)^2$, представляет собой симметричную быстро убывающую функцию безразмерного параметра SD (рис.24а). Оно имеет нулевые значения интенсивности в точках

$$SD = n \quad (8)$$

и побочные максимумы в точках $SD \approx n + 0.5$ ($n = 1, 2, \dots$) с монотонно уменьшающейся амплитудой.

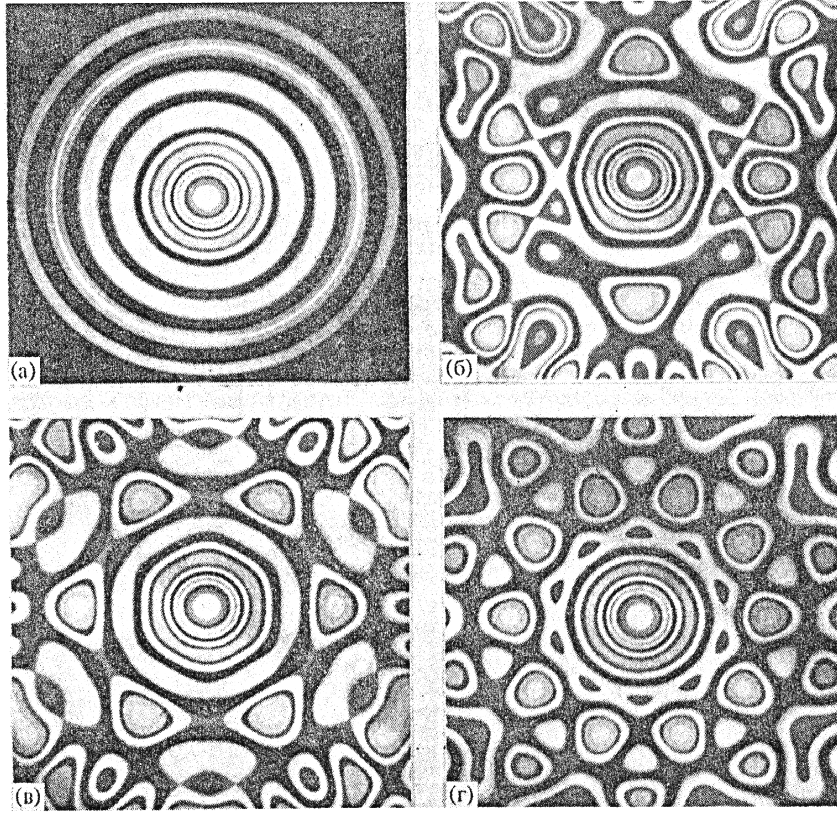


Рис.24 Сечения функции $(F_m/f_c)^2$ для случаев неориентированного и ориентированного состояний молекулы.

Известно, что диаметр молекулы C_{60} $D \approx a/2$, где a – постоянная кубической решетки фуллерена. Используя эту особенность и соотношение (8), получаем:

$$S = 1/d = 2\sin\theta/\lambda = \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} / a;$$

$$(\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}/a) * a/2 = n,$$

откуда следуют условия для специальных погасаний, связанных с внутримолекулярной дифракцией:

$$h^2 + k^2 + l^2 = 4n^2 \quad (9)$$

Этому условию отвечает серия рефлексов $(2h, 0, 0)$, а также (442) , (860) и другие. Объяснение отсутствия на рентгенограммах C_{60} рефлексов $(H00)$

четного порядка приведено в работе [49]. В общем случае, появление таких специальных погасаний объясняет отсутствие целого ряда рефлексов, разрешенных правилами погасания для группы $Fm\bar{3}m$, а также значительное ослабление линий, находящихся в области, близкой к нулевым значениям интенсивности МФФ.

Важным экспериментальным следствием проведенного рассмотрения является реальная связь между периодом кубической решетки и интенсивностью дифракционных линий. Действительно, для брэгговских максимумов выполняется условие $S = H$, и значения МФФ определяются отношением D/d_{hkl} . Поэтому любые изменения параметра элементарной ячейки будут соответствовать смещению узла обратной решетки в области распределения МФФ. В результате интенсивность данного отражения будет испытывать закономерное возрастание или уменьшение. Иллюстрацией подобного поведения является график на рис.25, показывающий ход отношений интенсивностей дифракционных линий (220), (200) и (111): I_{220}/I_{111} и I_{200}/I_{111} при изменении периода решетки.

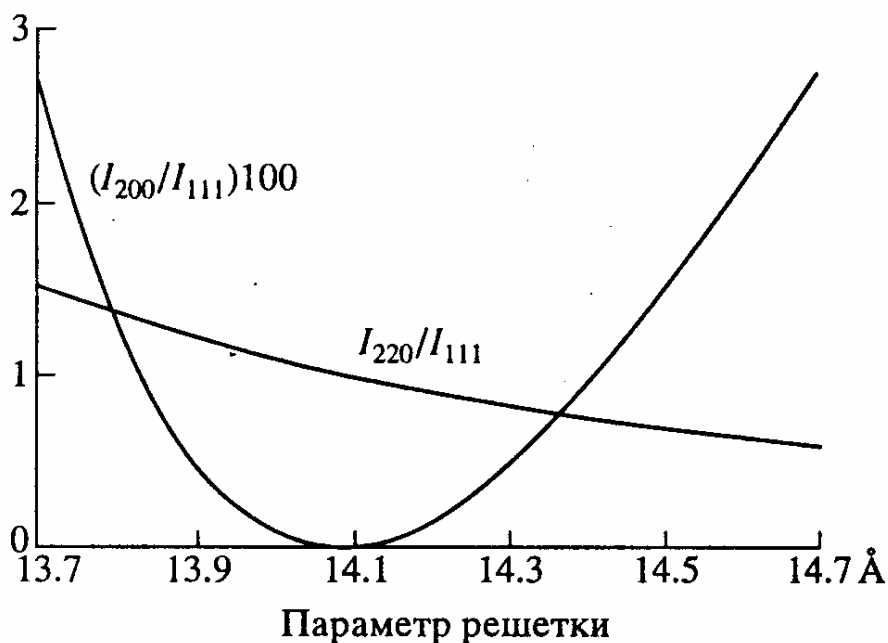


Рис.25. Отношение интенсивностей I_{220}/I_{111} и I_{200}/I_{111} при изменении периода решетки. Значения I_{200}/I_{111} на графике умножены на 100.

В интервале изменения параметра $a = 14.0 \div 14.2 \text{ \AA}$ интенсивность $I_{200} \leq 0.001 I_{111}$. В этом же интервале соотношение интенсивностей дифракционных линий I_{220}/I_{111} изменяется существенно – до 20%. Таким образом, это соотношение можно использовать, например, для получения полуколичественных оценок концентрации примесей или влияния температуры и давления на период решетки. Отсутствие же линии (200) на дифрактограмме можно, по-видимому, считать качественным признаком чистоты фуллерена.

Картина распределения МФФ кардинально меняется при переходе к случаю ориентированной молекулы. Для примера на рис.24 (б-г) представлены двумерные сечения функции $(F_m/f_c)^2$, перпендикулярные осям 2-го, 3-го и 5-го порядков соответственно. Прежде всего, следует заметить, что утрачивается сферическая симметрия распределения МФФ. В анизотропном узоре распределения в области $SD > 2$ располагаются локальные максимумы достаточно большой интенсивности. При больших SD наблюдаются даже максимумы, сравнимые с нулевым пиком. При этом нарушается присущее вращающейся молекуле монотонное уменьшение амплитудных значений формфактора по мере возрастания вектора рассеяния.

На рисунке 26 представлены расчетные распределения $(F_m/60f_c)^2$ в двух направлениях для случая 24(б), а также функция $j_0^2(\pi SD)$ (3), т.е. распределение $(F_m/60f_c)^2$ для неориентированного состояния. Особенности распределения МФФ позволяют выделить три области значений параметра SD , различающихся характером влияния ориентационного упорядочения на дифракционную картину. В области $SD < 1$ (до первого минимума) профили МФФ для ориентированного и неориентированного состояний полностью совпадают; в интервале $1 < SD < 2$ (до второго минимума) наблюдаются небольшие отклонения. В области же $SD > 2$ профили МФФ полностью рассогласованы и, кроме того, МФФ ориентированного состояния зависит от направления.

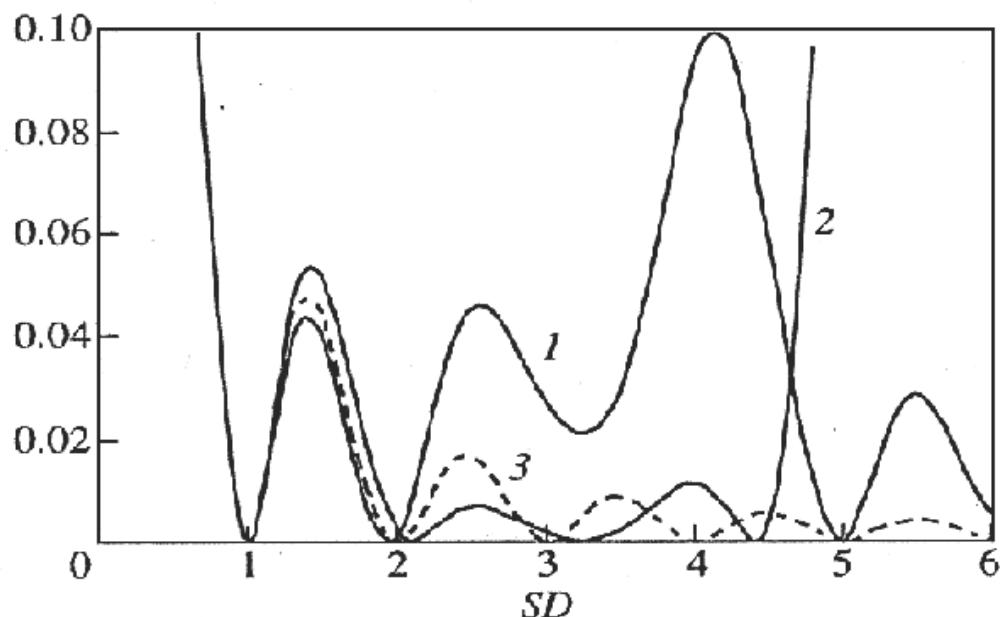


Рис.26 Распределения $(F_m/60f_c)^2$ для рис.11(б) в двух произвольно выбранных направлениях (20.2° (1), 58.3° (2) от горизонтали) и функция $j_0^2(\pi SD)$ (3).

Таким образом, особенности распределения МФФ указывают, что возможность детальных дифракционных измерений при больших брэгговских углах (больших SD) позволяет экспериментально исследовать ориентационное упорядочение и другие процессы, связанные с изменением ориентационных характеристик молекул. При этом полезно учитывать устойчивость к изменению ориентационного состояния молекул профиля МФФ в пределах нулевого максимума. Так, интенсивность отражения (111), расположенного на склоне нулевого максимума, может являться репером при относительных измерениях интенсивности дифракционных линий, расположенных в третьей области, для которых характерна значительная чувствительность МФФ к изменению ориентации молекул.

3.6. Краткие выводы.

1. Получено описание в единых терминах структуры молекулы C_{60} и возможных фуллереновых молекул с икосаэдрической симметрией

- большого диаметра на основе процедуры пересечения простых форм икосаэдрической симметрии.
2. Показано, что использование икосаэдрической группы $m\bar{3}5$ позволяет описать молекулу C_{60} только одной правильной системой точек, что значительно упрощает задачи математического моделирования и расчетов дифракционных эффектов в фуллерене.
 3. Проведен кристаллографический анализ возможных ориентационных состояний молекулы C_{60} в кубической ячейке и формирования пространственных групп фуллерена на основе анализа способов согласования икосаэдрической симметрии молекулы с кубической решеткой.
 4. Проведено рассмотрение ориентационно-симметричных соотношений P - и H - модификаций ориентационно-упорядоченной фазы со структурами полимерных T и R фаз. Показано, что существует определенная структурно-топологическая близость P - ориентированного состояния к T – полимеру и H - к R – фазе.
 5. На основе анализа молекулярного формфактора C_{60} проанализированы дифракционные особенности фуллерена, связанных с размерами и симметрией молекулы фуллерена.
 6. Показано, что в силу специфического соотношения диаметра молекулы C_{60} и периода кубической решетки на рентгенограммах ориентационно-неупорядоченной фазы фуллерена должны отсутствовать рефлексы, индексы которых удовлетворяют условию $h^2 + k^2 + l^2 = 4n^2$, такие, например, как $(2h, 0, 0)$, (442) , (860) . Кроме того, должно наблюдаться значительное ослабление линий, находящихся в области, близкой к нулевым значениям интенсивности молекулярного формфактора.
 7. Показано, что соотношение интенсивностей дифракционных линий могут быть использованы для качественных оценок изменения параметра ячейки под влиянием различных факторов.

8. Показано, что распределение молекулярного формфактора в области больших брэгговских углов является чувствительным по отношению к изменению ориентационных характеристик молекул, а в области малых углов, напротив, устойчиво к изменению состояния ориентационный порядок – беспорядок. Следовательно, прецизионные измерения соотношений интенсивностей дифракционных линий, например, I_{hkl}/I_{111} (для линий (hkl) на больших углах) при изучении ориентационного упорядочения полезны для выбора модели ориентационного упорядочения, а в экспериментах “in situ” – для наблюдения эволюции ориентационных характеристик молекул.

Глава 4. Рентгендифракционный анализ структурных превращений фуллерена при воздействии высоких давлений.

Проблема создания новых структурных модификаций фуллерита путем воздействия высоких давлений и температур привлекает внимание исследователей в течение ряда лет. За это время в печати появилось множество работ, посвященных изучению структуры и свойств новых фаз [81-106]. В данной главе представлены результаты исследования структурных изменений, происходящих в фуллерите в процессе термобарических обработок при давлениях 20 и 55 кбар и температурах 620 и 920 К.

4.1. Фаза высокого давления, синтезированная при условиях $P=20$ кбар и $T=620$ К.

4.1.1. Первичная структурная аттестация ФВД.

Исходные образцы имели ГЦК-решетку с параметром $a=14.17\text{\AA}$. Порошок C_{60} был скомпактирован в таблетки и подвергнут термобарической обработке с режимами $P=20$ кбар, $T=620\text{K}$. Детально процедура обработки описана в разделе 2.1.1. главы 2. На рис.27 представлена первоначально полученная дифракционная картина фазы высокого давления (ФВД) C_{60} после термобарической обработки. Об интерпретации этой рентгенограммы подробно будет сказано ниже. Изменение объема в процессе фазового перехода (ГЦК-ФВД), измеренное на этих образцах, равно $8.5\pm 0.3\%$ (данные по изменению объема представлены в [113]).

Первые же шаги по идентификации структуры фазы высокого давления выявили ряд сложностей, связанных с малым количеством дифракционных линий и малой интенсивностью большинства из них. Анализ дифракционного спектра ФВД производился на основе моделирования возможных искажений исходной ГЦК-решетки [114]. Поскольку известно, что молекулы C_{60} могут образовывать ковалентные связи в кристаллографических направлениях типа

[110] (соответствующих минимальному расстоянию между молекулами), рассматривались варианты образования цепочек в одном или нескольких таких направлениях, а также случаи формирования димеров. Структуры, подобные таким, были обнаружены в KC_{60} [107, 108]. При оценке достоверности той или иной модели мы учитывали также известный объемный эффект фазового превращения. Было проанализировано большое количество решеток, две наиболее близких представлены в таблице 10.

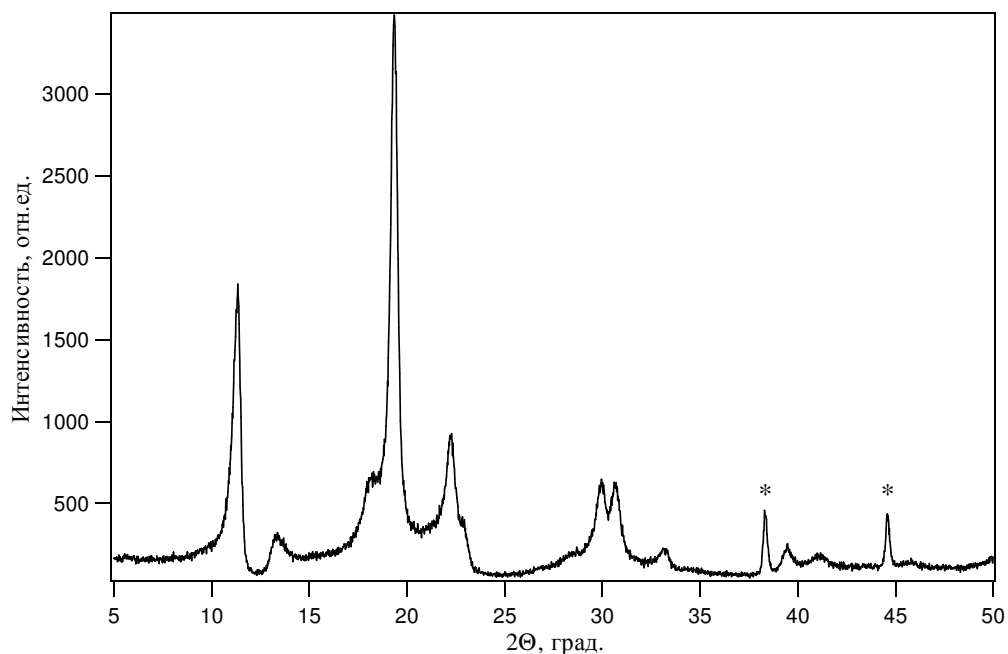


Рис.27. Дифрактограмма фазы высокого давления C_{60} ($P=20\text{ кбар}$, $T=620\text{ К}$). Символом (*) отмечены линии алюминия, использованного в качестве репера.

В случае первой модели молекулы C_{60} формируют объемноцентрированную ромбическую ячейку. Пространственная симметрия решетки зависит от ориентации молекул в вершине и в центре ячейки. Одинаковая ориентация молекул соответствует пространственной группе Immm , различная ориентация – группе Pnnm . Молекулы C_{60} образуют цепочки вдоль направления $[100]$, кратчайшее расстояние между соседними молекулами равно $9.14 \text{ \AA}$.

Таблица 10. Модели структуры фазы высокого давления.

Структура	Параметры ячейки, Å	Позиции молекул (x; y; z)	Кратчайшее расстояние между молекулами, Å
Ромбическая решетка, Rnnm или Immm	a= 9.14; b=9.46; c=13.23	(0; 0; 0) (0.5;0.5;0.5)	9.14
Моноклинная решетка, C2/m	a=16.30; b=9.31; c=18.95; $\beta=125.55^\circ$	(0.006;0;0.246)	9.21

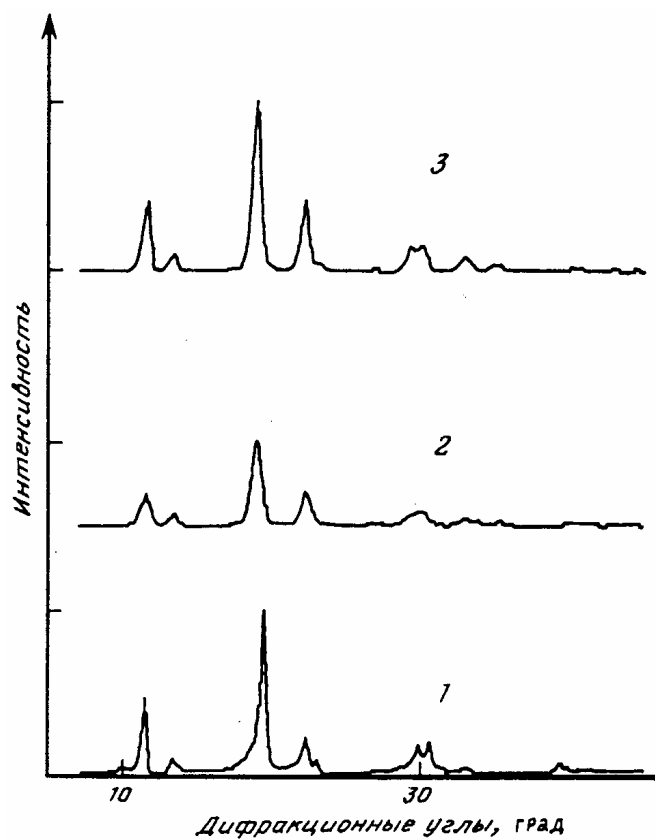


Рис.28. Экспериментальная (1) и модельные рентгенограммы фазы высокого давления: (2) – ромбическая, (3) – моноклинная ячейки.

В случае второй модели молекулы C_{60} формируют базоцентрированную моноклинную ячейку, которая представляет собой искаженную орторомбическую ячейку. Искажения обусловлены смещением молекул C_{60} из их идеальных (для орторомба) позиций. Это случай формирования димеров из молекул C_{60} ; кратчайшее расстояние между молекулами – 9.21 Å. Соответствующие модельные дифрактограммы представлены на рис.28. Как видно из рисунка, модельные рентгенограммы не полностью соответствуют экспериментальному спектру. Причины этого несоответствия будут обсуждены позже в разделе 4.1.3.

4.1.2. Структурные изменения ФВД при отжиге.

Для определения интервала термической стабильности новой фазы необходимо было исследовать изменения структуры при нагреве. Кроме того, исследование возможности обратимых изменений структуры в процессе превращения фазы высокого давления в исходную кубическую важно для понимания взаимосвязи между их структурами, а также для получения информации о возможном механизме фазового превращения. Эволюция дифракционной картины ФВД «in situ» в процессе температурного отжига представлена на рис.29.

Нагрев или изотермический отжиг вплоть до 200°C не приводят к фазовому превращению. Отжиг при 220°C сопровождается значительным изменением дифракционной картины. Дифракционный спектр фазы высокого давления представлен на кривой 1; кривые 3-5 соответствуют двухфазному состоянию (время отжига – 1, 3, 6 часов, соответственно). В процессе отжига происходит разрыв ковалентных связей между молекулами, в результате чего фаза высокого давления трансформируется в исходную ГЦК фазу. Дифракционные линии кубической фазы, образующейся из ФВД при нагреве, заметно уширены на ранней стадии превращения. Это может быть связано с малым размером зерен новой фазы.

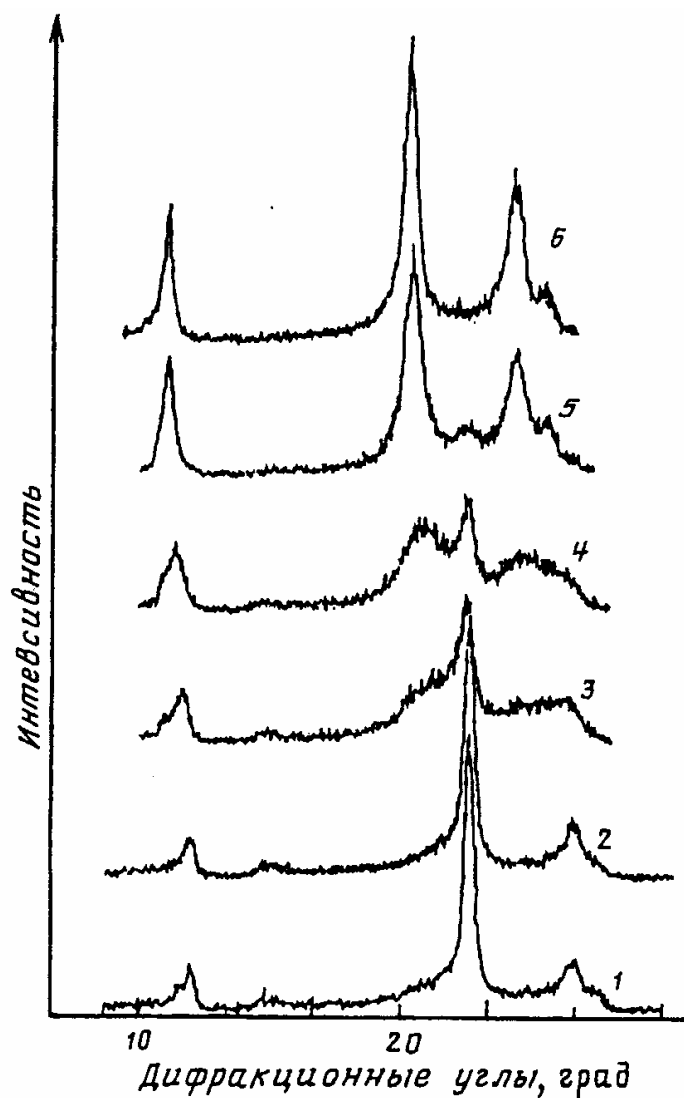


Рис.29. Эволюция дифракционной картины ФВД.

Кроме того, это может объясняться наличием некоторой остаточной доли полимерных связей, в результате чего существует как минимум два характерных расстояния между соседними молекулами. Более того, в кристалле могут присутствовать одновременно обрывки «цепочек» разной длины, димеры и несвязанные молекулы, тогда таких расстояний больше. Дефекты структуры такого рода должны проявляться в уширении дифракционных линий, положение (центр тяжести) которых соответствует усредненному по кристаллу межплоскостному расстоянию.

В процессе отжига доля кубической фазы непрерывно растет, а доля фазы высокого давления уменьшается. Для полного восстановления

кубической фазы образец отжигался при 270°C в течение 1 ч. Дифракционная картина образца на поздней стадии превращения (кривая 6) сходна со спектром исходной кубической фазы, однако линии ее уширены и параметр ячейки несколько меньше, чем у исходной (14.12 Å).

Таким образом, проведенный отжиг фазы высокого давления подтверждает возможность восстановления исходного фазового состояния [114]. При этом результаты экспериментов «in situ» указывают на процесс роста новой фазы за счет исходной при одновременном существовании двух фаз.

4.1.3. Текстура, образующаяся в условиях квазигидростатического давления и реальная структура ФВД.

Поскольку в процессе термобарической обработки воздействующее на образец-таблетку давление было не изотропным, естественно предположить наличие текстуры в образце. Это объясняло бы малое число дифракционных линий на рентгенограмме и малую интенсивность большинства из них.

Для проверки этого предположения образец-таблетка был размолот в порошок и получен дифракционный спектр размолотого образца. Он представлен на рисунке 30b, там же для сравнения приведен первоначально полученный спектр (рис.30a). Как видно из рисунка, рентгенограмма порошка содержит большее число дифракционных отражений, и очевидно, что она является полной дифракционной картиной фазы высокого давления.

Анализ дифрактограммы позволил заключить, что фаза имеет ромбическую решетку с параметрами ячейки $a=9.144\text{\AA}$, $b=9.872\text{\AA}$, $c=14.532\text{\AA}$, пространственная группа Immm. Молекулы образуют цепочки вдоль направления $[100]$ и слегка деформированы. Кратчайшее расстояние между центрами молекул равно 9.144 Å.

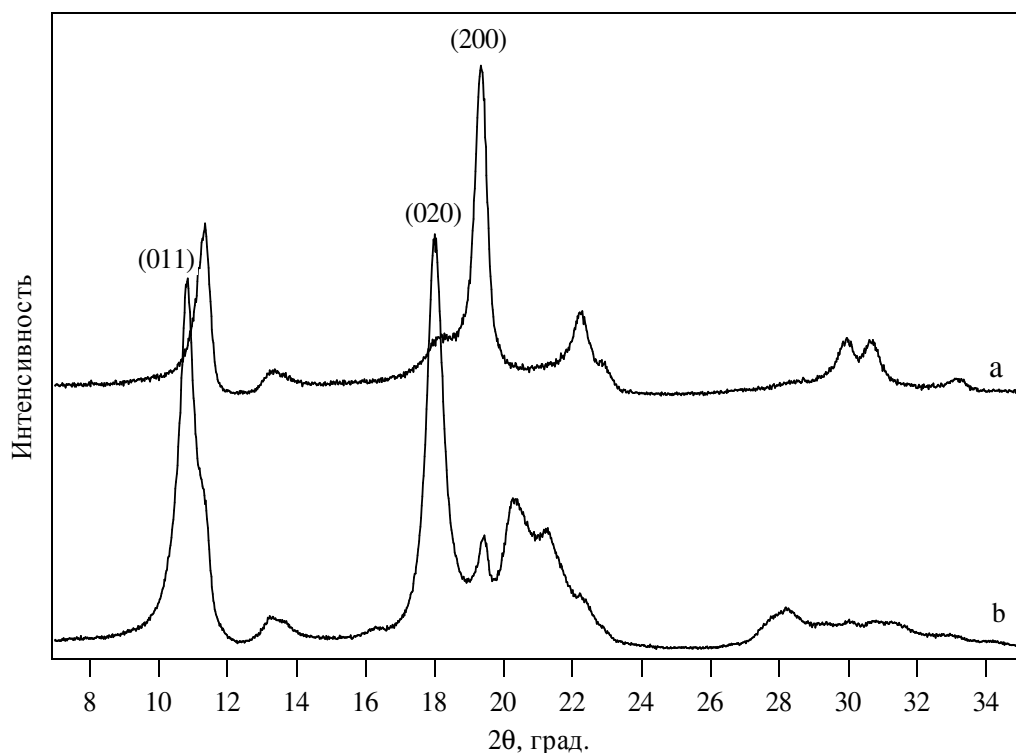


Рис.30. Дифрактограммы фазы высокого давления C_{60} , полученные: а) - с плоскости таблетки; б) - порошка.

Моделирование структуры фазы высокого давления было выполнено с применением метода полнопрофильного анализа (метода Ритвельда). В качестве исходных координат атомов углерода были взяты (x,y,z) , соответствующие идеальной икосаэдрической форме молекулы фуллерена и отнесенные к параметру кубической ячейки [45]:

$$\alpha (0, \pm 1/2, \pm 3/2 \tau)$$

$$\alpha (\pm 1/2 \tau, \pm 1, \pm 1/2(2\tau + 1))$$

$$\alpha (\pm \tau, \pm 1/2, \pm 1/2(2+\tau)), \text{ где } \tau = 1.61083 - \text{золотое число, } \alpha = 0.1.$$

Координаты были пересчитаны на ромбические параметры a , b , c и уточнены с помощью метода Ритвельда. Полученная модель структуры фазы высокого давления представлена на рис.31. Координаты атомов углерода для данной модели даны в таблице 11.

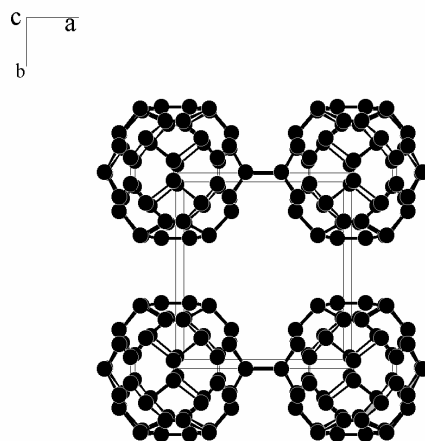


Рис 31. Структура ромбической фазы высокого давления.

Таблица 11. Координаты атомов углерода для модели ромбической фазы высокого давления, параметры ячейки: $a=9.144\text{\AA}$, $b=9.872\text{\AA}$, $c=14.532\text{\AA}$, пространственная группа Immm.

Атом	X	Y	Z
C1	0.0000	0.0508	0.2263
C2	0.3986	0.0000	0.0470
C3	0.0806	0.3344	0.0000
C4	0.1542	0.1614	0.2268
C5	0.3091	0.1288	0.1211
C6	0.1937	0.3211	0.0775
C7	0.2424	0.0663	0.1730
C8	0.3173	0.1990	0.0377
C9	0.0496	0.2538	0.1422

Экспериментальная и модельная рентгенограммы представлены на рисунке 32. Полученная модель близка к структуре ромбической фазы низкого давления O', описанной в [86].

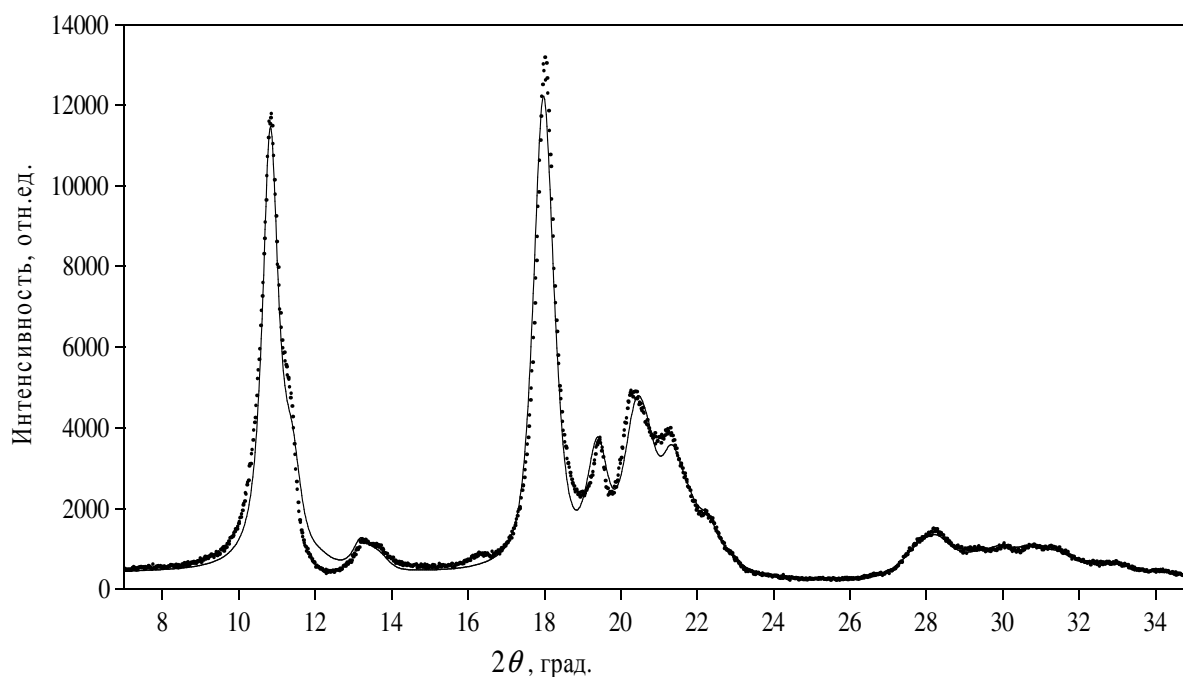


Рис.32. Экспериментальная (точки) и модельная (сплошная тонкая линия) рентгенограммы ромбической фазы высокого давления.

Наиболее интенсивная дифракционная линия рентгенограммы, полученной от плоскости таблетки (рис.30а), имеет индексы (200). Кроме того, такие сильные линии, как (011) и (020), имеют на данной рентгенограмме интенсивность, близкую к нулю. Это подтверждает предположение о наличии текстуры. Действительно, направлению максимального сжатия образца (перпендикулярно плоскости таблетки) соответствует кристаллографическое направление $[100]$, в котором расстояние между ближайшими молекулами минимально и вдоль которого ориентированы полимерные цепочки. Очевидно, механизм образования текстуры в процессе роста новой фазы можно представить себе следующим образом. В исходной гранецентрированной кубической решетке есть 6 независимых направлений типа $[110]$, по которым могут образовываться полимерные цепочки путем образования ковалентных связей между соседними молекулами. В том из направлений семейства $[110]$, которое оказывается ближайшим по ориентации к направлению максимального сжатия, молекулы сближаются на расстояния, необходимые для создания ковалентных связей, и объединяются в цепочки. В результате этого зерна новой

фазы ориентированы преимущественно таким образом, что кристаллографическое направление $[100]$ – направление вдоль параметра a – перпендикулярно плоскости таблетки.

Экспериментальная рентгенограмма имеет хорошее соответствие с модельной, однако содержит несколько малоинтенсивных пиков, которые можно отнести на счет второй фазы. Уточнение дифракционной картины в предположении двухфазной смеси дает несколько лучшее соответствие модельной и экспериментальной рентгенограмм. В качестве второй фазы в процессе уточнения была введена тетрагональная полимерная фаза, близкая к описанной в [91]; ее параметры $a=9.193 \text{ \AA}$, $c=14.947 \text{ \AA}$, а доля в смеси $\cong 5.5 \%$.

Объем, приходящийся на одну молекулу в ромбической фазе равен $655.9 \text{ \AA}^3/\text{мол.}$, относительный молекулярный объем в исходной ГЦК фазе – $711.3 \text{ \AA}^3/\text{мол.}$, в тетрагональной полимерной фазе – $631.6 \text{ \AA}^3/\text{мол.}$ Объемный эффект превращения ГЦК-ФВД, рассчитанный с учетом примеси тетрагональной фазы, равен 7.95% . Эта величина хорошо согласуется с объемным эффектом превращения, рассчитанного из дилатометрических данных.

Как упоминалось в главе 1, большинство групп, синтезировавших орторомбическую фазу низкого давления (1-2 ГПа), получали сильно неупорядоченный материал. В нашем случае, по-видимому, наличие одного выделенного направления сжатия определило появление полимерных цепочек только в одном кристаллографическом направлении и свело к минимуму образование хаотически расположенных полимерных связей между молекулами. В результате этого получена почти чистая орторомбическая фаза низкого давления. Неполное же соответствие модельной рентгенограммы экспериментальной можно отнести на счет дефектов такого рода, например, как частично несвязанные молекулы (одиночные молекулы, димеры или разрывы цепочек и, как следствие, смещение части молекул).

Результаты, представленные в данном разделе, хорошо согласуются с данными вышедшей недавно работы по изучению «in-situ» полимеризации C_{60} под давлением. В области Р-Т диаграммы, близкой к используемым в нашем

случае параметрам, обнаружена ромбическая фаза с примесью тетрагональной и малой долей ромбоэдрической. Авторы также обращают внимание на возникновение текстуры в образцах полимеризованного фуллерена [115].

4.2. Фаза высокого давления, синтезированная при условиях $P=55$ кбар и $T=920\text{K}$.

4.2.1. Получение ФВД.

Процедура подготовки образца перед термобарической обработкой и условия дифракционных экспериментов были аналогичны использованным в предыдущем случае. Режим и маршрут термобарической обработки описан в главе 2.

4.2.2. Структура фазы высокого давления и механизм ее образования.

Для определения структуры фазы высокого давления и более подробного изучения вопроса о текстуре, образующейся в процессе роста новой фазы, были получены дифракционные спектры с поверхности таблетки, а также различных ее сечений – перпендикулярно поверхности, под некоторыми углами, а также порошка (размолотой таблетки). Эти эксперименты также подтвердили наличие текстуры. Соответствующие рентгенограммы представлены на рис.33.

Интерпретация рентгенограммы порошка, включающей полный набор линий, дает ромбоэдрическую ячейку с параметрами $a=9.189 \text{ \AA}$, $c=24.63 \text{ \AA}$. Каждая из молекул ковалентно связана с шестью соседними молекулами в плоскости (001). Связь же между полимерными плоскостями остается Ван-дер-Ваальсовой.

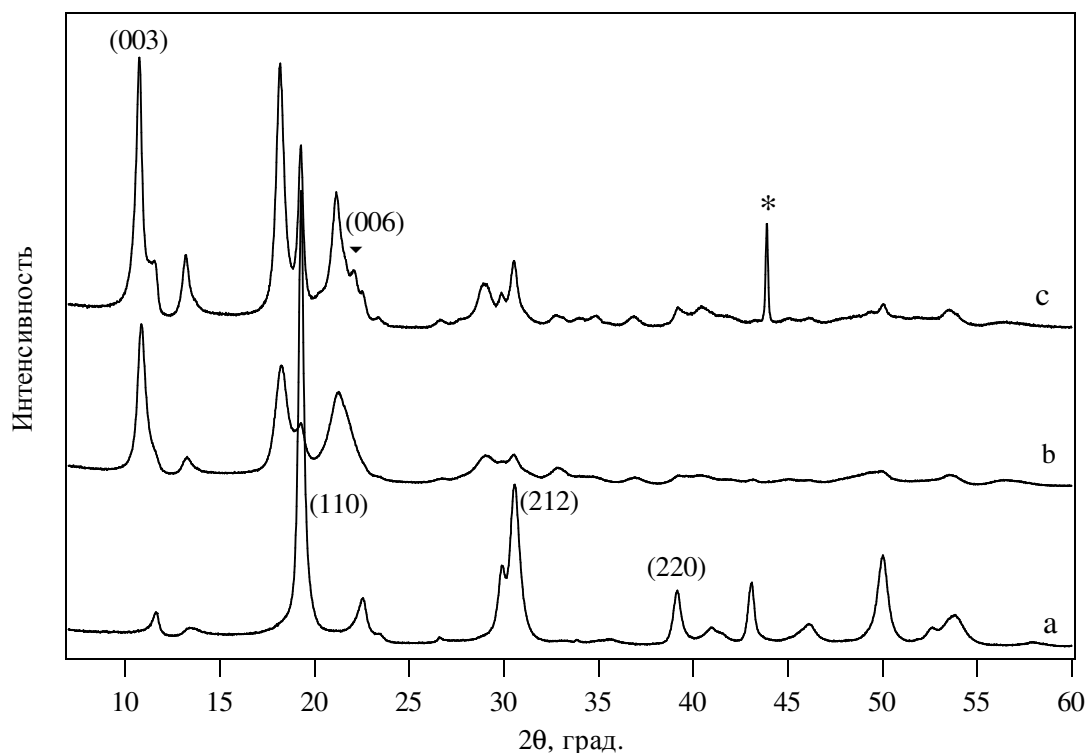


Рис.33. Дифрактограммы, полученные: а) - от поверхности таблетки, б) - перпендикулярно плоскости таблетки, с) - порошок. Символом * обозначена линия алмаза, который использовался в качестве репера для точного определения положения дифракционных линий.

Моделирование структуры было проведено с помощью метода Ритвельда. Изначально за модель ромбоэдрической фазы высокого давления была взята структура, описанная Nunez-Regueiro et al. [91]. В этой работе приведены координаты атомов углерода, а также упоминается, что для лучшего соответствия модельной и экспериментальной дифрактограмм при расшифровке вводились мероздральные дефекты, характеризующиеся разворотом молекул в гексагональных заполимеризованных плоскостях на 60° по сравнению с их ориентацией в основной матрице. Позже, в теоретической работе Дзябченко с соавт. [94] были описаны два этих возможных типа упаковки полимеризованных плоскостей, отличающихся разворотом молекул в плоскости, или, что равнозначно, порядком чередования плоскостей (ABC

или АСВ). По расчетам авторов, энергетически более выгоден тип упаковки, не соответствующий координатам, приведенным в [91].

На рисунке 34 представлены фрагменты этих структур. Как видно из рисунка, в одном случае молекулы, принадлежащие соседним плоскостям, развернуты друг к другу пятиугольными гранями, во втором случае – шестиугольными. (далее это «5-5» и «6-6» типы упаковки). Упаковка «5-5» соответствует модели, приведенной в [91], «6-6» - более устойчива по расчетам в [94].

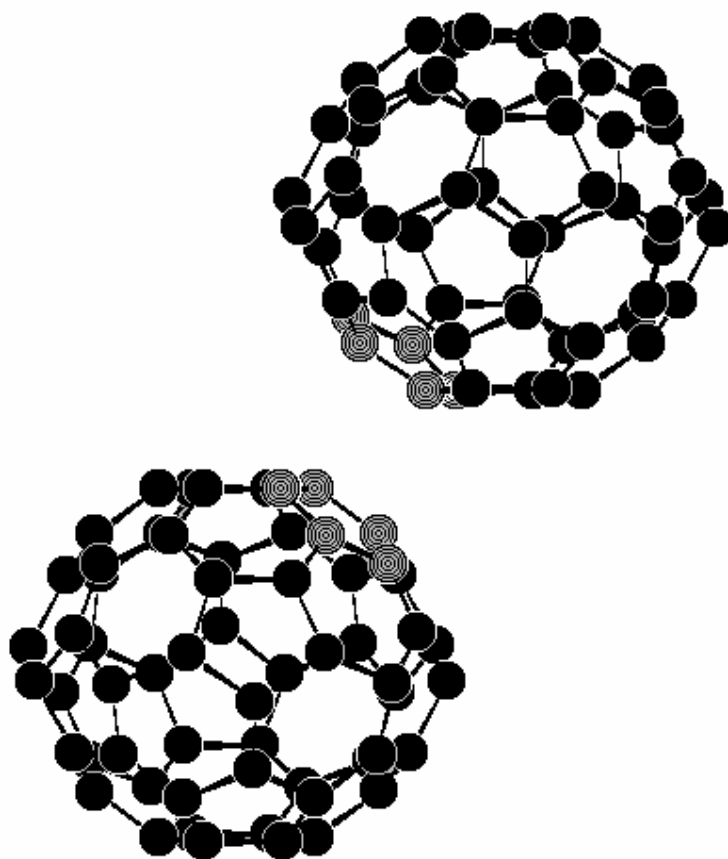


Рис.34а. Взаимная ориентация молекул фуллерена, принадлежащих соседним полимеризованным плоскостям в ромбоэдрической фазе высокого давления: упаковка «5-5»

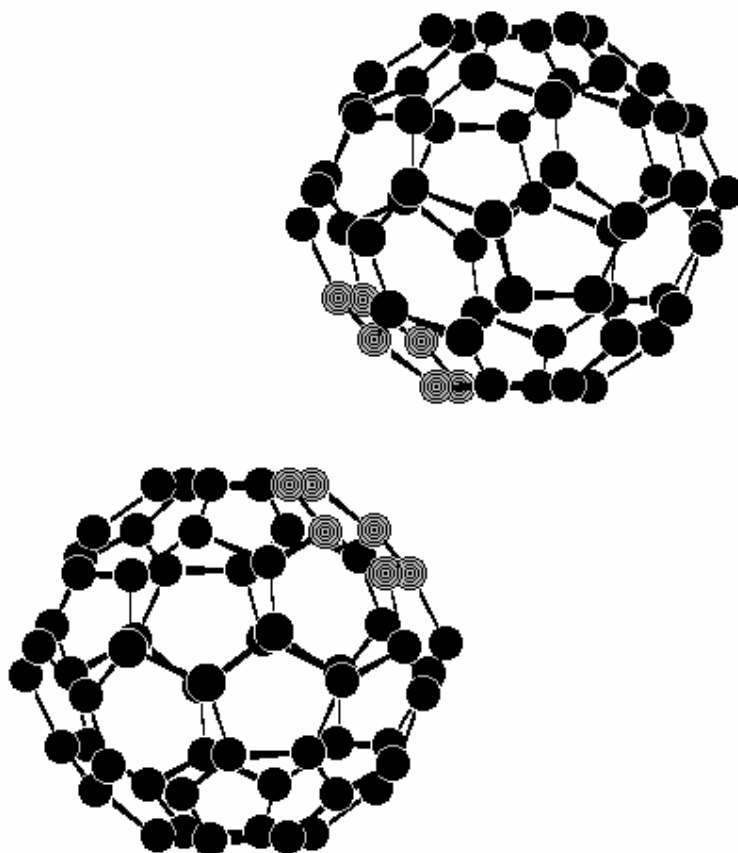


Рис.34b. Взаимная ориентация молекул фуллерена, принадлежащих соседним полимеризованным плоскостям в ромбоэдрической фазе высокого давления: упаковка «6-6»

При расшифровке рентгенограммы ФВД были проанализированы оба предельных случая, а также вариант смеси фаз. Наилучшее соответствие экспериментальной и модельной рентгенограмм было получено для чистой «6-6» упаковки. Эти дифрактограммы приведены на рисунке 35. Координаты атомов для данной модели ромбоэдрической фазы представлены в таблице 12.

Введение тетрагональной фазы при уточнении дифракционной картины в этом случае также улучшает соответствие модельной и экспериментальной рентгенограмм. При этом параметры ячейки тетрагональной фазы несколько меньше - $a=9.154 \text{ \AA}$, $c=14.756 \text{ \AA}$, что соответствует большей степени полимеризации (или меньшему количеству дефектов в полимерных слоях –

разорванных ковалентных связей между молекулами). Доля тетрагональной фазы в смеси соответствует примерно 3.5 %.

Таблица 12. Координаты атомов углерода для модели ромбоэдрической фазы высокого давления, параметры ячейки: $a=9.189 \text{ \AA}$, $c=24.63 \text{ \AA}$, пространственная группа $R\bar{3}m$.

Атом	X	Y	Z
C1	-0.095	0.361	0.012
C2	0.225	0.450	0.024
C3	-0.117	0.274	0.065
C4	0.19	0.380	0.075
C5	0.276	0.292	0.096
C6	-0.002	0.155	0.130

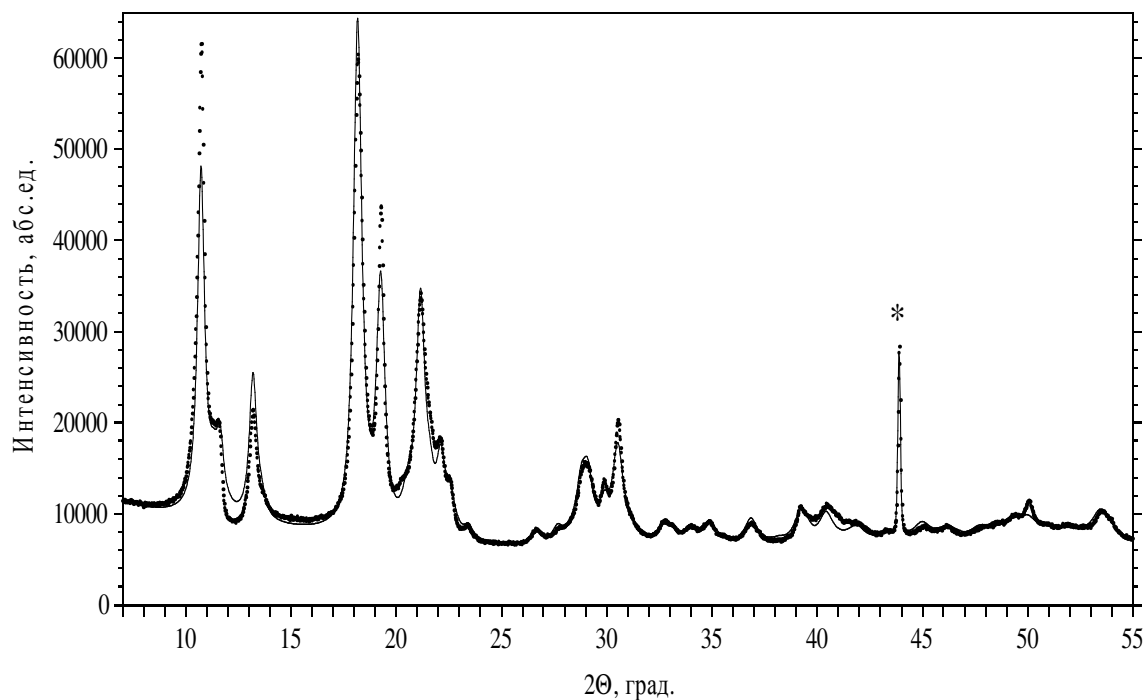


Рис.35. Экспериментальная (точки) и модельная (сплошная тонкая линия) рентгенограммы ромбоэдрической фазы высокого давления.

Недавно появилась работа по уточнению структуры ромбоэдрической фазы, выполненная на впервые полученном монокристалле этой полимерной

фазы [116]. Результаты работы также подтверждают правильность модели, предложенной в качестве энергетически более стабильной упаковки, в [94].

Анализ рентгенограмм, наиболее явно выявляющих текстуру в образце, т.е. снятых с сечений, параллельного и перпендикулярного плоскости таблетки (рис.33(а) и (b)), помогает понять механизм образования новой фазы в исходной матрице неполимеризованного фуллерена. Рентгенограмма порошка, включающая линии обоих спектров, как и в случае ромбической фазы высокого давления, является полной дифракционной картиной фазы.

Наиболее интенсивные линии рентгенограммы, полученной с поверхности таблетки – (110), (212), (220) – имеют заметно сниженную интенсивность на спектре (b). Дифрактограмма, полученная с сечения, перпендикулярного поверхности – (b) – меньше отличается от рентгенограммы размолотой таблетки (рис.33с). Однако линии (003), (006) на этом спектре имеют повышенную интенсивность и полностью отсутствуют на спектре (а).

Из всего вышеизложенного можно сделать следующие выводы. Как и в случае ромбической фазы, направлению максимального сжатия соответствуют кристаллографические направления, вдоль которых образуются ковалентные связи между молекулами. Это направления типа $[110]$ и $[100]$. Этот факт определяет ярко выраженное возрастание интенсивностей отражений от плоскостей, нормали к которым совпадают или близки к этим направлениям (для $[110]$ это (110) и (220), для $[100]$ – (212)). Практически нулевая интенсивность линий (003), (006) на этой рентгенограмме свидетельствует об отсутствии в образце зерен с ориентацией параметра c (с наибольшим межмолекулярным расстоянием) вдоль направления максимального сжатия.

Все изложенное является качественным анализом текстуры, образующейся при негидростатической обработке фуллерена высокими давлениями, однако наглядно свидетельствует о сложности результирующей экспериментальной картины и сильной зависимости результата обработки от однородности воздействия в таком мягком ван-дер-ваальсовом кристалле,

каким является фуллерен. Кроме того, по-видимому, неоднородность распределения воздействующего давления и наличие сдвиговых напряжений могут приводить к появлению дефектов упаковки и разной степени полимеризации по объему образца (и, как следствие, некоторому различию в параметрах ячейки фазы в различных частях образца и даже неоднородности).

4.3. Краткие выводы.

1. Проведено рентгенодифракционное исследование фазы высокого давления C_{60} , полученной при давлении $P=20$ кбар и температуре $T=620$ К. Определена ячейка – объемноцентрированная ромбическая с параметрами: $a=9.144\text{\AA}$, $b=9.872\text{\AA}$, $c=14.532\text{\AA}$; пространственная группа – $Immm$. Определен температурный интервал стабильности фазы.
2. Проведено рентгенодифракционное исследование фазы высокого давления C_{60} , полученной при давлении $P=55$ кбар и температуре $T=920$ К. Структура фазы принадлежит к ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $R\bar{3}m$, параметры ячейки: $a=9.189\text{\AA}$, $c=24.63\text{\AA}$. Получены координаты атомов, отличные от приводимых ранее в литературе [91] и соответствующие расчетам в [94].
3. Показано, что структура продукта термобарической обработки очень чувствительна к условиям обработки. На примере ромбоэдрической и ромбической фаз высокого давления проанализирована текстура, получающаяся в результате воздействия квазигидростатических условий обработки. Показано, что направлению максимального сжатия (нормали к поверхности образца – таблетки) соответствуют в полимеризованных фазах кристаллографические направления, вдоль которых ориентированы полимерные связи – $[100]$ для ромбической решетки и $[110]$ и $[100]$ для ромбоэдрической.

Глава 5. Полимеризация в пленках C_{60} под действием лазерного излучения.

В большинстве работ, посвященных изучению фототрансформации C_{60} , использовались методы Рамановской, ИК-спектроскопии, фотолюминесценции. В то же время подробные рентгенодифракционные исследования структурных изменений в пленках C_{60} в зависимости от температуры обработки и мощности используемого лазерного излучения на момент постановки задачи практически отсутствовали. Интерес представлял также вопрос о влиянии атмосферы на изменения структуры C_{60} в процессе лазерного облучения. В данном разделе представлены результаты экспериментов рентгеновского анализа по изучению структурных изменений в процессе фотополимеризации пленок C_{60} .

- при использовании различных мощностей лазерного излучения;
- при комнатной и повышенной температурах;
- на воздухе и в инертной (азотной) атмосфере, с целью уменьшения влияния кислорода. Азотная атмосфера была выбрана, поскольку N_2 ведет себя как инертный газ по отношению к C_{60} [21].

5.1. Влияние режимов обработки и кислородной атмосферы на структурные изменения в пленках.

На рис. 36 представлена рентгенограмма пленки C_{60} до облучения, которая описывается стандартной моделью ГЦК решетки с периодом $a=14.11 \text{ \AA}$. Однако в интервале $2\theta=10\div11.5^\circ$ наблюдается дополнительная слабая линия и уширение основания линии (111), которые нельзя объяснить в рамках кубической модели. Такие особенности часто наблюдаются на рентгенограммах C_{60} и обычно связываются с наличием некоторой доли гексагональной фазы фуллерена [52], положение линий (100) и (101) которой соответствует данному угловому интервалу.

Эксперименты по облучению проводились на четырех образцах пленок C_{60} . В дальнейшем это образцы 1-4. Дифрактограммы пленок C_{60} после обработки лазерным излучением представлены на рис 37-40.

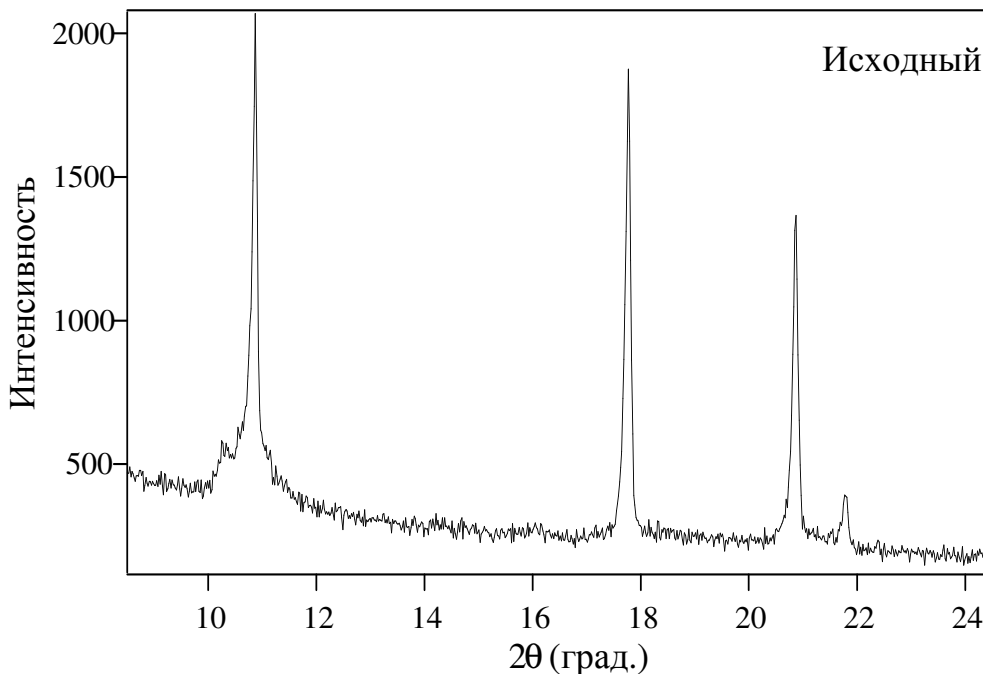


Рис.36. Дифрактограмма исходного образца C_{60} .

Образец 1 подвергался облучению последовательно 3 раза

- 1) 45 мин. при комнатной температуре, плотность мощности лазерного излучения $\Phi=64$ мВт/мм², облучение на воздухе.
- 2) 2.5 часа с плотностью мощности излучения $\Phi=6.6$ мВт/мм², затем 4 часа с плотностью мощности излучения $\Phi=10.2$ мВт/мм², температура комнатная, облучение на воздухе.
- 3) охлаждение от 100°C до комнатной температуры, облучение на воздухе; плотность мощности $\Phi=7$ мВт/мм², суммарное время обработки – 8 часов.

В результате первой обработки образца 1 дифракционная картина почти не меняется: наблюдается очень небольшой сдвиг линий, примерно соответствующий изменению параметра решетки на 0.02 Å. Такие незначительные изменения свидетельствуют о том, что лазерное облучение на

воздухе не приводит к заметной полимеризации пленки C_{60} , что коррелирует с известным влиянием кислорода на полимеризацию [76].

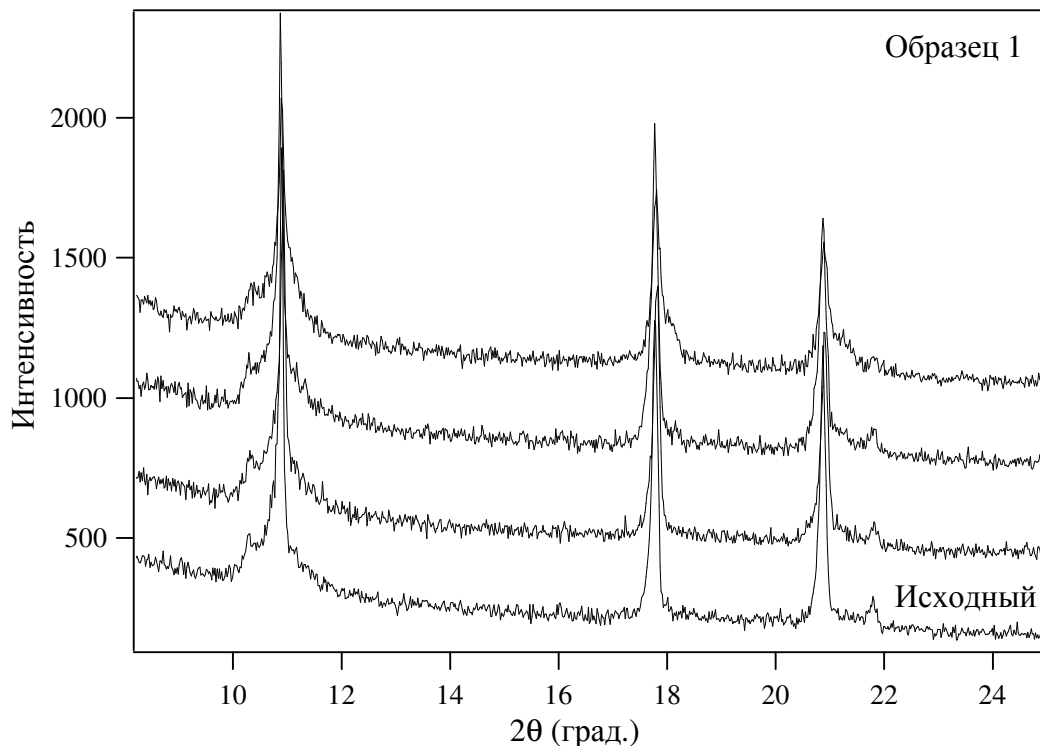


Рис.37 Изменение дифракционной картины образца 1 в процессе облучения.

В процессе двух последующих обработок изменения дифракционной картины также очень незначительны: у всех дифракционных линий исходной фазы появляется и несколько подрастает «плечо» со стороны больших углов, что свидетельствует о появлении небольшой доли второй фазы с меньшим параметром. Параметр решетки основной фазы практически не меняется, параметр решетки новой, из-за малой интенсивности линий, можно оценить только приблизительно, $a_2=13.8 \text{ \AA}$. Надо отметить, что наибольшие изменения произошли в процессе третьей обработки, т.е. облучении при повышенной температуре.

Образцы 2-4 были подвергнуты облучению в атмосфере азота, с использованием описанной выше методики охлаждения под облучением. Соответствующие режимы обработок приведены в таблице 13. Пленки 2 и 3 были выдержаны на воздухе несколько часов до облучения. Образец 4 был

облучен непосредственно после осаждения пленки, выдержка на воздухе не превышала 1 мин.

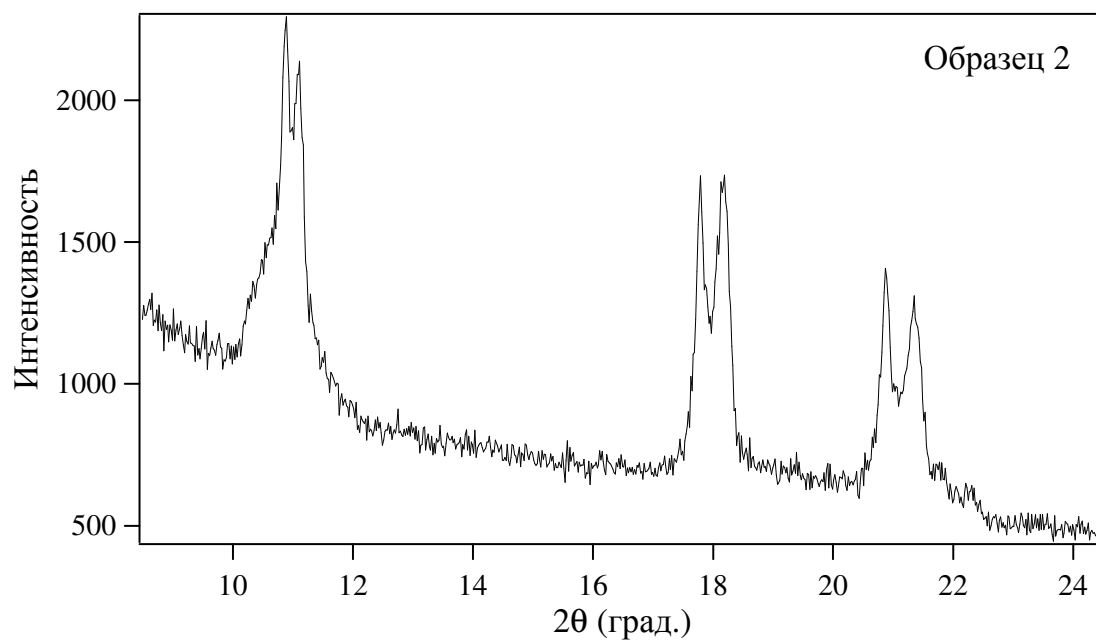


Рис.38. Дифрактограмма образца 2 после облучения.

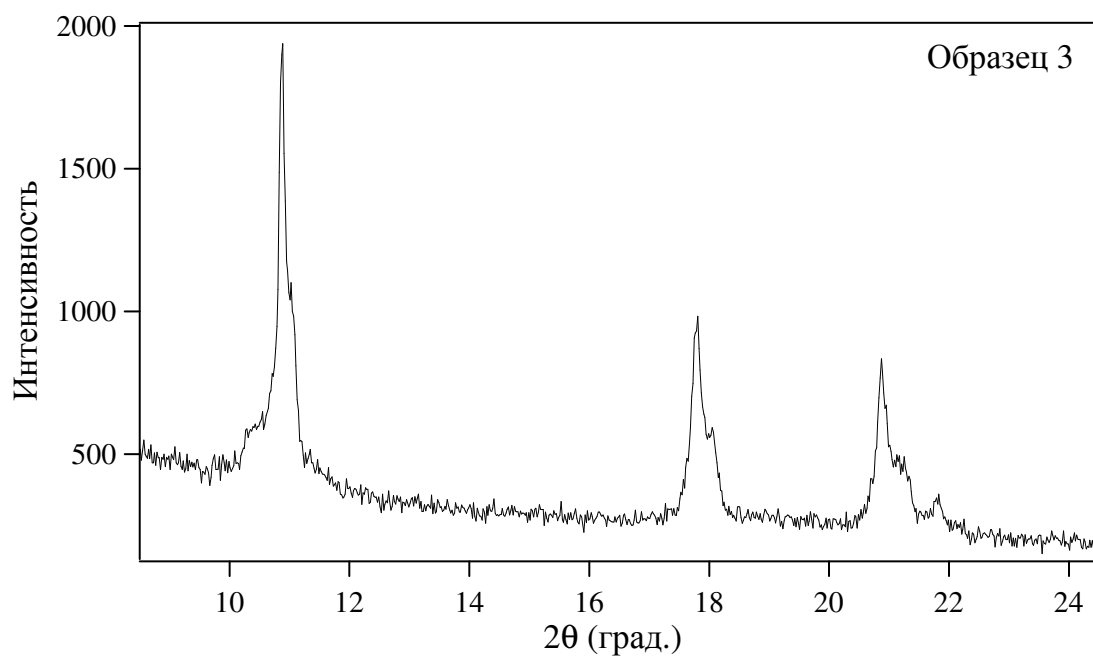


Рис.39. Дифрактограмма образца 3 после облучения.

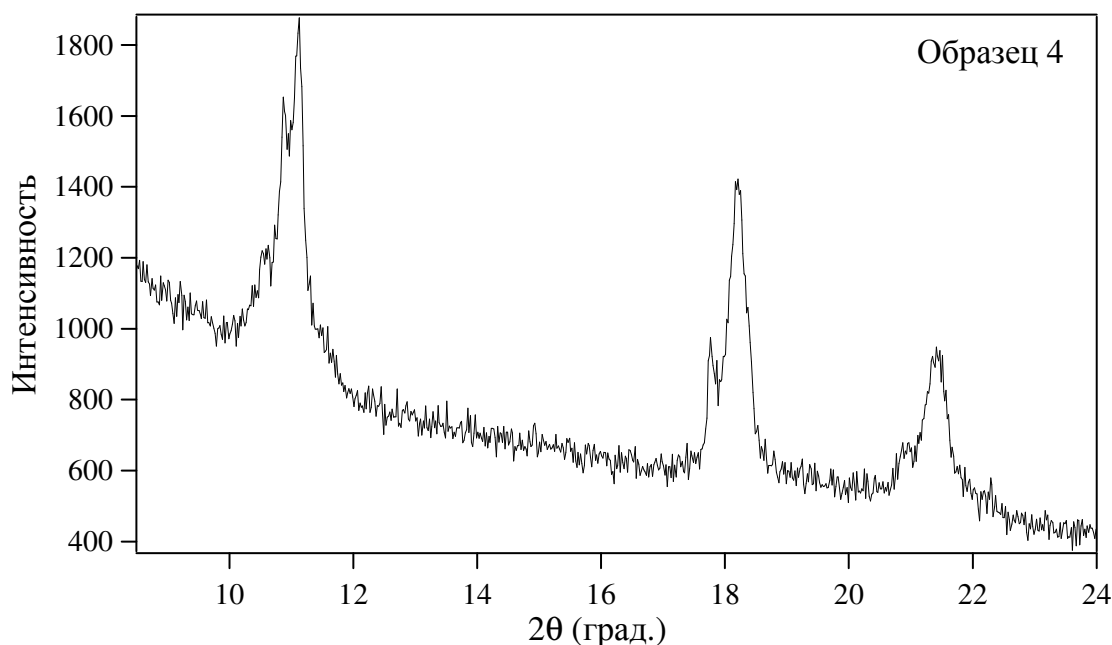


Рис.40. Дифрактограмма образца 4 после облучения.

Все три рентгенограммы с хорошей точностью были проиндцированы в предположении о сосуществовании двух фаз с ГЦК решетками. Параметр ячейки одной из фаз мало отличается от значения для исходного C_{60} , а параметр ячейки другой фазы меньше исходного на $0.23-0.35 \text{ \AA}$ (в дальнейшем изложении это «исходная» и «фотополимеризованная» (ФП) фазы). Обобщенные данные по образцам 2-4 представлены в таблице 13.

Таблица 13. Параметры кубических решеток «исходной» и «полимеризованной» фаз в образцах 2-4.

	Параметр «исходной» фазы $a_1, \text{ \AA}$	Параметр ФП фазы $a_2, \text{ \AA}$.
Образец 2 ($\Phi = 10.2 \text{ мВт/мм}^2$, 8 часов)	14.08 ($V=698 \text{ \AA}^3/\text{мол}$)	13.79 ($V=655 \text{ \AA}^3/\text{мол}$)
Образец 3 ($\Phi=8.6 \text{ мВт/мм}^2$, 6.5 часов)	14.08 ($V=698 \text{ \AA}^3/\text{мол}$)	13.88 ($V=669 \text{ \AA}^3/\text{мол}$)
Образец 4 ($\Phi=6.4 \text{ мВт/мм}^2$, 8 часов, минимальное содержание кислорода)	14.07 ($V=697 \text{ \AA}^3/\text{мол}$)	13.76 ($V=651 \text{ \AA}^3/\text{мол}$)

Как видно из таблицы, параметр ячейки ФП фазы a_2 уменьшается, а ее количество возрастает с увеличением мощности и продолжительности обработки. Кроме того, в образце с минимальным содержанием кислорода доля ФП фазы и изменение параметра ее ячейки больше, чем в предыдущих случаях, даже при использовании меньшей мощности облучения.

Тот факт, что в случае образца 4 доля «исходной» фазы, т.е. той, в которой облучение не приводит к значительному изменению объема, была заметно меньшей по сравнению с образцами 2 и 3, выдержанными на воздухе до облучения, наводит на мысль, что эта фаза соответствует слою пленки, содержащему внедренный кислород. При этом следует отметить, что кислород не полностью тормозит процесс полимеризации. Об этом свидетельствует некоторое уменьшение параметра решетки «исходной» фазы при облучении. Однако, величина a_1 выходит на некоторое насыщение и дальше практически не меняется. В связи с этим возникает вопрос, в каком виде кислород присутствует в решетке. Известно, что без облучения молекулы кислорода располагаются в октапорах ГЦК решетки фуллерена. В этом случае они должны препятствовать образованию большого количества полимерных связей между молекулами C_{60} , так как оно сопровождается заметным уменьшением объема поры. При этом сами молекулы кислорода в образовании ковалентных связей между C_{60} не участвуют. С другой стороны, известно, что под воздействием видимого или ультрафиолетового излучения молекула фуллерена может связываться ковалентно с атомом кислорода с образованием $C_{60}O$. Можно предположить, что этот процесс имеет место и в кристалле C_{60} . В этом случае, вероятно, образуется слой материала, который можно рассматривать как твердый раствор кластеров $C_{60}O$ в основной матрице фуллерена C_{60} . Кластеры препятствуют образованию ковалентных связей между молекулами C_{60} , в результате чего период решетки не уменьшается ниже некоторого значения. Процесс возникновения такого слоя складывается из двух одновременных процессов: диффузии кислорода в пленку под действием излучения и образования кластеров $C_{60}O$, поэтому он должен

зависеть от таких факторов, как мощность и длина волны излучения (с этим связана глубина проникновения света и вероятность ионизации молекул C_{60} и кислорода), а также температура (влияющая на скорость диффузии и устойчивость кластера $C_{60}O$).

Таким образом, наиболее существенным параметром для процесса фотополимеризации является содержание кислорода в пленке фуллерена. Увеличение плотности мощности воздействующего излучения также увеличивает степень фотополимеризации. Кроме того, при прочих равных условиях, доля ФП фазы оказывается выше в случае облучения при повышенных температурах по сравнению с обработкой при комнатной температуре. Это может объясняться частичным удалением молекулярного кислорода из пленки в процессе нагрева.

По-видимому, большей степени полимеризации и однородности ФП фазы можно достичь при отсутствии напряжений (связанных с изменением объема в процессе ФП) и градиента распределения света в материале. Поэтому для получения ФП фазы фуллерена целесообразно использовать облучение одновременно с осаждением пленки (при температурах ниже 420 K).

Представленные данные хорошо согласуются с результатами работы T.Pussztai et al. [117], посвященной рентгенодифракционным исследованиям фототрансформации порошка C_{60} под действием ксеноновой дуговой лампы с плотностью мощности излучения $0.2 \div 0.4$ Вт/см². В работе делалась попытка получения и анализа макроскопических количеств фотополимеризованной порошковой фазы фуллерена. Все образцы после облучения были двухфазными, дифракционные картины индиферентны в предположении ГЦК решеток. Две фазы, «исходная» и «фототрансформированная» имели параметры ячеек примерно 13.9 Å и 14.15 Å соответственно, несколько различающиеся в зависимости от продолжительности воздействия излучения. Авторы работы делают вывод о том, что при уменьшении параметра решетки на 0.25 Å, среднее количество полимерных связей в фотополимеризованной фазе около двух на молекулу.

5.2. О механизме фотополимеризации.

В ФП фазе с параметром ячейки $13.76 \text{ \AA}$ средний объем, приходящийся на одну молекулу, составляет $651 \text{ \AA}^3$, что сравнимо с объемом $650\text{--}660 \text{ \AA}^3/\text{мол}$ в ромбической полимерной фазе фуллерена, получающейся при термобарической обработке [101]. В такой ромбической фазе молекулы C_{60} связаны в цепочки, и количество ковалентно связанных с молекулой соседей равно двум. Можно предположить, что в нашем случае в ФП фазе это количество также около двух на молекулу (что соответствует оценке авторов [117]). При этом полимерные связи между молекулами распределены хаотически по всем возможным направлениям в решетке, в результате чего она остается кубической, а параметр ячейки является функцией доли ковалентно связанных молекул, как описывает предложенная в [103] модель. Хаотичность распределения полимерных связей при фотополимеризации (в отличие от одномерной и двумерной полимеризации в условиях термобарической обработки) связана с отсутствием выделенного направления наибольшего сжатия, т.е. с равной вероятностью образования связей в любом направлении. Кроме того, отсутствует внешний фактор – давление, контролирующий достижение некоторого присущего данной полимерной структуре молекулярного объема или, что равнозначно, устойчивого количества полимерных связей на молекулу. Ходом фотополимеризации, по-видимому, управляют вероятностные, флуктуационные процессы (сближения и случайного образования ковалентной связи между двумя «разорванными» (реактивными) двойными связями), и уменьшение объема является следствием, а не причиной, как в случае полимеризации под давлением.

5.3. Краткие выводы.

1. Проведено экспериментальное исследование структурных превращений в пленках C_{60} под действием лазерного излучения.

2. Показано, что процесс фотополимеризации не приводит к изменению кубической структуры фуллерена, уменьшение параметра ячейки зависит от мощности и продолжительности воздействия излучения.
3. Показано, что в присутствии кислорода даже относительно высокие мощности лазерного излучения ($\Phi=63.7 \text{ mW/mm}^2$) не вызывают существенной полимеризации фуллерена.
4. Обнаружено, что эффективность фотополимеризации на воздухе увеличивается при повышенных температурах (до 100°C).

В заключение хочется выразить благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук Шехтману В.Ш. за руководство при выполнении диссертационной работы. Автор признателен также всему коллективу лаборатории структурного анализа за полезные советы и техническое содействие в ходе работы. Завершение работы стало возможным благодаря помощи в проведении экспериментов и плодотворному обсуждению полученных результатов с Г.Е.Абросимовой, Р.А.Диланяном, С.С.Хасановым, Е.В.Шулаковым, И.К.Бдикиным.

Все образцы фуллерена были получены в лаборатории металлургической химии с.н.с. Сидоровым Н.С. Эксперименты по высокому давлению проводились с.н.с. Башкиным И.О. в лаборатории физики высоких давлений. Осаждение и лазерное облучение пленок C_{60} проводились н.с. Рыбченко С.И. Всем этим специалистам автор также выражает свою благодарность за помощь.

Выводы

1. Получено описание в единых терминах структуры молекулы C_{60} и возможных фуллереновых молекул с икосаэдрической симметрией большего диаметра, включающее координаты вершин, индексы граней и направлений ребер. На основе анализа согласования икосаэдрической симметрии молекулы с кубической решеткой рассмотрены возможные ориентационные состояния молекулы C_{60} в кубической ячейке и формирование пространственных групп фуллерена.
2. Проанализированы ориентационно-симметричные соотношения P - и H -модификаций ориентационно-упорядоченной фазы со структурами полимерных T и R фаз. Показано, что существует определенная структурно-топологическая близость P -ориентированного состояния к T – полимеру и H -к R – фазе.
3. На основе анализа молекулярного формфактора C_{60} рассмотрены дифракционные особенности фуллерена, связанные с размерами и симметрией молекулы фуллерена. Показано, что в силу специфического соотношения диаметра молекулы C_{60} и периода кубической решетки на рентгенограммах ориентационно-неупорядоченной фазы фуллерена должны отсутствовать рефлексы с индексами, удовлетворяющими условию $h^2 + k^2 + l^2 = 4n^2$ и наблюдаться значительное ослабление линий, находящихся в области, близкой к нулевым значениям интенсивности молекулярного формфактора. Показано, что распределение молекулярного формфактора в области больших брэгговских углов является чувствительным по отношению к изменению ориентационных характеристик молекул, а в области малых углов, напротив, устойчиво к изменению состояния ориентационный порядок – беспорядок.
4. Определены структуры фаз высокого давления, полученных при условиях $P=20$ кбар, $T=620$ К (объемноцентрированная ромбическая ячейка, $Immm$, параметры ячейки: $a=9.144\text{\AA}$, $b=9.872\text{\AA}$, $c=14.532\text{\AA}$) и $P=55$ кбар, $T=920$ К (ромбоэдрическая ячейка, $R\bar{3}m$, параметры ячейки: $a=9.189\text{\AA}$, $c=24.63\text{\AA}$).

Показано, что приложение квазигидростатического давления приводит к образованию текстуры в образцах полимеризованных фаз; направлению максимального сжатия соответствуют в полимеризованных фазах кристаллографические направления, вдоль которых ориентированы полимерные связи – $[100]$ для ромбической решетки и $[110]$ и $[100]$ для ромбоэдрической.

5. Исследованы структурные превращения в пленках C_{60} под действием лазерного излучения. Показано, что процесс фотополимеризации не приводит к изменению кубической симметрии фуллерена, уменьшение параметра ячейки зависит от мощности и продолжительности воздействия излучения. Показано, что в присутствии кислорода даже относительно высокие мощности лазерного излучения ($\Phi=63.7 \text{ mW/mm}^2$) не вызывают существенных структурных изменений фуллерена.

Литература

1. E.Osawa. Kogaku (Kyoto), Jap. v.25, p. 854 (1970).
2. Z.Ioshida, E.Osawa. Aromaticity (Kyoto), Jap. (1971).
3. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперин. ДАН СССР, т.209, с.610 (1973).
4. И.В.Станкевич, М.В.Никеров, Д.А.Бочвар. Успехи химии, т.53, с.640 (1984).
5. R.A.Davidson. Theor.Chim.Acta, v.58, p.193 (1984).
6. A.D.J.Haymet. J.Am.Chem.Soc., v.108, p.319 (1986).
7. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl et al. Nature, v.318, p.162 (1985).
8. W.Kratschmer, Lowell D.Lamb, K.Fostiropoulos, Donald R.Huffman. Nature, v.347, p.354 (1990).
9. H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Kraetschmer, Y. Rubin, et al. J.Phys.Chem, v.94, p. 8630 (1990).
10. S.Saito and A.Oshyama. Phys.Rev.Lett., v.66, p.2637 (1991).
11. Y. Achiba et al. Chem.Lett., v.20, p. 1233 (1991).
12. L.S.Wang et al. Suppl. to J. Phys. D, v.26, p.264 (1993).
13. K. Kikuchi et al. Chem.Lett. v.20, p. 1607 (1991).
14. R.Kuzuo, M.Terauchi, M.Tanaka, Y.Saito, H.Shinohara. Phys.Rev.B, v.49, p.5054 (1994).
15. J.F.Armbruster, M.Roth, H.A.Romberg, M.Sing, M.Schmidt et al, Phys.Rev.B, v.50, p.4933 (1994).
16. S.J.Duclos, K.Brister, R.C.Haddon, A.R.Kortan, F.A.Thiel. Nature, v.351, p.380 (1991).
17. M.Nunez-Regueiro, P.Monceau, A.Rassat, P.Bernier, A.Zahab. Nature, v.354, p.289 (1991).
18. P.A.Heiney, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Romanow. Phys.Rev.Lett., v.66, № 22, p.2911 (1991).
19. B.Bhushan, J.Ruan, B.K.Gupta. J.Phys.D, v.26, p.1319 (1993).

20. E.Kolodney, B.Tsipinyuk and A.Budrevich. *J.Chem.Phys.*, v.100 (11), p.8542 (1994).
21. H.S.Chen, A.R.Kortan, R.C.Haddon, D.A.Fleming. *J.Phys.Chem.*, v.96, 1016 (1992).
22. H.S.Chen, A.R.Kortan, R.C.Haddon, M.L.Kaplan, C.H.Chen, A.M.Mujisce, H.Chou, and D.A.Fleming. *Appl.Phys.Lett.*, v.59, p.2956 (1991).
23. G.H.Kroll, P.J.Benning, Y.Chen, T.R.Ohno, J.H.Weaver, L.P.F.Chibante and R.E.Smalley. *Chem.Phys.Lett.*, v.181, p.112 (1991).
24. F.Wudl. *Acc.Chem.Res.* v.25, p.157 (1992).
25. А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов. *УФН*, т.165, №9 (1995).
26. R.E.Haufler et al, *J.Phys.Chem.* v.94, p.167 (1990).
27. C.Ruchardt et al, *Angew.Chem. Int.Ed.Engl.*, v.32, p.584 (1993).
28. M.I.Attalla, A.M.Vassallo, B.N.Tattam, J.V.Hanna. *J.Phys.Chem.*, v.97, p.6329 (1993).
29. C.Jin, R.Hettich, R.Compton, D.Joyce, J.Blencoe, T.Burch. *J.Phys.Chem.*, v.98, p.4215 (1994).
30. Yu.M.Shul'ga, A.S.Lobach, Yu.G.Morozov, V.N.Spektor, and A.A.Ovchinnikov. *Zh.Fiz.Khim.*, v.72, p.103 (1998).
31. V.E.Antonov, I.O.Bashkin, S.S.Khasanov, A.P.Moravsky, Yu.G.Morozov, Yu.M.Shulga, Yu.A.Ossipyan, E.G.Ponyatovsky. *Journal of Alloys and Compounds* 330-332, p.365 (2002).
32. P.J.Fagan, J.C.Calabrese, B.Malone. *Acc.Chem.Res.*, v.25, p.134 (1994).
33. J.M.Hawkins et al. *J.Org.Chem.*, v.55, p.6520 (1990).
34. P.-M.Allemand, K.C.Khemani, A.Koch et al. *Science*, v.253, p.301 (1991).
35. B.Narymbetov, A.Omerzu, V.V.Kabanov, M.Tokumoto, H.Kobayashi, D.Mihailovic. *Nature*, v.407, p.883 (2000).
36. R.C.Haddon, A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, D.W.Murphy, S.J.Duclos, K.B.Lyons, B.Miller, J.M.Rosamilia, R.M.Fleming, A.R.Kortan, S.H.Glarum, A.V.Makhija et al. *Nature*, v.350, p.320 (1991).

37. A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.C.Haddon, D.W.Murphy, S.H.Glarum, T.T.M.Palstra, A.P.Ramirez, A.R.Kortan. *Nature*, v.350, p.600 (1991).
38. K.Holczer, O.Klein, S.-M.Huang et al. *Science*, v.252, p.1154 (1991).
39. M.J.Rosseinsky, A.P.Ramirez, S.H.Glarum, D.W.Murphy, R.C.Haddon et al, *Phys.Rev.Lett.*, v.66, p.2830 (1991).
40. H.H.Wang, A.M.Kini, B.M.Savall, K.D.Carlson, J.M.Williams, K.R.Lykke, P.Wurz, D.H.Parker, M.J.Pellin, et al. *Inorg.Chem.*, v.30, p.2838 (1991).
41. K.Tanigaki, T.W.Ebbesen, S.Saito, J.Mizuki, J.S.Tsai, Y.Kubo, S.Kuroshima. *Nature*, v.352, p.222 (1991).
42. K.Tanigaki, I.Hirosawa, T.W.Ebbesen, J.Mizuki, Y.Shimakawa, Y.Kubo, J.S.Tsai, S.Koroshima. *Nature*, v.356, p.419 (1992).
43. K.Kikuchi, Y.Nakao, S.Suzuki, Y.Achiba, T.Suzuki, Y.Maruyama. *J.Am.Chem.Soc.*, v.116, p.9367 (1994).
44. В.С.Веселовский. Графит М.: Наука, 1960.
45. William I.F.David, Richard M.Ibberson, Judy C.Matthewman, Kosmas Prassides, T.John S.Dennis, Jonathan P.Hare, Harold W.Kroto, Roger Taylor, David R.M.Walton. *Nature*, v.353, p.147 (1991).
46. K.Hedberg, L.Hedberg, D.S.Bethune et al. *Science*, v.254, p.410 (1991).
47. J.M.Hawkins, A.Meyer, T.A.Lewis, S.Loren, F.J.Hollander. *Science*, v.252, p.312 (1991).
48. W.Kratschmer, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman, in *Dusty Objects in the Universe*. Eds. E.Bussolettu, A.A.Cittone, Dordrecht: Kluwer, 1990, p.89.
49. J.E.Fischer, P.A.Heiney. *J.Phys.Chem.Solids*, v.54, p.1725 (1993).
50. D.L.Dorset. *J.Phys.Chem.*, v.99, № 45, p.16748 (1995).
51. S.Pekker et al. *Synthetic Metals*, v.55-57, p.3014 (1993).
52. И.В.Архангельский, Е.В.Скокан, Ю.А.Великодный, В.В.Чернышев, Л.Н.Сидоров. *ДАН*, т.363, №4, с.494 (1998).
53. P.A.Heiney. *J.Phys.Chem.Solids*, v.53, p.1333 (1992).
54. D.A.Neumann, J.R.D.Copley, R.L.Cappelletti, W.A.Kamitakahara, R.M.Lindstrom et al, *Phys.Rev.Lett.*, v.67, p.3808 (1992).

55. R.Tycko, G.Dabbagh, R.M.Fleming, R.C.Haddon, A.V.Makhija and S. M. Zahurak. Phys.Rev.Lett., v.67, p.1886 (1991).
56. R.D.Johnson, C.S.Yannoni, H.C.Dorn, J.R.Salem, D.S.Bethune. Science, v.255, p.1235 (1992).
57. L.Pintschovius, S.L.Chaplot, G.Roth, G.Heger. Phys.Rev.Lett., v.75, №15, p.2843 (1995).
58. P.A.Heiney, G.B.M.Vaughan, J.E.Fischer, N.Coustel, D.E.Cox et al Phys.Rev.B, v.45, p.4544 (1992).
59. W.I.F.David, R.M.Ibberson, T.J.S.Dennis, J.P.Hare et al, Europhys.Lett., v.18, p.219 (1992).
60. F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wühl et al, Phys.Rev.Lett., v.69, p.3774 (1992).
61. B.Sundqvist. Advances in Physics, v.48, №1, p.1 (1999) .
62. G.A.Samara, J.E.Schirber, B.Morosin, L.V.Hansen, D.Loy, A.P.Sylwester. Phys.Rev.Lett., v.67, №22, p.3136 (1991).
63. G. Kriza, J.-C.Ameline, D.Jérôme, A.Dworkin, H.Szwarc, C.Fabre, D.Schütz, A.Rassat, P.Bernier and A.Zahab. J.Phys. I Paris, v.1, p.1361 (1991).
64. D.Lamoen and K.H.Michel. Phys.Rev.B, v.48, p.807 (1993).
65. S.K.Ramasesha and A.K.Singh. Solid St.Comm., v.91, p.25 (1994).
66. W.I.F.David and R.M.Ibberson. J.Phys.:Condens.Matter, v.5, p.7923 (1993).
67. B.Sundqvist, O.Andersson, A.Lundin, A.Soldatov. Solid St.Comm., v.93, p.109 (1995).
68. E.Burgos, E.Halac, and H.Bonadeo. Phys.Rev.B, v.49, p.15544 (1994).
69. O.Andersson, A.Soldatov, B.Sundqvist. Phys.Lett.A, v.206, p.260 (1995).
70. A.M.Rao, Ping Zhou, Kai-An Wang, G.T.Hager, J.M.Holden, Ying Wang, W.-T.Lee, Xiang-Xin Bi, P.C.Eklund, D.S.Cornett, M.A.Duncan, I.J.Amster. Science, v.259, p. 955 (1993).

71. P.Zhou, Z.-H.Dong, A.M.Rao, P.C.Eklund. Chem.Phys.Lett., v.211, № 4,5, p.337 (1993).
72. J.L.Sauvajol, F.Brocard, Z.Hricha, A.Zahab. Phys.Rev.B, v.52, № 20, p.14839 (1995).
73. B.Burger, J.Winter, H.Kuzmany. Zeitschrift fur Physik B, v.101, p.227 (1996).
74. Y.Iwasa, K.Tanoue, T.Mitani, T.Yagi. Phys.Rev.B, v.58, p.16374 (1998).
75. P.Bernier, I.Luk'yanchuk, Z.Belahmer, M.Ribet, L.Firlej. Phys.Rev.B, v.53, №11, p.7535 (1996).
76. Ping Zhou, A.M.Rao, Kai-An Wang, J.D.Robertson, C.Eloi et al, Appl.Phys.Lett., v.60, №.23, p.2871 (1992).
77. K.Matsuishi, K.Tada, S.Onari, T.Arai, R.L.Meng, C.W.Chu. Philosophical Magazine B, v.70, № 3, p.795 (1994).
78. Ying Wang, J.M.Holden, Zheng-Hong Dong, Xiang-Xin Bi, P.C.Eklund. Chem.Phys.Lett., v.211, № 4-5, p.341 (1993).
79. P.C.Eklund, P.Zhou, Kai-An Wang, G.Dresselhaus and M.S.Dresselhaus. J.Phys.Chem.Solids, v.53, p.1391 (1992).
80. R.S.Ruoff and A.L.Ruoff. Nature, v.350, p.663 (1991).
81. Y.Iwasa, T.Arima, R.M.Fleming, T.Siegrist, O.Zhou, R.C.Haddon, L.J.Rothberg, K.B.Lyons, H.L.Carter Jr., A.F.Hebard, R.Tycko, G.Dabbagh, J.J.Krajewski, G.A.Thomas, T.Yagi. Science, v.264, p.1570 (1994).
82. P.-A.Persson, U.Edlund, P.Jacobsson, D.Johnels, A.Soldatov and B.Sundqvist. Chem.Phys.Lett., v.258, p.540 (1996).
83. A.M.Rao, P.C.Eklund, U.D.Venkateswaran, J.Tucker, M.A.Duncan, G.M.Bendele, P.W.Stephens, J.-L.Hodeau, L.Marques, M.Nunez-Regueiro, I.O.Bashkin, E.G.Ponyatovsky, A.P.Moravsky. Appl.Phys.A, v.64, p.231 (1997).
84. A.M.Rao, P.C.Eklund, J-L.Hodeau, L.Marques, M.Nunez-Regueiro. Phys.Rev.B, v.55, p.4766 (1997).
85. V.D.Blank, S.G.Buga, G.A.Dubitsky, N.R.Serebryanaya, M.Yu.Popov, B.Sundqvist. Carbon, v.36, № 4, p.319 (1998).

86. V.Agafonov, V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina, A.Kahn-Harari, P.Dubois, R.Ceolin, H.Szwarc. Chem.Phys.Lett., v.267, p.193 (1997).
87. В.А.Давыдов, Л.С.Кашеварова, А.В.Рахманина, А.В.Дзябченко, В.Н.Агафонов, П.Дюбуа, Р.Сеоля, А.Шварк. Письма в ЖЭТФ, т.66, вып.2, с.110 (1997).
88. R.Moret, P.Launois, P.-A.Persson, B.Sundqvist. Europhys.Lett., v.40, p.55 (1997).
89. В.А.Давыдов, Л.С.Кашеварова, А.В.Рахманина, В.М.Сенявин, В.Агафонов, Р.Сеоля, А.Шварк. Письма в ЖЭТФ, т.68, вып.12, с.881 (1998).
90. В.А.Давыдов, Л.С.Кашеварова, А.В.Рахманина, В.М.Сенявин, О.П.Пронина, Н.Н.Олейников, В.Н.Агафонов, А.Шварк. Письма в ЖЭТФ, т.72, вып.11, с.807 (2000).
91. M.Nunez-Regueiro, L.Marques, J.-L.Hodeau, O.Bethoux, M.Perroux. Phys.Rev.Lett., v.74, №2, p.278 (1995).
92. L.Marques, J.-L.Hodeau, M.Nunez-Regueiro. Mol.Mat., v.8, p.49 (1996).
93. L.Marques, J.-L.Hodeau, M.Nunez-Regueiro, M.Perroux. Phys.Rev.B, v.54, №18, R12633 (1996).
94. А.В.Дзябченко, В.Н.Агафонов, В.А.Давыдов. Кристаллография, т.44, №1, с.17 (1999).
95. V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina, V.Agafonov, H.Allouchi, R.Ceolin, A.V.Dzyabchenko, V.M.Senyavin, H.Szwarc. Phys.Rev.B, v.58 (22), p.14786 (1998).
96. А.В.Дзябченко, В.Н.Агафонов, В.А.Давыдов. Кристаллография, т.44, №1, с.23 (1999).
97. T.L.Makarova, B.Sundqvist, R.Hohne, P.Esquinazi, Y.Kopelevich, P.Scharff, V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina. Nature, v.413, p.716 (2001).
98. V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, O.G.Revin, V.Agafonov, P.Dubois, R.Ceolin, H.Szwarc. Mol.Mat., v.7, p.285 (1996).
99. V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina, V.Agafonov, R.Ceolin, H.Szwarc. Carbon, v.35, №6, p.735 (1997).

100. V.M.Senyavin, V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina, V.Agafonov, H.Allouchi, R.Ceolin, G.Sagon, H.Szwarc. Chem.Phys.Lett., v.313, p.421 (1999).
101. V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina, V.M.Senyavin et al, Phys.Rev.B, v.61, №18, p.11936 (2000).
102. E.N.Yakovlev and O.A.Voronov. High Temperatures-High Pressures, v.26, p.639 (1994).
103. В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, С.В.Попова. Письма в ЖЭТФ, т.64, вып.11, с.755 (1996).
104. В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, С.Г.Ляпин, С.В.Попова, Р.Н.Волошин, Ю.А.Клюев, А.М.Налетов, Н.А.Мельник. УФН, т.167, №9, с.1019 (1997).
105. V.D.Blank, V.M.Levin, V.M.Prokhorov, S.G.Buga, G.A.Dubitskii, and N.R.Serebryanaya. JETP, v.87, p.741 (1998).
106. Serebryanaya N.R. and Chernozatonskii L.A. Solid St.Comm., v.114, p.537 (2000).
107. P.W.Stephensen, G.Bortel, G.Faigel, M.Tegze, A.Janossy, S.Pekker, G.Oszlanyi, L.Forro. Nature, v.370, p.636 (1994).
108. Q.Zhu, D.E.Cox, J.E.Fischer. Phys.Rev.B, v.51, № 6, p.3966 (1995).
109. International Tables for Crystallography. V.A.Dordrecht-Boston-London: Kluwer Acad. Publ., 1989, p.878.
110. Е.С.Федоров. Начала учения о фигурах. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с.500.
111. Р.А.Диланян, О.Г.Рыбченко, В.Ш.Шехтман. Кристаллография, т.39, №1, с.5 (1994).
112. Е.В.Шулаков, Р.А.Диланян, О.Г.Рыбченко, В.Ш.Шехтман. Кристаллография, т.41, № 1, с.39 (1996).
113. I.O.Bashkin, V.I.Rashchupkin, A.F.Gurov, A.P.Moravsky, O.G.Rybchenko, N.P.Kobelev, Ya.M.Soifer, E.G.Ponyatovsky. J.Phys.:Condens.Matter. v.6, p.7491 (1994).

114. Г.Е.Абросимова, И.О.Башкин, Р.А.Диланян, А.П.Моравский, Е.Г.Понятовский, О.Г.Рыбченко, В.Ш.Шехтман. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 7, с.79 (1996).
115. A.V.Talyzin, L.S.Dubrovinsky, T.Le Bihan, U.Jansson. Phys.Rev.B, v.65, p.245413 (2002).
116. X.Chen, Sh.Yamanaka, K.Sako, Y.Inoue, M.Yasukawa. Chem.Phys.Lett., v.356, p.291 (2002).
117. T.Pusztai, G.Oszlanyi, G.Faigel, K.Kamaras, L.Granasy, S.Pekker. Solid State Communications, v.111, p.595 (1999).