

УДК 546.26 : 54-126

## Полимерные фазы высокого давления фуллерена C<sub>60</sub>: синтез, идентификация, исследование свойств

**В. А. Давыдов, Л. С. Кашеварова, А. В. Рахманина, А. В. Дзябченко,  
В. М. Сенявин, В. Н. Агафонов**

*ВАЛЕРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ДАВЫДОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН (ИФВД РАН). Область научных интересов: физика и химия органических соединений и фуллеренов при высоких давлениях, синтез и исследование свойств новых углеродных материалов.*

142092 Московская обл., г. Троицк, ИФВД РАН, тел. (095)334-07-38, факс (095)334-00-12,  
E-mail vdavydov@hppi.troitsk.ru

*ЛЮДМИЛА СТЕПАНОВНА КАШЕВАРОВА — кандидат химических наук, научный сотрудник ИФВД РАН. Область научных интересов: химические превращения при высоких давлениях, фуллерены, синтез сверхтвердых материалов.*

E-mail kashevar@hppi.troitsk.ru

*АЛЕКСАНДРА ВИКТОРОВНА РАХМАНИНА — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИФВД РАН. Область научных интересов: физика высоких давлений, получение и исследование физических свойств новых углеродных материалов.*

E-mail rakhman@hppi.troitsk.ru

*АЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ ДЗЯБЧЕНКО — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Физико-химического института им. Л.Я. Карпова. Область научных интересов: кристаллохимия молекулярных кристаллов органических соединений и фуллеренов, моделирование и расчет молекулярных упаковок.*

E-mail adz@ccnifhi.ac.ru

*ВЛАДИМИР МАРКОВИЧ СЕНЯВИН — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: экспериментальные и расчетные методы колебательной спектроскопии, строение молекул, фуллерены и их производные.*

E-mail senyavin@phys.chem.msu.ru

*ВЯЧЕСЛАВ НИКОЛАЕВИЧ АГАФОНОВ — профессор лаборатории физической химии Университета им. Ф. Рабле (Франция). Область научных интересов: кристаллография неорганических и органических соединений.*

E-mail agafonov@univ-tours.fr

Одним из наиболее ярких событий в химии последних двух десятилетий явилось открытие фуллеренов — новых молекулярных форм существования углерода [1, 2]. С термодинамической точки зрения это открытие означает обнаружение новых метастабильных состояний в углеродной системе. Как следует из энергетической диаграммы, пред-

ставленной на рис. 1 (данные взяты из работ [3, 4]), энергия Гиббса фуллеренов значительно расширяет энергетический диапазон, отвечающий области существования твердых модификаций углерода. Согласно приведенной диаграмме использование фуллерита C<sub>60</sub> в качестве исходного вещества позволяет рассчитывать на получение

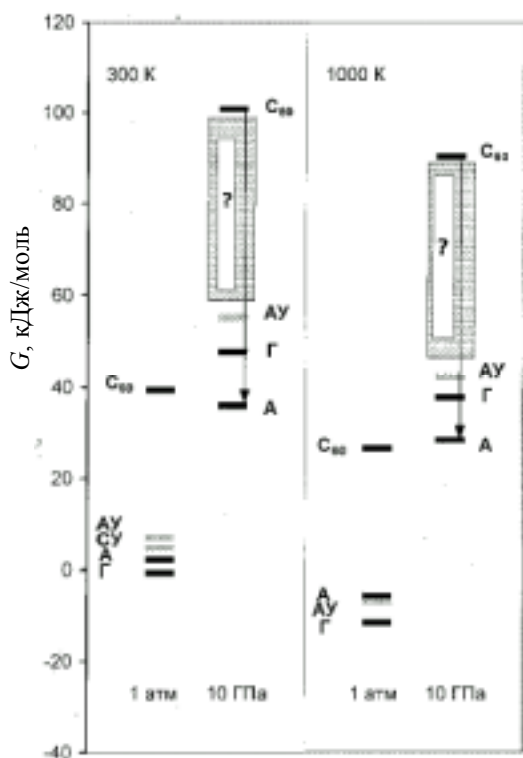


Рис. 1. Энергии Гиббса графита (Г), алмаза (А), стеклоглерода (СУ), аморфного углерода (АУ) и фуллерита  $C_{60}$  при давлениях 1 атм и 10 ГПа и температурах 300 и 1000 К

целого семейства новых углеродных материалов (соответствующие им энергии Гиббса располагаются в нереализованном ранее интервале энергий), которые могут образоваться в качестве промежуточных состояний в процессах перехода системы от этого крайне метастабильного исходного состояния (фуллерит  $C_{60}$ ) к состояниям, отвечающим абсолютным минимумам энергии системы (графит и алмаз). Поскольку образование промежуточных модификаций углерода в такого рода превращениях должно сопровождаться увеличением плотности, то важным фактором, инициирующим формирование этих углеродных состояний, должно быть давление.

Принципиальная возможность получения новых форм углерода в индуцируемых давлением процессах превращения фуллеренов стала мощным стимулом исследований состояний фуллеренов при высоких давлениях (см., например, [5—8]). Рис. 2 иллюстрирует многообразие форм углерода, образующихся в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  при давлениях до 10 ГПа, температурах до 1800 К в условиях квазигидростатического сжатия. Приведенная диаграмма, естественно, не является классической диаграммой состояния, относящейся к равновесному существованию фаз. Она представляет обобщение экспериментальных

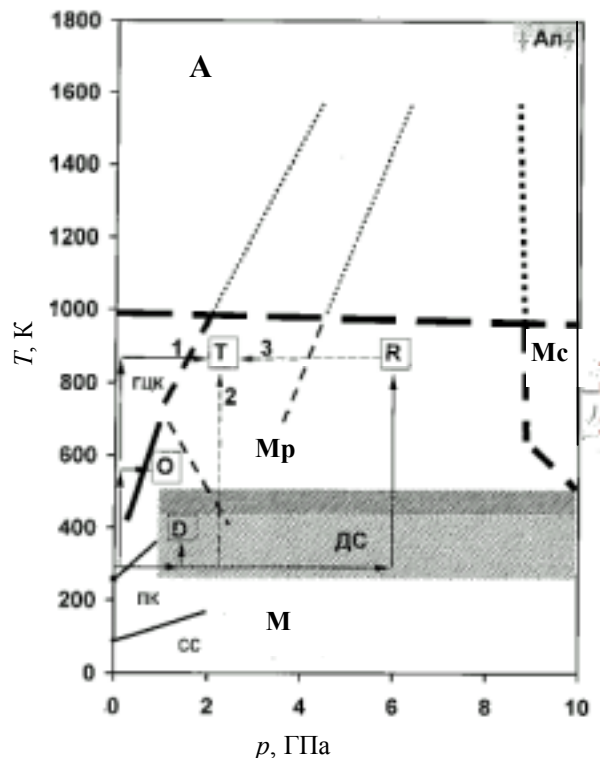


Рис. 2.  $p, T$ -Области существования атомных (А), молекулярных (М) и полимолекулярных (ДС, Мр, Мс) углеродных структур, образующихся при обработке фуллерита  $C_{60}$  в условиях квазигидростатического сжатия.

Стрелками показаны маршруты достижения  $p, T$ -параметров синтеза орторомбической (О), тетрагональной (Т) и ромбоэдрической (R) фаз и димерного (D) состояния с содержанием димера ~80% мол. Положение линий фазовых равновесий, показанных сплошными линиями, приведено по данным работ [8, 11—14]. Другие обозначения: Ал — область образования алмаза, сс — стеклообразное состояние.

данных о  $p, T$ -условиях синтеза различных фаз высокого давления (метастабильных при нормальных условиях) на основе  $C_{60}$  при временах обработки системы, не превышающих 50000 с (14 ч). Из данных рис. 2 видно, что даже самая грубая классификация, использующая в качестве критерия лишь характер структурообразующего элемента (атом, молекула, молекулярный кластер), позволяет выделить в системе, как минимум, четыре типа углеродных состояний:

1) молекулярные фазы на основе мономерных молекул  $C_{60}$ : гранецентрированная кубическая (ГЦК) и простая кубическая (ПК) [9—14], формирующие область М диаграммы;

2) полимолекулярные состояния системы (Мр), представляющие упаковки различных полифуллеренов, образующихся в результате реакций 2+2 циклоприсоединения молекул  $C_{60}$  [15], они включают орторомбическую (О), тетрагональную (Т),

ромбоэдрическую (R) кристаллические фазы, являющиеся упаковками линейных (1D) и двух типов двумерных (2D) полимеров  $C_{60}$ , и упаковки низкомолекулярных полимеров, в основном, димеров  $(C_{60})_2$  (область ДС диаграммы) [16—20];

3) полимолекулярные трехмерные (3D) структуры (Mc), наблюдаемые при давлениях 8,5—9,0 ГПа и выше и объединяющие фазы высокого давления, в которых молекулярный кластер  $C_{60}$  также может быть выделен в качестве структурообразующего элемента твердого тела, хотя характер связи между кластерами  $C_{60}$  уже отличен от наблюдаемого в 1D и 2D полимерах [21—25];

4) различные атомные углеродные состояния (область А), существующие при температурах выше предела термической стабильности молекулярного кластера  $C_{60}$  и восходящие по мере повышения температуры обработки к графиту и алмазу [22—24, 26, 27].

Данная работа посвящена изучению одного из типов этих углеродных материалов — полимерных фаз  $C_{60}$ , образующихся в результате реакций 2+2 циклоприсоединения молекул фуллерена. Первые кристаллические полимерные фазы  $C_{60}$  были идентифицированы в работах [16, 17]. В [17] были предложены и структурные модели этих фаз в виде молекулярных упаковок линейных и двух типов двумерных полимеров с псевдотетрагональной и гексагональной топологией слоя (условно называемых орторомбическими, тетрагональными и ромбоэдрическими полимерами  $C_{60}$ ). Правильность подхода к этим фазам как молекулярным упаковкам различных типов полифуллеренов была подтверждена многочисленными экспериментальными и теоретическими исследованиями [28—38]. Вместе с тем те же работы показали, что первоначальные данные по идентификации, свойствам и даже  $p, T$ -областям существования кристаллических полимерных фаз требуют пересмотра [20, 34], поскольку в качестве индивидуальных фаз зачастую исследовались смеси различных полимерных фаз  $C_{60}$  или твердые растворы полифуллеренов неопределенного молекулярного фракционного состава [16, 17, 38].

В связи с этим при постановке данной работы особое внимание было уделено методам синтеза качественных однофазных образцов кристаллических полимерных фаз фуллерена и их идентификации. В задачу идентификации входило определение как молекулярного фракционного состава и молекулярной структуры полимеров  $C_{60}$ , так и структуры их упаковок. Исследования полимерных состояний проводили по данным рентгеноструктурного анализа, колебательных спектров (ИК- и КР-спектроскопия) и путем теоретического моделирования кристаллических фаз на базе молекулярных упаковок различных типов полимеров  $C_{60}$ .

## Эксперимент

Синтез фаз высокого давления  $C_{60}$  осуществляли в условиях квазигидростатического сжатия в аппаратах высокого давления «Максим» (типа «поршень—цилиндр») и «Тороид» с использованием модуля контроллера температуры для установления заданной скорости нагрева и поддержания температуры изотермической выдержки с точностью  $\pm 2$  К. В качестве исходного материала был взят порошок фуллерита с содержанием  $C_{60}$  99,98% (мол.). Детали методики синтеза подробно описаны в [23, 39].

Рентгеновские дифрактограммы порошкообразных образцов снимали на дифрактометрах Simens D500 и INEL CPS 120 с использованием  $Cu K_{\alpha 1}$  излучения. Инфракрасные спектры поглощения образцов (таблетки с бромидом калия) регистрировали на спектрофотометре Specord M80 (фирма «Карл Цейсс»). Спектры комбинационного рассеяния света снимали на спектрометрах Brucker FT Raman RTS 100 и Dilor XY, в качестве источников возбуждения использовались лазеры Nd:YAG (1064 нм) и  $Ar^+/Kr$  (568,2 и 514,5 нм). Во избежание повреждения образцов в процессе съемки спектра плотность энергии светового потока в видимой области ограничивалась на уровне 0,2—1,5 Вт/см<sup>2</sup>. Для микроскопических исследований образцов использовался электронный сканирующий микроскоп DSM 982 Gemini.

## Результаты и обсуждение

С целью нахождения оптимальных условий синтеза кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$  было проведено изучение временных зависимостей их образования при различных значениях давления и температуры в зависимости от маршрутов достижения заданных параметров синтеза. С термодинамической точки зрения выбор  $p, T$ -маршрута означает выбор фазы-предшественника, непосредственное превращение которой будет приводить к формированию той или иной кристаллической фазы. В частности, как следует из рис. 2, тетрагональная фаза может быть получена по трем  $p, T$ -маршрутам (обозначенным на рисунке как 1, 2, 3). По маршруту 1 тетрагональная фаза формируется непосредственно из мономерной ГЦК-фазы фуллерита; по маршруту 2 — в результате превращений димера и других низкомолекулярных состояний  $C_{60}$  (они появляются в области диаграммы, отмеченной жирной штриховкой); по маршруту 3 — через стадию образования ромбоэдрической фазы. Очевидно, что механизмы твердофазных химических превращений, ведущих к образованию тетрагональной фазы, в каждом из этих случаев существенно различаются, и соответственно различаются скорости образования данной фазы. Наиболее сложным, требующим радикаль-

ной перестройки структурообразующих элементов фазы-предшественника, является механизм образования тетрагональной фазы из ромбоэдрической. Поэтому, если для получения практически однофазных образцов тетрагональной фазы при 2,2 ГПа и 873 К из мономерной ГЦК-фазы требуется ~1000 с, а из димерного состояния (маршрут 2) ~20000 с, то при использовании в качестве фазы-предшественника ромбоэдрической фазы даже 100000 с оказывается недостаточно для получения однофазных образцов [39].

Найденные оптимальные значения параметров  $p, T$ , времени и оптимальных маршрутов синтеза полифуллеренов (на рис. 2 выделены сплошными стрелками) позволяют получать практически однофазные образцы кристаллических фаз и димеры с содержанием  $(C_{60})_2$  до 80% (мол.). Интересно отметить, что хотя димеризация  $C_{60}$  имеет место уже при комнатной температуре в области давлений выше 1,0 ГПа, не удается получить однофазные образцы димерного состояния. Анализ различных изобарических сечений  $p, T$ -диаграммы показал [40], что повышение температуры или времени обработки исходного фуллерита сначала ведет к увеличению содержания димерных молекул, однако с определенного момента их концентрация начинает уменьшаться в результате обра-

зования неких более сложных полимерных молекул, которые являются промежуточными на пути формирования орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической фаз полимеров на основе  $C_{60}$ .

На рис. 3 представлены экспериментальные и расчетные дифрактограммы кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , а также экспериментальные дифрактограммы исходной ГЦК-фазы фуллерита и димерного состояния. Рассчитаны структурные характеристики полученных фаз (см. таблицу). Уточнение симметрии кристаллических решеток было проведено на основании энергетических расчетов оптимальных молекулярных упаковок полимеров  $C_{60}$  методом атом-атомных потенциалов с использованием программ расчета молекулярных состояний [41, 42]. В этих расчетах энергия кристаллической решетки, вычисляемая на основании эмпирического межмолекулярного потенциала, минимизировалась в отношении структурных параметров кристаллической фазы, при этом геометрия структурообразующего полимера полагалась заданной. Межмолекулярный потенциал вычислялся как сумма атом-атомных потенциалов типа Леннард-Джонса, ответственных за ван-дер-ваальсово взаимодействие углеродных атомов, и кулоновских взаимодействий эффективных зарядов положительного и отрицательного знака,

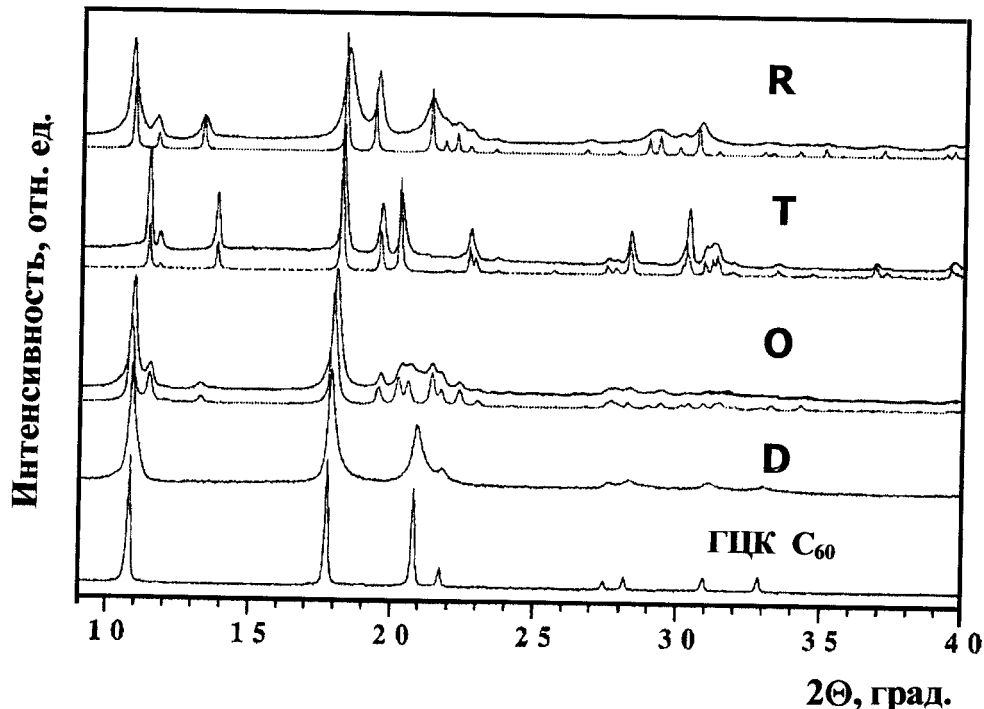


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исходного фуллерита  $C_{60}$ , образца с содержанием димера 80 % мол. (D) и кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ .

Пунктирными линиями показаны расчетные дифрактограммы

Структурные параметры кристаллических полимерных фаз C<sub>60</sub>

Фаза	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Е			Объем на молекулу, Е <sup>3</sup>	Ссылка
		a	b	c		
Исходный C <sub>60</sub>	$Fm\bar{3}m$	14,17			711	*
Орторомбическая	$Pmnn$	9,098	9,831	14,72	658	*
	$Pmnn$	9,14	9,90	14,66	663	[36]
	$Immm$	9,26	9,88	14,22	650	[17]
	$Im3$	9,23	10,00	14,32	661	[18]
Тетрагональная	$P4_2/mmc$	9,097	9,097	15,02	622	*
	$Immm$	9,09	9,09	14,95	618	17
	$P4_2/mmc$	9,02	9,02	14,93	607	37
Ромбоэдрическая	$R\bar{3}m(60^\circ)$	9,204		24,61	602	*
	$R\bar{3}m$	9,19		24,50	597	17
		9,22		24,6	603	16

\* Результаты данной работы.

расположенных на серединах одинарных и двойных углерод-углеродных связей, соответственно.

Основной задачей расчетов было определение взаимных ориентаций, т.е. углов поворота друг относительно друга молекул орторомбического, тетрагонального и ромбоэдрического полимеров, образующих кристаллические фазы. Как следует из данных таблицы, наши результаты показали, что симметрия кристаллических полимерных фаз C<sub>60</sub>, определенная ранее [17], не соответствует оптимальным упаковкам этих полимеров C<sub>60</sub>.

Так, пространственная группа  $Immm$ , приписываемая в работе [17] орторомбической фазе, предполагает, что молекулы цепных полимеров, образующих данную фазу, имеют одну и ту же ориентацию. Однако, согласно энергетическим расчетам [34, 42], данная модель представляет неустойчивое состояние полифуллерепа, которое не соответствует даже локальному минимуму потенциальной энергии. Оптимальная упаковка линейных полимерных цепей орторомбической фазы обладает симметрией  $Pmnn$ , т.е. независимые молекулы C<sub>60</sub> элементарной ячейки, расположенные в начале координат и в центре ячейки, имеют различную ориентацию в пространстве за счет поворота полимерных цепей вокруг своей оси. Таким образом, структура фазы на самом деле является двуориентационной. Определенный в работе угол поворота, отвечающий минимальной энергии упаковки, составил 61°. Позднее наши результаты были подтверждены экспериментально и другими исследователями [36, 37].

Для слоистой тетрагональной фазы предложенная ранее одноориентационная модель с пространственной группой  $Immm$  [17] также не является оптимальной. Энергетически наиболее выгодна структура с симметрией  $P4_2/mmc$ , которая образуется в результате упаковки тетрагональных слоев с поворотом на 90° [43]. Отметим, что энергетический выигрыш (5,19 кДж/моль) в случае второй модели достигается за счет энергии кулоновского взаимодействия, которая для обеих моделей положительна, т.е. соседние слои электростатически отталкиваются друг от друга, но для моделей с симметрией  $P4_2/mmc$  отталкивание меньше. В отсутствие кулоновского взаимодействия ни одна из моделей не имела бы преимуществ, поскольку энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия у них почти одинаковы.

В случае ромбоэдрической фазы нами обнаружена структура  $R\bar{3}m(60^\circ)$  [42] — более стабильная, чем заявленная ранее ( $R\bar{3}m$ ) [17]. Структура  $R\bar{3}m(60^\circ)$  получается модификацией  $R\bar{3}m$  при повороте кластера C<sub>60</sub> на угол 60° относительно оси третьего порядка. Хотя существует еще одна  $R\bar{3}m(III)$  структура с шестью кластерами C<sub>60</sub> на элементарную ячейку (т.е. шестислойная упаковка ромбоэдрических полимеров в отличие от двух предыдущих трехслойных) с еще более низкой энергией, но так как соответствующее ей значение периода с кристаллической решетки не подтверждается рентгенографическими данными, наш выбор был остановлен на структуре  $R\bar{3}m(60^\circ)$ . Полученные результаты свидетельствуют о том, что поскольку в случае ромбоэдрических полиме-

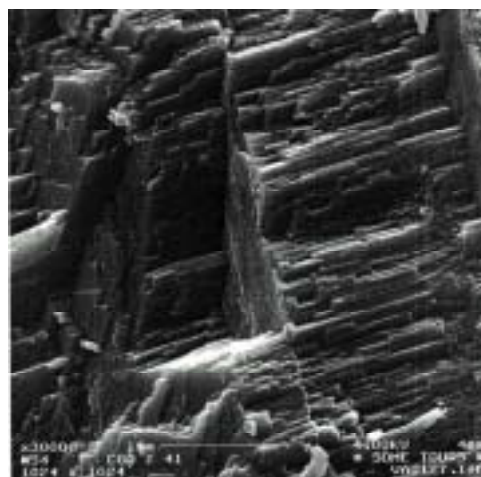
ров  $C_{60}$  необходимо различать две ориентации каждого слоя, отличающиеся поворотом на  $60^\circ$ , то при упаковке решетки этого полимера возникает возможность «ориентационной политипии» — организации слоистых структур с различным порядком чередования слоев.

Сравнение экспериментальных дифрактограмм и дифрактограмм, рассчитанных для оптимальных молекулярных упаковок кристаллических полимеров  $C_{60}$ , показывает, что в них фактически отсутствуют неиндицируемые дифракционные пики. Это позволяет сделать заключение о том, что полученные нами образцы практически однофазны и действительно представляют собой молекулярные упаковки орторомбического, тетрагонального и ромбоэдрического полимеров  $C_{60}$ .

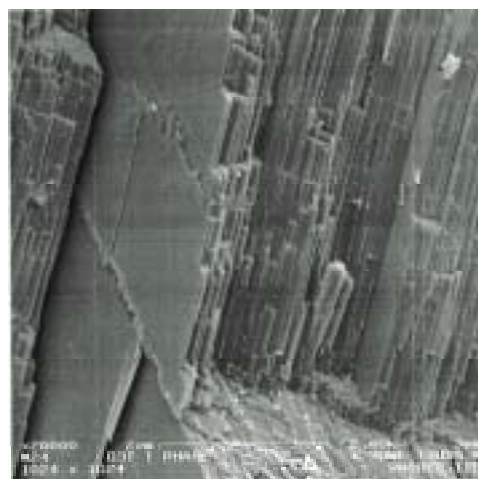
Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают и результаты микроскопических исследований (рис. 4). Электронно-микроскопические изображения сколов образцов всех трех кристаллических фаз свидетельствуют об определяющем влиянии структур 1D и 2D полимеров  $C_{60}$ , как структурообразующих элементов этих фаз, на морфологию скола. Фотографии наглядно показывают слоистый характер тетрагональной и ромбоэдрической фаз, причем тетрагональная и гексагональная топология слоя этих полимеров  $C_{60}$  проявляются в том, что характерные углы сколов образцов тетрагональной фазы составляют  $90^\circ$ , а ромбоэдрической фазы —  $60^\circ$  или  $120^\circ$ . Одномерный характер структурообразующих элементов орторомбической фазы также отчетливо проявляется на фотографиях ее скола.

Синтез однофазных образцов кристаллических полимерных фаз сделал возможным изучение подлинно индивидуальных свойств этих фаз. На рис. 5 и 6 представлены колебательные спектры кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ , а также исходной ГЦК-фазы фуллерита и димера  $(C_{60})_2$ . Отнесение колебательных мод полимерных фаз осуществлялось на основании симметричного анализа кластера  $C_{60}$  в том или ином типе полимерной молекулы с учетом положения моды в молекулярном спектре  $C_{60}$ . Вследствие высокой симметрии ( $I_h$ ) молекулы  $C_{60}$  ее 174 колебательные степени свободы распределяются между 46 отдельными модами, из которых, согласно правилам отбора, только четыре с симметрией  $F_{1u}$  являются активными в ИК-спектре и десять (типы симметрии  $8 H_g$  и  $2 A_g$ ) — в КР-спектре [43, 44]. Остальные 32 моды в колебательных спектрах запрещены по симметрии. Как известно, любое понижение симметрии молекулы должно сопровождаться снятием вырождения ряда мод и активацией запрещенных по симметрии колебаний.

Орторомбическая фаза



Тетрагональная фаза



Ромбоэдрическая фаза

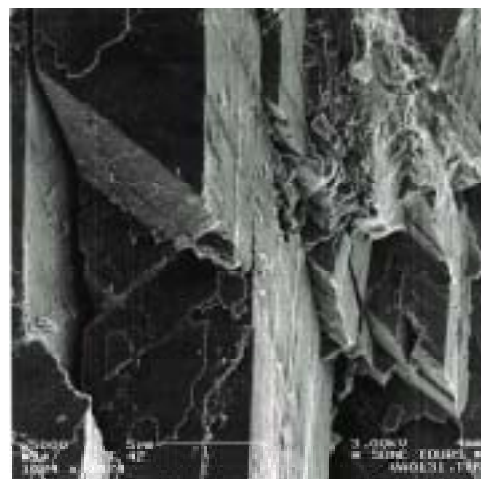


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения сколов образцов орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической фаз  $C_{60}$

Пропускание

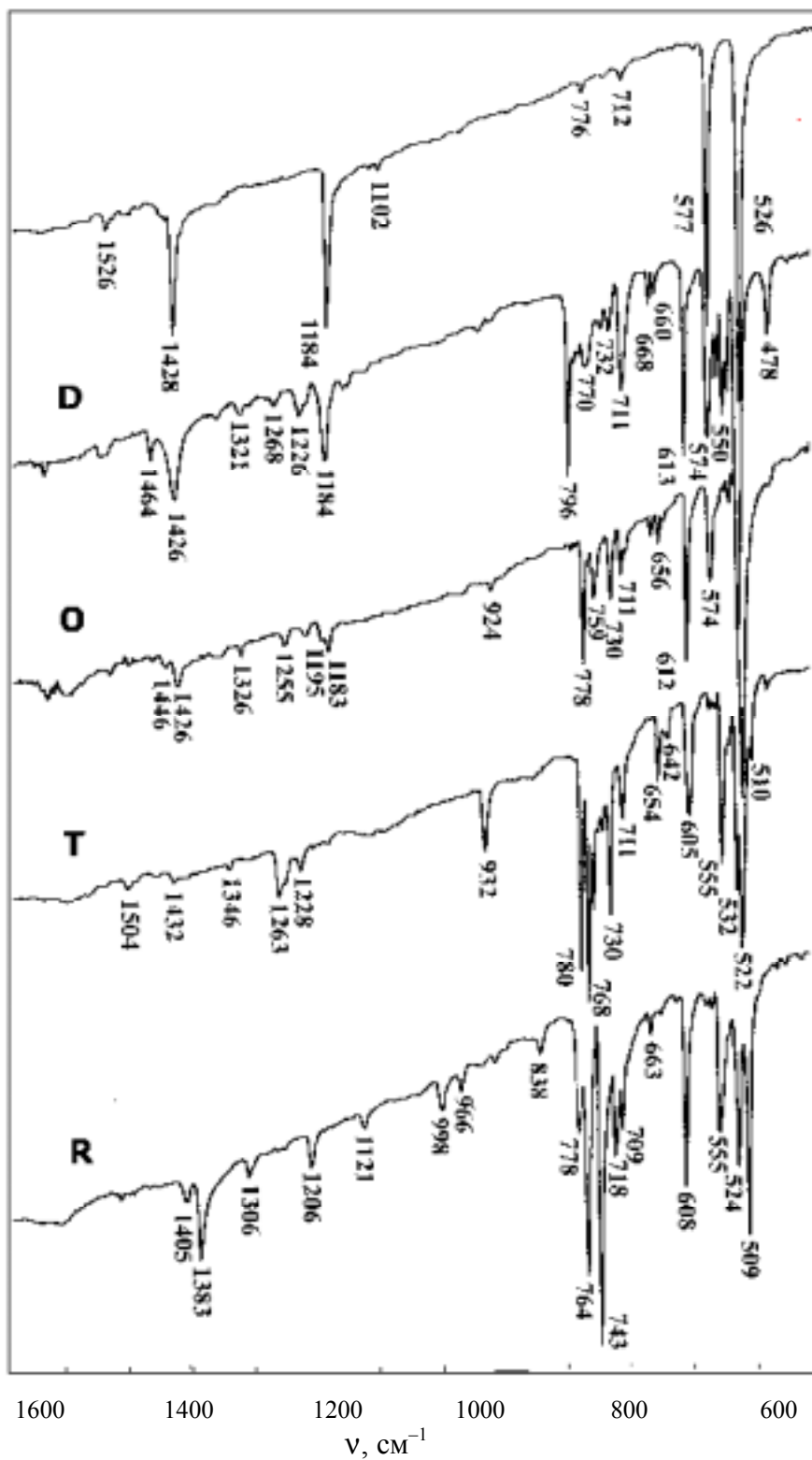


Рис. 5. ИК-спектры исходного фуллерита (ГЦК C<sub>60</sub>), образца с содержанием димера 80 % мол. (D) и кристаллических полимерных фаз C<sub>60</sub> (O, T, R)



Интенсивность, отн. ед.

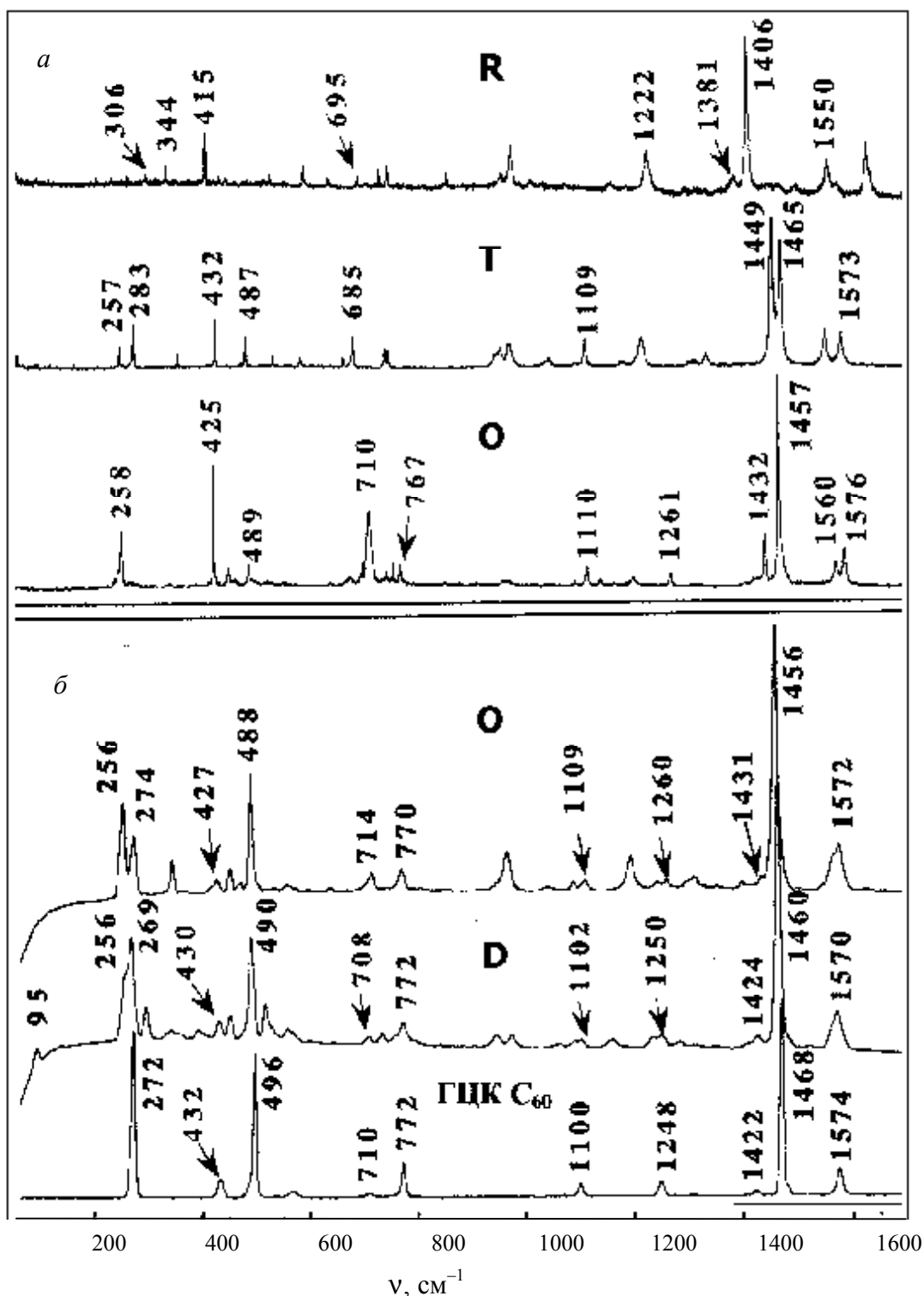


Рис. 6. КР-спектры исходного фуллерита (ГЦК C<sub>60</sub>), образца с содержанием димера 80 % мол. (D) и кристаллических полимерных фаз C<sub>60</sub> (O, T, R)

Длина волн возбуждающего излучения 568,2 нм (а) и 1064 нм (б)

Появление дополнительных линий наблюдается уже в спектрах мономерных ГЦК- и ПК-фаз в связи с понижением сайт-симметрии молекулы C<sub>60</sub> в кристаллической решетке, поскольку позиция молекулы C<sub>60</sub> в ГЦК-фазе фуллерита имеет симметрию  $T_h$ , а в низкотемпературной ПК-фазе —  $S_6$  [44]. Другим фактором понижения симметрии является изотопное замещение атомов углерода <sup>12</sup>C на <sup>13</sup>C

[44—46]. Однако в целом эффекты кристаллического поля и изотопного замещения приводят к появлению лишь слабых спектральных полос, так что общий вид спектров мономерных кристаллических фаз определяют колебания молекулы C<sub>60</sub>.

Ситуация изменяется в случае образования полифуллеренов. Появление ковалентных связей между кластерами C<sub>60</sub> радикально понижает сим-



метрию системы, что приводит к резким изменениям колебательных спектров. Эти изменения достаточно хорошо описываются на основании симметрии выделенного мономерного звена того или иного типа полимера  $C_{60}$ . Так, мономерные звенья ромбоэдрического полимера имеют симметрию точечной группы  $D_{3d}$ , а орторомбического и тетрагонального полимеров — группы  $D_{2h}$ . Такое понижение молекулярной симметрии приводит к расщеплению колебательных мод, описываемому соответствующими корреляционными таблицами [20, 33], что позволяет предсказать число колебательных мод, которые могут наблюдаться в ИК- и КР-спектрах полимеров. Димерная молекула  $(C_{60})_2$  также принадлежит к точечной группе  $D_{2h}$ , однако симметрия собственно молекулярного кластера понижается до группы  $C_{2v}$ . Потеря центра инверсии молекулярным кластером  $C_{60}$  приводит не только к снятию вырождения, но и к активации всех вырожденных икосаэдрических мод как в ИК-, так и в КР-спектрах. Таким образом, на основании теоретико-группового анализа [20, 32] было предсказано, что в колебательных спектрах орторомбического и тетрагонального полимеров могут наблюдаться 153 колебания, 66 из которых активны в ИК-области, а 87 в КР-спектре. В случае ромбоэдрического полимера 44 колебания активны в ИК-спектре и 45 в КР-спектре. Наибольшее число линий должно наблюдаться в спектрах димерных молекул — 134 в ИК-спектре, 177 — в КР-спектре.

Экспериментальные ИК- и КР-спектры полимерных фаз (см. рис. 5 и 6) содержат несколько десятков разрешенных линий, которые могут быть приписаны соответствующим полимерам  $C_{60}$ . Выделение характеристических полос каждого из полимеров позволяет осуществлять молекулярный фракционный анализ продуктов полимеризации  $C_{60}$ . Предлагаемое нами отнесение частот [20] было проведено на основании описанного выше симметричного подхода с использованием для исходной молекулы набора частот и типов симметрии колебаний, данных в работе [43]. Следует однако иметь в виду, что теоретико-групповой анализ не рассматривает величины сдвигов и расщеплений икосаэдрических мод молекулы  $C_{60}$  в полимерных системах, которые определяются геометрическими параметрами и внутримолекулярными взаимодействиями, возникающими в результате полимеризации. Поэтому полная интерпретация колебательных спектров полифуллеренов может быть достигнута только после проведения адекватных расчетов колебательных свойств исследуемых систем.

Тем не менее, сравнение полученных нами спектров кристаллических полимерных фаз с результатами предыдущих исследований наглядно показывает, что многие фазы фуллерена высокого давления, представлявшие ранее как орторомбические, тетрагональные и ромбоэдрические по-

лимерные фазы  $C_{60}$ , на самом деле таковыми не являются. Яркой иллюстрацией этому могут служить КР-спектры фаз, полученных в работах [16, 38]. Наличие интенсивных полос при 1447 и 1464  $cm^{-1}$  в спектрах предполагаемых образцов ромбоэдрической фазы однозначно свидетельствует о том, что данные образцы представляют не индивидуальную фазу, а механическую смесь, как минимум, тетрагональной и ромбоэдрической фаз.

Проведенные исследования позволяют также по-новому трактовать механизм образования кристаллических полимерных фаз. В литературе довольно живучи представления о том, что тетрагональная и ромбоэдрическая фазы могут быть получены на основе орторомбической фазы за счет формирования связей между ее линейными полимерными цепями в результате простого сдвига их в положения, благоприятные для образования димерных тетрагональных и ромбоэдрических полимеров [47]. Однако, как показывают наши результаты, если для тетрагональной фазы такой механизм образования нельзя исключить в принципе, хотя он маловероятен, так как требует для исходной орторомбической фазы энергетически невыгодной упаковки  $Immm$  (в реально существующей  $Pmnn$  упаковке двойные связи, которые могли бы участвовать в реакциях 2+2 циклоприсоединения, удалены друг от друга и не параллельны), то для ромбоэдрической фазы он в принципе невозможен, так как при этом даже упаковка  $Immm$  орторомбической фазы в области межмолекулярных контактов не отвечает условиям, необходимым для возникновения межцепных связей. Это позволяет предположить наличие другого механизма образования тетрагональной и ромбоэдрической фаз, связанного с непосредственной двумерной полимеризацией молекул  $C_{60}$ . Такой механизм предполагает существование при высоких давлениях ряда упаковок на основе мономерных и димерных (или других низкомолекулярных) полимеров  $C_{60}$ , выступающих в качестве фаз-предшественников тетрагональной и ромбоэдрической фаз и характеризующихся благоприятным, с точки зрения образования двумерных полимеров  $C_{60}$ , расположением двойных связей соседних молекул [48]. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что индуцируемые давлением и температурой химические превращения фуллеренов открывают широкие возможности для создания новых углеродных материалов, демонстрирующих удивительное многообразие физических и механических свойств. Оценку технологического потенциала этих материалов еще предстоит осуществить.

\*\*\*

Авторы выражают глубокую признательность Российскому фонду фундаментальных исследова-

ний за поддержку данной работы (гранты № 97-03-33584 и № 97-03-71054, № 99-03-32962).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. e.a. Nature, 1985, v. 318, p. 162.
2. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Ibid., 1990, v. 347, p. 354.
3. Верецагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Бучнев Л.Н., Дымов В.К. Теплофизика высоких температур, 1977, т. 15, № 2, с. 31.
4. Yakovlev E.N., Voronov O.A. High Temp.-High Press., 1994, v. 26, p. 639.
5. Yoo C.S., Nellis W.J. Chem. Phys. Lett, 1992, v. 198, p. 379.
6. Yoo C.S., Nellis W.J., Sattlev M.L., Musket R.G. Appl. Phys. Lett., 1992, v. 61(3), p. 273.
7. Moshary F., Cheu N.H., Silvera I.F. e. a. Phys. Rev. Lett., 1992, v. 69(3), p. 466.
8. Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gura A.F. e. a. J. Phys. Condens. Matter., 1994, v. 6, p. 7491.
9. Heiney P.A., Fisher J.E., McGhie A.R. e. a. Phys. Rev. Lett., 1991, v. 66, p. 2911.
10. Fleming R.M., Hessen B., Siegrist T. e. a. In: Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters. Eds. G.S.Hammond, V.I.Kuck. American Chemical Society Symposium Series 481, 1991, p. 25.
11. Kriza G., Ameline J.-C., Jerome D. e. a. J. Phys. Paris, I, 1991, v. 1, p. 1361.
12. Samara G.A., Schirber J.E., Morosin B. e. a. Phys. Rev. Lett., 1991, v. 67, p. 3136.
13. Wolk J.A., Horoyski P.J., Thewalt M.L.W. Ibid., 1995, v. 74, p. 3483.
14. Sundqvist B., Andersson O., Lundin A., Soldatov A. Solid. St. Commun., 1995, v. 93, p. 109.
15. Rao A.M., Zhou P., Wang K.A. e. a. J. Amster. Science, 1993, v. 259, p. 955.
16. Iwasa Y., Arima T., Fleming R.M. e. a. Science, 1994, v. 264, p. 1570.
17. Nunez-Requeiro M., Marques L., Hodeau J.-L. e. a. Phys. Rev. Lett., 1995, v. 74, p. 278.
18. Sundar C.S., Sabu P.Ch., Sastry V.C. e. a. Phys. Rev. B, 1996, v. 53, p. 8180.
19. Sundqvist B. Advances in Physics, 1999, v. 48(1), p. 1.
20. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. e. a. Phys.Rev. B, 2000, v. 61, p. 11936.
21. Blank V., Popov M., Buga S. e. a. Phys.Lett. A, 1994, v. 188, p. 281.
22. Davydov V.A., Dubitsky G.A., Kashevarova L.S. e. a. In Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff. ECS, Pennington, N.Y., 1995, PV 95-10, p. 964.
23. Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В. и др. Письма в Ж. эксп. и теор. физики, 1996, т. 63(10), с. 778.
24. Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. e. a. Carbon, 1998, v. 36(4), p. 319.
25. Serebryanaya N.R., Chernozatonskii L.A. Solid St. Commun., 2000, v. 114, p. 537.
26. Kozlov M.E., Hirabayashi M., Nozaki K. e. a. Appl. Phys. Lett., 1995, v. 66, p. 1199.
27. Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Popova S.V. e. a. Phys. Rev. B, 1997, v. 56, p. 11465.
28. Xu C.H., Scuseria C.E. Phys. Rev. Lett., 1995, v. 74, p. 274.
29. Adams G.B., Page J.B., Sankey O.F., O'Keefe M. Phys. Rev. B, 1994, v. 50, p. 17471.
30. Porezag D., Pederson M., Frauenheim Th., Kohler Th. Ibid., 1995, v. 52, p. 14963.
31. Goze C., Rachdi F., Hajji L. e. a. Ibid., 1996, v. 54, p. 3676.
32. Persson P.A., Edlund U., Jacobsson P. e. a. Chem. Phys. Lett., 1996, v. 258, p. 540.
33. Karamas K., Iwasa Y., Forro F. Phys. Rev. B, 1997, v. 55, p. 10999.
34. Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В. и др. Письма в Ж. эксп. и теор. физики, 1997, т. 66, с. 110.
35. Davydov V.A., Agafonov V., Dzyabchenko A.V. e. a. J. Solid St. Chem., 1998, v. 141, p. 164.
36. Moret R., Launois P., Persson P.A., Sundqvist B. Europhys. Lett., 1997, v. 40, p. 55.
37. Moret R., Launois P., Wagberg T., Sundqvist B. Europ. Phys. J., 2000, v. B15, p. 253.
38. Rao A.M., Eklund P.C., Hodeu J.-L. e. a. Phys. Rev. B, 1997, v. 55, p. 4766.
39. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. e. a. Ibid., 1998, v. 58, p. 14786.
40. Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В. и др. Письма в Ж. эксп. и теор. физики, 1998, т. 68, с. 881.
41. Дзябченко А.В. Кристаллография, 1983, т. 28, с. 466.
42. Дзябченко А.В., Агафонов В.Н., Давыдов В.А. Там же, 1999, т. 44, с. 17.
43. Martin M.C., Du X., Kwon J., Mihaly L. Phys. Rev. B, 1994, v. 50, p. 173.
44. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. N.Y.: Academic, 1996.
45. Weeks D.E. J. Chem. Phys., 1992, v. 96, p. 7380.
46. Love S.P., Branch D.Mc., Salkola M.I. e. a. Chem. Phys. Lett., 1994, v. 225, p. 170.
47. Marques L., Hodeau J.-L., Nunez-Requeiro M., Perroux M. Phys. Rev. B, 1996, v. 54, p. 12633.
48. Дзябченко А.В., Агафонов В.Н., Давыдов В.А. Кристаллография, 1999, т. 44, с. 23.