

Синтез и исследование эндоэдральных фуллеренов с марганцем

© Н.В. Булина, Э.А. Петраковская, А.С. Федоров, Г.Н. Чурилов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 19 мая 2006 г.)

В высокочастотной углеродно-гелиевой плазме при атмосферном давлении получены фуллерены, содержащие атомы марганца и железа. В спектре ЭПР данного вещества кроме линий железа присутствуют линии марганцевой пары с дополнительной сверхтонкой структурой, отнесенные нами к эндоэдральному комплексу $Mn_2@C_n$ ($n > 70$). Для оценки возможности существования таких структур проведены квантово-химические расчеты оптимальной геометрии эндоэдрального фуллерена $Mn_2@C_{84}$ симметрии C_{2v} . Найдено, что атомы марганца располагаются в центре молекулы, расстояние между ними составляет $\sim 2.72 \text{ \AA}$.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ и при поддержке Сибирского отделения РАН (Лаврентьевский конкурс молодежных проектов СО РАН, 2006).

PACS: 61.48.+c, 76.30.Fc

1. Введение

Фуллерены имеют уникальную сферическую структуру, состоящую из набора пятиугольников и шестиугольников с атомами углерода в узлах. Поместив какой-либо атом внутрь фуллерена, можно изолировать его от окружающей среды. С момента открытия методики синтеза фуллеренов [1] началась активная работа в данном направлении [2–4]. Как оказалось, получить такие структуры, называемые эндоэдральными фуллеренами, не просто. Общая π -система фуллерена образует оболочку, практически полностью закрывающую пустоты шестиугольников и пятиугольников, что затрудняет непосредственное внедрение „атома-гостя“. Поместить атом внутрь каркаса можно в процессе формирования молекулы, бомбардировкой ускоренными ионами, либо раскрыв молекулу химическими методами, а затем закрыв обратно [4]. Наибольшее распространение получили два первых метода.

Наиболее детально электронное состояние эндоэдральных молекул $La@C_{82}$, $Sc@C_{82}$, $Y@C_{82}$, определенное по спектрам ЭПР, рассмотрено в работе [5]. Характерной особенностью спектров является наличие сверхтонкой структуры (СТС) — свидетельство электронно-ядерного взаимодействия при явно регистрируемом разделении электронных зарядов: $La^{3+}@C_{82}^{3-}$, $Sc^{3+}@C_{82}^{3-}$, $Y^{3+}@C_{82}^{3-}$. Наблюдалась аномально малая величина константы сверхтонкого расщепления ($a_Y = 0.48 \text{ Ое}$, $a_{La} = 1.25 \text{ Ое}$, $a_{Sc} = 6.25\text{--}18.8 \text{ Ое}$), которая соответствует, например, в случае Sc примерно 0.6% электронной плотности неспаренного электрона на 4s-оболочке [6]. Этот факт является свидетельством сверхтонкого взаимодействия ядра атома с электроном, находящимся на отдаленной орбитали — окружающей его фуллереновой сфере.

В работе [7] исследовалась реакция ионов марганца и C_{60} . Структура полученных веществ определялась по продуктам деструкции и по переносу заряда. Авторы

считают, что ионы марганца и фуллерен могут образовывать как экзоэдральные комплексы, так и эндоэдральные.

2. Экспериментальная часть

Синтез проводился в плазмохимическом реакторе с высокочастотным дуговым испарением графитовых электродов [8], содержащих 0.01% марганца. В осевое отверстие электрода диаметром 2 mm помещался мелкодисперсный порошок карбонильного железа. Соотношение вводимых в плазму железа и углерода составляло 1:10. Из углеродного конденсата, собранного со стенок камеры, экстракцией бензолом удалялись чистые фуллерены, затем выделялись вещества, растворимые в пиридине. В обоих случаях экстракция выполнялась в аппарате Сокслета. Исследовался пиридиновый экстракт, растворитель из которого был удален перегонкой на песчаной бане.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре Bruker E500 в интервале температур от 7.5 до 222 К. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на порошковом дифрактометре ДРОН-4. Квантово-химические расчеты выполнялись в рамках формализма функционала плотности методом псевдопотенциала с помощью программного пакета VASP [9,10].

3. Результаты и обсуждение

В спектре ЭПР исследуемого образца в интервале температур 40–293 К наблюдаются сигнал радикала фуллерита и линии различных состояний железа (рис. 1). При понижении температуры появляется необычный спектр, состоящий из набора структурированных линий. Наиболее хорошо разрешенные и интенсивные линии этого спектра получены при температурах 7.5–19.5 К (рис. 1). Интенсивность этих линий примерно на порядок меньше основного сигнала.

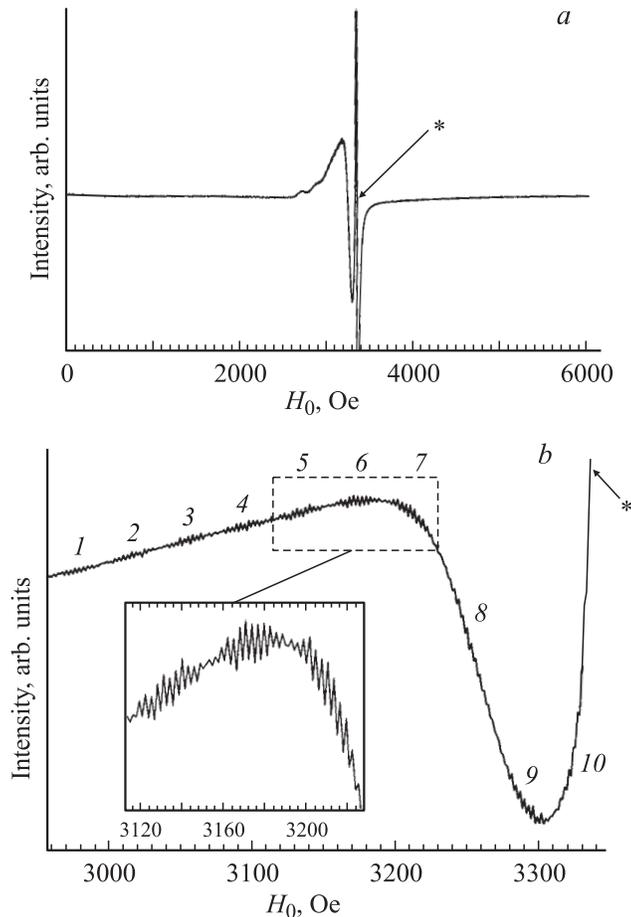


Рис. 1. ЭПР-спектр при температуре 7.5 К. *a* — общий вид, *b* — часть спектра, относящаяся к паре ионов Mn^{2+} . Звездочкой отмечена линия радикала фуллерита.

В спектре различаются группы, имеющие одиннадцатикомпонентную структуру (рис. 1, *b*) с интервалом между группами 40–35 Ое. Расстояние между линиями структуры составляет 2.93 Ое, интенсивности распределены по биномиальному закону. В структуре групп также можно заметить распределение интенсивностей, близкое к биномиальному.

Наиболее интенсивная линия наблюдается в магнитном поле $H_0 = 3175$ Ое (линия 6 на рис. 1, *b*), что соответствует $g = 2.11$. В направлении снижения магнитного поля до $H_0 = 2993$ Ое можно выделить пять групп „основных“ линий (1–5), имеющих уменьшающуюся интенсивность, и три линии (7–1)) с подобным поведением в направлении увеличения магнитного поля до $H_0 = 3328$ Ое. Компонента 11 перекрывается более интенсивной линией радикала фуллерита. В магнитных полях ниже и выше выделенной группы также наблюдаются подобные линии, но более слабые и с плохим разрешением.

Очевидно, что наблюдаемый спектр имеет СТС с константой расщепления $A = 40$ Ое и дополнительную СТС (ДСТС) с константой расщепления $a = 3$ Ое. По коли-

честву компонент и величине СТС линии 1–9 можно отнести к изолированной паре обменно-связанных ионов Mn^{2+} [11]. Линии ДСТС марганцевой пары связаны с ядерным спином двух атомов марганца. Однако в этом случае электронно-ядерное взаимодействие в ~ 10 раз меньше того, которое проявляется в СТС пары. Одной из возможных версий объяснения наблюдаемого спектра может быть эндоэдральное включение обменно-связанных ионов Mn^{2+} . Интенсивность спектра указывает на очень малое содержание эндоэдральных соединений марганца. Вероятнее всего, атомы находятся внутри молекул C_{84} или других высших фуллеренов, позволяющих вместить два атома-гостя. ДСТС спектра ЭПР можно связать с неспаренным электроном, делокализованным по клетке фуллерена и взаимодействующим с общим ядерным спином марганцевой пары ($I_{tot} = 10$). В отличие от работ [5,6] в нашем случае наличие спектра ЭПР пары ионов марганца с характерной СТС свидетельствует об их валентном состоянии, близком к $2+$. ДСТС указывает на неполную компенсацию спиновых магнитных моментов четырех электронов, перешедших на „фуллереновый каркас“.

Положение компонент СТС линий и их температурное поведение (увеличение интенсивности при снижении температуры) указывают на переход в одном из низколежащих уровней энергии (рис. 2). По величине g -фактора его можно связать с переходом внутри спинового мультиплетта пары $S = 1$ [12], принимая во внимание отсутствие других интенсивностей пакетов линий и предполагая антиферромагнитный обмен между ионами марганца. Последнее имеет основание, поскольку кроме прямого обмена между ионами оболочки фуллерена может давать возможность косвенного обмена. Отсутствие ЭПР-спектра пары марганца в низких полях, характерных для состояния $S = 1$ [12], объясняется малым начальным расщеплением уровней, которое связано с высокой симметрией окружения пары и отсутствием диполь-дипольного взаимодействия при ее эндоэдральном состоянии.

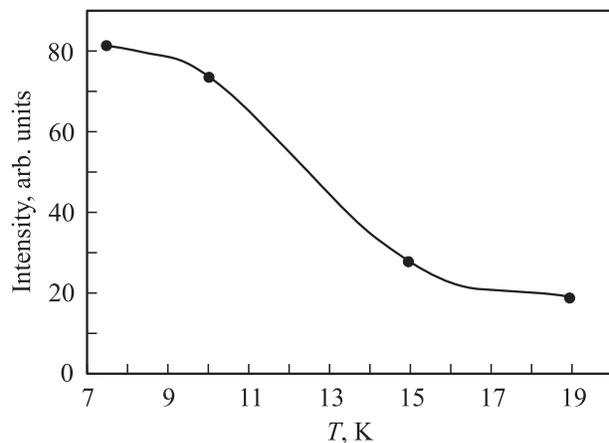


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности группы линий 6 (рис. 1, *b*).

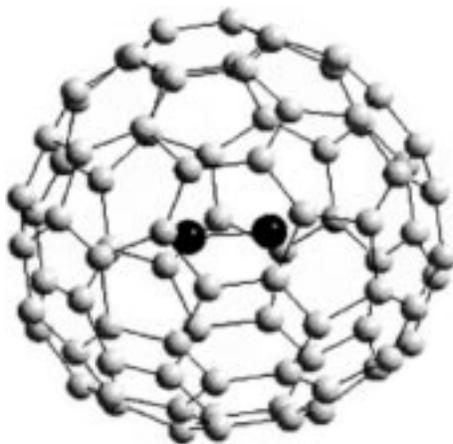


Рис. 3. Структура молекулы $Mn_2@C_{84}$.

По данным РФА, исследуемое вещество не имеет кристаллической структуры, что исключает наличие регулярных пустот решетке, где могут разместиться марганцевые пары. Хорошо разрешенный спектр ЭПР свидетельствует о достаточно высокой однородности полученной конфигурации, что является дополнительным подтверждением их эндоэдрального размещения. Следует отметить, что ЭПР-спектры эндоэдральных комплексов в твердом веществе с таким хорошим разрешением наблюдаются впервые.

Для оценки возможности существования эндоэдральных структур марганца проведены квантово-химические расчеты оптимальной геометрии. В качестве базовой молекулы был выбран фуллерен C_{84} , содержание которого обычно преобладает среди высших фуллеренов [13]. При этом рассчитывалась молекула изомера с симметрией C_{2v} . Расчеты показали, что эндоэдральное соединение $Mn_2@C_{84}$ является устойчивой структурой, в которой марганцевая пара локализована в центре молекулы (рис. 3). Расстояние между атомами металла составляет $\sim 2.72 \text{ \AA}$. Структура данной молекулы аналогична эндоэдральному соединению $Sc_2@C_{84}$, полученному авторами работы [14].

4. Заключение

При распылении высокочастотным электродуговым разрядом порошка железа и графитовых электродов с примесью 0.01% марганца получены эндоэдральные фуллерены, содержащие марганцевую пару.

В спектре ЭПР поликристаллического вещества, содержащего эндоэдральные фуллерены, зарегистрированы линии обменно-связанных ионов Mn^{2+} с дополнительной сверхтонкой структурой.

Учитывая тот факт, что эндоэдральные комплексы с марганцем до сих пор не были получены, а также то, что электронная концентрация в плазме оказывает существенное влияние на процесс сборки молекул [15],

мы предполагаем, что именно кластеры железа, изменяя электронную концентрацию, создают условия, благоприятные для формирования эндоэдральных фуллеренов с марганцем.

В дальнейшем планируется провести расчет распределения электронной плотности и оценить тип взаимодействия ионов марганца.

Авторы выражают благодарность А.М. Воротынову за проведение измерений фуллереновых соединений в ИФ ПАН (Варшава).

Список литературы

- [1] W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Chem. Phys. Lett.* **170**, 167 (1990).
- [2] J.R. Heath, S.C. O'Brein, Q.Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, F.K. Tittel, R.E. Smalley. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7779 (1985).
- [3] L. Shuying, S. Suqing. *J. Org. Chem.* **599**, 74 (2000).
- [4] А.В. Елецкий. *УФН* **170**, 113 (2000).
- [5] A. Bartl, L. Dunsch, U. Kirbach. *Solid State Commun.* **94**, 827 (1995).
- [6] T. Kato, S. Okubo, M. Inakuma, H. Shinohara. *ФТТ* **44**, 398 (2002).
- [7] Y. Basir, S.L. Anderson. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 45 (1995).
- [8] Г.Н. Чурилов. *ПТЭ* **1**, 5 (2000).
- [9] G. Kresse, J. Furthmuller. *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [10] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B* **54**, 169 (1996).
- [11] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс*. Мир, М. (1972).
- [12] Р.А. Гарифулина, М.М. Зарипов, В.Г. Степанов. *ФТТ* **16**, 457 (1974).
- [13] G.N. Churilov, R.B. Weisman, N.V. Bulina, N.G. Vnukova, A.P. Puzir, L.A. Solovyov, S.M. Bachilo, D.A. Tsyboulski, G.A. Glushenko. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **11**, 371 (2003).
- [14] Sh. Nagase, K. Kobayashi. *Chem. Phys. Lett.* **276**, 55 (1997).
- [15] A.S. Fedorov, P.V. Novikov, G.N. Churilov. *Chem. Phys.* **293**, 253 (2003).