06

Исследование структуры кристаллического фуллерена С₇₀ при давлении до 33 GPa

© Д.Н. Соколовский, Я.Ю. Волкова, А.Н. Бабушкин

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620062 Екатеринбург, Россия e-mail: dmitry.sokolovsky@urfu.ru

Поступило в Редакцию 5 октября 2024 г. В окончательной редакции 5 октября 2024 г. Принято к публикации 5 октября 2024 г.

Представлены результаты исследований влияния высокого давления на структуру кристаллов фуллерена С₇₀. Проведены рентгеноструктурный анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния образцов фуллерена С₇₀ при атмосферном давлении, а также при давлениях до 33 GPa. Для проведения исследований использовали камеры высокого давления с оптически прозрачными алмазными наковальнями. Установлен ряд фазовых преобразований, происходящих под действием высокого давления, обусловленных ориентационным структурным переходом и аморфизацией кристаллов фуллерена.

Ключевые слова: углеродные материалы, фазовые переходы, КР спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59723.293-24

Введение

Фуллерены — это аллотропная форма углерода, которая представляет собой замкнутые молекулы, состоящие из пятиугольников и шестиугольников с атомами углерода в вершинах. Количество атомов углерода в молекулах фуллеренов варьируется от 20 до 540. Атомы в составе фуллерена находятся в sp^2 -гибридизации. Наиболее подробно изученным представителем семейства фуллеренов является С₆₀, в котором углеродные атомы образуют усеченный икосаэдр, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников и напоминающий футбольный мяч. Следующим по распространенности является фуллерен С₇₀, отличающийся от фуллерена С₆₀ вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область, в результате чего молекула является вытянутой. Молекула C₇₀ принадлежит к D_{5h} точечной группе [1–4].

Конденсированные системы — молекулярные кристаллы, состоящие из молекул фуллеренов, — также называются фуллеритами. В кристаллической форме между отдельными молекулами фуллеренов нет химической связи — молекулы удерживаются в кристалле силами Ван-дер-Ваальса. Таким образом, взаимодействие между атомами углерода внутри молекулы существенно сильнее, чем между атомами соседних молекул. Учитывая, что сами фуллерены являются достаточно сферическисимметричными структурами (зависит от числа атомов углерода), кристаллы фуллеренов имеют структуру плотной упаковки. Как правило, это гранецентрированная кубическая, но также встречается гексагональная и ромбоэдрическая структуры [1,5,6]. При нормальных условиях молекулы свободно вращаются в узлах решетки. При приложении давления свободное вращение прекращается, и молекулы выстраиваются своими полюсами в исходном направлении решетки, сохраняя при этом одноосное вращательное движение [7].

В кристаллической форме молекулы фуллеренов легко образуют ковалентные связи со своими молекулярными соседями при воздействии облучения, высоких температур или давлений — так называемый процесс полимеризации углеродных наноструктур, в данном случае фуллеренов. Полимеризация нейтрального С₆₀ происходит при давлении в несколько GPa. Деполимеризация возможна при атмосферном давлении и температурах порядка 200°С. Самой энергетически невыгодной фазой является ромбоэдрическая, и она же наиболее распространена при полимеризации под давлением. Таким образом, переход в более стабильную полимеризованную фазу требует более тяжелых условий, тогда как превращение в нестабильную мономерную фазу существенно проще [8].

При более высоких давлениях возможно формирование сверхтвердых фаз, что объясняется трехмерным упорядочением *sp*²-гибридизованной структуры. Воздействие высоких температур приводит к трехмерной полимеризации и формированию разупорядоченной сети с высокой плотностью *sp*³-состояний, и далее — к формированию алмазоподобной структуры [8–10].

Наиболее подробно данные преобразования изучены в условиях высоких давлений и/или температур в кристаллах фуллерена C_{60} , что объясняется их наибольшей распространенностью и симметричностью [4,10,11]. Для более крупной и вытянутой молекулы C_{70} проведено существенно меньшее количество подобных исследований [7,12,13]. Достичь полимеризации фуллерена C_{60} существенно проще, чем в случае молекул C_{70} . В то время как структура молекулы фуллерена C_{60} включает в себя 30 двойных связей, каждая из которых могла бы участвовать в образовании химических связей с соседними молекулами, C_{70} имеет только десять двойных связей, способных участвовать в полимеризации, причем пять из них распределены радиально вокруг каждой пятиугольной "полярной шапки". Поэтому C_{70} на практике гораздо менее реакционноспособен, чем C_{60} [7,14].

Одномерная полимеризованная структура на основе C_{70} с гексагональной решеткой может быть сформирована в мономерных кристаллах с гексагональной плотной упаковкой при относительно низком давлении 2.5 GPa и температуре порядка 300°C [12]. Гранецентрированная кубическая структура является наиболее распространенной для фуллерена C_{70} , и долгое время предполагалось, что кристаллы C_{70} с такой решеткой не могут образовывать какие-либо полимеризованные структуры, обладающие дальним порядком, из-за несовместимой симметрии решетки и структуры молекулы. Однако впоследствии было показано, что это возможно при воздействии давлений порядка 10 GPa и температур около 270°C [15].

Фуллерены представляют интерес для синтеза новых функциональных материалов на основе углеродных наноструктур. Хотя графен и углеродные нанотрубки практически инертны при низких давлениях, фуллерены легко реагируют и, таким образом, могут действовать как "клей" при синтезе таких материалов. Подобные полимерные структуры обладают уникальными физическими и химическими свойствами. Молекулы фуллерена можно сольватировать в матрице, и при их правильной ориентации в пространстве в условиях высоких давлений возможно создавать структуры с заданными свойствами. Тот факт, что межмолекулярная связь в С₇₀ является строго направленной, делает эту молекулу особенно подходящей для таких экспериментов, и поэтому представляет определенный интерес детальное исследование ее свойств в условиях высокого давления [7,14].

В ранее проведенных исследованиях наблюдали ориентационные переходы при комнатной температуре из гранецентрированной кубической (ГЦК) в ромбоэдрическую фазу при давлениях менее 2 GPa [3,5,16–19]. В указанных работах в условиях высоких давлений получали либо рентгенограммы, либо спектры комбинационного рассеяния. Измерения проводили на разных образцах: исходные фазы и их содержание зависит от метода и условий синтеза [1]. В связи с этим точные значения критических давлений и природа самих фазовых переходов остаются спорными. В настоящей работе проведены *in situ* исследования влияния высокого давления на структуру фуллерена C_{70} посредством измерения дифрактограмм и спектров комбинационного рассеяния на одних и тех же образцах.

1. Образцы и методика измерений

Исходный образец кристаллического фуллерена C₇₀ был изготовлен в Институте биохимической физики

им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук. Аттестация структуры образца кристаллического фуллерена C_{70} выполнена методом рентгеновской дифракции в излучении Cu-*K* α с использованием дифрактометра Bruker ADVANCE D8. Измерения проводились в лаборатории структурных методов анализа и свойств материалов и наноматериалов Института естественных наук и математики Уральского федерального университета.

Также исходный образец был исследован методом спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием системы конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR (WiTec GmbH). В качестве источника лазерного излучения использовался твердотельный лазер с длиной волны 488 nm. Измерения были выполнены в Уральском центре коллективного пользования "Современные нанотехнологии" Уральского федерального университета.

Исследования структуры *in situ* образцов кристаллического фуллерена C_{70} при высоких давлениях проводились в ячейке с алмазными наковальнями методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния. Для проведения исследований использовали четырехпиновые камеры высокого давления. Образец C_{70} в виде порошка помещался в ячейку с алмазными наковальнями в отверстие рениевой гаскеты (прокладки) диаметром 100 μ m. Аргон был использован в качестве среды, передающей давление. Для оценки давления в ячейке использовали метод определения давления по линиям люминесценции рубина.

Дифрактограммы при высоких давлениях были получены на установке с вращающимся анодом в излучении Мо- $K\alpha$ с использованием дифрактометра Rigaku с фокусирующей рентгеновской оптикой Osmic и APEX CCD детектором Bruker. Спектроскопия комбинационного рассеяния при высоком давлении и комнатной температуре проводилась с помощью спектрометра Dilor XY с использованием аргонового лазера с длиной волны 514.5 nm.

2. Рентгеновская дифракция

На рис. 1 представлена дифрактограмма, полученная для исходного образца фуллерена C_{70} при атмосферном давлении и комнатной температуре. Дифрактограммы были получены при использовании излучения $Cu-K\alpha$ в диапазоне $10-90^{\circ}$. Исходный образец C_{70} кристаллизуется преимущественно в ГЦК фазе с параметром решетки a = 14.96 Å, с небольшой добавкой гексагональной плотноупакованной фазы (ГПУ). Большинство пиков соответствуют именно ГЦК фазе. Правое плечо пика около 20° и некоторые другие пики могут быть связаны с присутствием кластеров с гексагональной упаковкой. Причем ГПУ фаза сильно искажена или разупорядочена.

Дифрактограммы при гидростатических давлениях до 15 GPa (рис. 2) получены с использованием излучения Мо- $K\alpha$. При атмосферном давлении мы можем идентифицировать ряд пиков, соответствующих ГЦК фазе. При



Рис. 1. Дифрактограмма образца фуллерена С₇₀ при атмосферном давлении.



Рис. 2. Дифрактограммы образца фуллерена C₇₀ при различных давлениях.

увеличении нагрузки можно наблюдать ориентационный переход при давлениях выше 1 GPa. Молекулярные кристаллы очень сложны с кристаллографической точки

зрения, и идентифицировать полученные фазы не представляется возможным. В ранее проведенных исследованиях при комнатной температуре наблюдали переход из ГЦК в ромбоэдрическую фазу при давлении 0.35 GPa с сосуществованием ГЦК-фазы до 1 GPa [5,16]. Сжатие решетки заставляет вытянутые молекулы фуллерена C₇₀ выстраиваться параллельно, улучшая ориентационный порядок. В нашем случае наблюдается аналогичные изменения в дифрактограммах [16].

По данным ранее проведенных исследований можно предположить наличие полимеризации фуллеренов в диапазоне давлений от 3 до 14 GPa [12,15], однако точных подтверждений этому нет. Когда давление достигает 14 GPa (рис. 2), большинство пиков становятся слаборазличимыми, и при увеличении нагрузки далее они не прослеживаются. Вероятно, при давлении более 14 GPa происходит переход в аморфную фазу углерода [9,13].

3. Спектроскопия комбинационного рассеяния

На рис. З представлены результаты *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) фуллерена C_{70} при давлениях до 32.8 GPa. Образец помещался в ячейку с алмазными наковальнями в отверстие гаскеты. Аргон был использован в качестве передающей давление среды. Область вблизи $\omega = 1332 \text{ cm}^{-1}$ была удалена из спектров, так как в этом диапазоне частот



Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния фуллерена С₇₀ при различных давлениях.



Рис. 4. Барические зависимости положения пиков КР спектров фуллерена C_{70} в диапазоне 200–800 (*a*) и 1000–1700 сm⁻¹ (*b*). Барическая зависимость ширины на половине высоты максимума фонона с частотой 1567 сm⁻¹ (*c*).

преобладает сильное колебание, исходящее от алмазных наковален, и его вклад в спектр является доминирующим. Увеличение фонового сигнала от 1000 сm⁻¹ обусловлено слабой люминесценцией, происходящей от электронно-возбужденных молекул C₇₀ [20]. Известно, что линия комбинационного рассеяния около 1471 сm⁻¹ соответствует A_g дышащей моде пятиугольной ячейки модели C₆₀ [21]. Отсутствие в спектрах дышащей моды фуллерена C₆₀ при 496 сm⁻¹ свидетельствует о том, что пик с частотой порядка 1471 сm⁻¹ происходит от молекулы C₇₀ и не связан с наличием примесей C₆₀. Значительное усиление интенсивности низкочастотной части спектра с увеличением давления характерно для фуллеренов [3].

Барические зависимости положения пиков спектров комбинационного рассеяния представлены на рис. 4, *a*, *b*. Все пики смещаются к более высоким частотам с увеличением давления, за исключением двух фононных мод при 568 и 702 cm⁻¹, частоты которых уменьшаются с ростом давления, что ранее наблюдалось [3]. При давлениях более 14 GPa большинство фононных мод фуллерена C₇₀ не прослеживается, и только наиболее интенсивный, широкий пик с частотой около 1567 сm⁻¹ может отчетливо наблюдаться (рис. 4, *b*). Барическая зависимость ширины этого пика (fwhm — full width half maximum) представлена на рис. 4, *c*.

В зависимостях положения пиков от давления (рис. 4, *a*, *b*), в большинстве случаев можно отметить существенное увеличение частот колебаний при достижении давления 5 GPa. Скачкообразное изменение ширины линии комбинационного рассеяния для фонона с частотой 1562 сm⁻¹ свидетельствует о наличии как минимум одного ориентационного перехода в области давлений от 2 до 5 GPa (рис. 4, *c*). Авторы [3] ранее сообщали о двух фазовых переходах при давлениях около 2 и 5.5 GPa, причем переход при давлении 2 GPa является обратимым. Данные наблюдения не были подтверждены, что, вероятно, обусловлено различными исходными фазами образцов фуллерена C₇₀.



Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния фуллерена C_{70} в диапазоне 1400–1800 сm⁻¹ при различных давлениях.

На рис. 5 представлены спектры комбинационного рассеяния фуллерена C_{70} в частотном диапазоне от 1400 до $1800\,\rm cm^{-1}$ при различных давлениях. При давлении

18.8 GPa отчетливо наблюдается расщепление пика с частотой 1567 сm⁻¹ (с ростом давления пик смещается в область более высоких частот). При давлении 18.8 GPa и более в данной области частот можно наблюдать только широкую полосу с центром около 1680 сm⁻¹, что может говорить об определенных преобразованиях в структуре образца. Подобные изменения в спектрах связывают с аморфизацией фуллеренов под давлением [3,17,19].

Ранее с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния было показано, что аморфизация кристаллического фуллерена обратима при давлениях до как минимум 31 GPa [17], что также было подтверждено рентгенограммами образцов, подвергнутых ударноволновому нагружению [6]. Сам процесс аморфизации начинается при давлениях около 12 GPa, и в диапазоне 18–20 GPa фуллерен полностью переходит в аморфное состояние [17–19]. Необратимый переход в аморфную фазу происходит при давлениях порядка 35 GPa [19].

Исходя из представленных дифрактограмм, спектров комбинационного рассеяния, а также полученных нами ранее результатов исследований влияния высокого давления на термоэлектрические свойства фуллерена C_{70} [22], можно предположить, что аморфизация фуллерена C_{70} происходит в диапазоне давлений 14–18 GPa (рис. 2,5). Барическая зависимость ширины линии фонона с частотой 1567 сm⁻¹ (рис. 4, *c*) также подтверждает это предположение. Изменения структуры вещества, как правило, существенно отражаются на термоэлектрических характеристиках и свидетельствуют о преобразованиях во всем объеме исследуемого вещества, тогда как структурные исследования указывают только на локальную трансформацию фаз.

При давлениях выше 18.8 GPa в отдельных спектрах мы наблюдали интенсивные пики, характерные для фуллеренов. Например, в спектре, полученном при давлении 32.8 GPa, присутствует характерный для фуллеренов пик с частотой около $410 \,\mathrm{cm^{-1}}$ (рис. 3). Наличие данного пика свидетельствует о том, что некоторая часть фуллеренов переходит в аморфную фазу не полностью. Это также подтверждает обратимость аморфизации при давлениях порядка 30 GPa [17].

На рис. 6 представлены спектры комбинационного рассеяния фуллерена С70 до и после воздействия давлением порядка 46 GPa. Ранее мы исследовали влияние высокого давления на термоэлектрические свойства фуллерена С₇₀ [22]. Для создания высоких давлений в этих экспериментах использовались ячейки с наковальнями, изготовленными из поликристаллических алмазов "карбонадо". Структура такого синтетического алмаза представляет собой взаимопроникающие каркасы из алмазной и металлокерамической фаз, благодаря чему наковальни имеют хорошую электропроводность и могут быть использованы в качестве контактов к исследуемому образцу. В то же время конструкция ячейки не позволяет исследовать структуру образца в условиях высоких давлений, поэтому в данных экспериментах образцы были исследованы после извлечения из алмазной камеры.



Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния фуллерена С₇₀ до и после воздействия давлением 46 GPa.

В спектре исходного образца, не подвергнутого воздействию высокого давления, можно отметить ряд комбинационных мод, соответствующих фуллеренам (рис. 6). Пик с частотой 496 сm⁻¹ здесь также не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии примесей C_{60} , во всяком случае об их низком содержании [21]. В спектре образца, извлеченного из ячейки с алмазными наковальнями после воздействия давлением 46 GPa, можно отчетливо наблюдать ряд комбинационных мод, соответствующих фуллерену. Ранее аналогичным образом был получен спектр комбинационного рассеяния после нагрузки в 43 GPa, в котором также прослеживались структурные особенности фуллерена [13].

Таким образом, полученный результат может свидетельствовать о более высокой структурной стабильности фуллерена C_{70} по сравнению с C_{60} [8,9]. В то же время в ряде экспериментов нам удалось добиться необратимых преобразований в структуре образца в тех же условиях. Результаты исследований структуры исходного образца, не подвергнутого давлению, свидетельствуют о высокой чистоте и доминировании ГЦК фазы. Учитывая этот момент, можно предположить неоднородность распределения давления в ячейке при осевом сжатии в экспериментах по исследованию термоэлектрических свойств.

Заключение

Таким образом, наши результаты спектроскопических исследований подтверждают наличие как минимум одного ориентационного перехода в области давлений 2-5 GPa, однако структура полученных фаз не была идентифицирована. Аморфизация фуллерена C₇₀ происходит в диапазоне давлений 14–18 GPa. Аморфизация фуллерена C₇₀ частично обратима при гидростатических давлениях порядка 33 GPa, что согласуется с ранее полученными результатами [17]. При осевом сжатии мы наблюдали сохранение структуры фуллерена C₇₀ при давлениях порядка 46 GPa. Данный результат требует дальнейших исследований в условиях гидростатического сжатия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН, 165 (9), 977 (1995). DOI: 10.3367/UFNr.0165.199509a.0977
- W.H. Powell, F. Cozzi, G.P. Moss, C. Thilgen, R.J.-R. Hwu,
 A. Yerin. Pure Appl. Chem., 74 (4), 629 (2002).
 DOI: 10.1351/pac200274040629
- [3] К.П. Мелетов, А.А. Максимов, И.И. Тартаковский. ЖЭТФ, 111 (1), 262 (1997). [К.Р. Meletov, А.А. Maksimov, I.I. Tartakovskii. J. Exp. Theor. Phys., 84, 144 (1997). DOI: 10.1134/1.558143]
- [4] B. Sundqvist. Adv. Phys., 48 (1), 1 (1999).
 DOI: 10.1080/000187399243464
- [5] C. Christides, I.M. Thomas, T.J.S. Dennis, K. Prassides. Europhys. Lett., 22 (8), 611 (1993).
 DOI: 10.1209/0295-5075/22/8/009
- [6] С.Н. Соколов, В.В. Милявский, Т.И. Бородина, А.З. Жук. Рос. хим. журн., 50 (1), 101 (2006).
- [7] B. Sundqvist. Diamond & Rel. Mat., 73, 143 (2017).
 DOI: 10.1016/j.diamond.2016.09.001
- [8] Τ.Π. Μακαροβα. ΦΤΠ, 35 (3), 257 (2001). [T.L. Makarova. Semiconductors, 35 (3), 243 (2001).
 DOI: 10.1134/1.1356145]
- [9] В.Д. Бланк, К.В. Гоголинский, В.Н. Денисов, В.А. Ивденко, Б.Н. Маврин, Н.Р. Серебряная, С.Н. Сульянов. ЖТФ, **72** (12), 49 (2002). [V.D Blank, V.N. Denisov, V.A. Ivdenko, B.N. Mavrin, N.R. Serebryanaya, K.V. Gogolinsky, S.N. Sulyanov. Tech. Phys., **47** (12), 1533 (2002). DOI: 10.1134/1.1529943]
- [10] V.D. Blank, S.G. Buga, G.A. Dubitsky, N.R. Serebryanaya, M.Yu. Popov, B. Sundqvist. Carbon, 36 (4), 319 (1998). DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00234-0
- [11] M. Alvarez-Murga, J.L. Hodeau. Carbon, 82, 381 (2015).
 DOI: 10.1016/j.carbon.2014.10.083
- [12] A.V. Soldatov, G. Roth, A. Dzyabchenko, D. Johnels, S. Lebedkin, C. Meingast, B. Sundqvist, M. Haluska, H. Kuzmany. Science, 293, 680 (2001).
 DOI: 10.1126/science.1061434
- [13] D. Liu, M. Yao, L. Wang, Q. Li, W. Cui, B. Liu, R. Liu, B. Zou, T. Cui, B. Liu, J. Liu, B. Sundqvist, T. Wagberg. J. Phys. Chem. C, **115**, 8918 (2011). DOI: 10.1021/jp2005666
- [14] D. Liu, B. Liu, B. Sundqvist, D. Dong, Zh. Li, D. Liu. Sci. Rep., 6, 38470 (2016). DOI: 10.1038/srep38470
- [15] L. Marques, Y. Skorokhod, R. Soares. Carbon, 82, 599 (2015).
 DOI: 10.1016/j.carbon.2014.10.063

- [16] H. Kawamura, M. Kobayashi, Y. Akahama, H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito. Solid State Commun., 83 (8), 563 (1992). DOI: 10.1016/0038-1098(92)90652-P
- [17] N. Chandrabhas, A.K. Sood, D.V. Muthu, C.S. Sundar,
 A. Bharathi, Y. Hariharan, C.N. Rao. Phys. Rev. Lett., **73** (25),
 3411 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevLett.73.3411
- [18] A.K. Sood, N. Chandrabhas, D.V.S. Mumu, Y. Hariharan,
 A. Bharathi, C.S. Sundar. Philosophical Magazine B, 70 (3),
 347 (1994). DOI: 10.1080/01418639408240211
- [19] S. Wasa, K. Suito, M. Kobayashi, A. Onodera. Solid State Commun., 114 (4), 209 (2000).
 DOI: 10.1016/S0038-1098(00)00024-7
- [20] P.H.M. van Loosdrecht, M.A. Verheijen, H. Meekes, P.J.M. van Bentum, G. Meijer. Phys. Rev. B, 47 (12), 7610 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevB.47.7610
- [21] D.S. Bethune, G. Meijer, W.C. Tang, H.J. Rosen, W.G. Golden,
 H. Seki, C.A. Brown, M.S. de Vries, Chem. Phys. Lett.,
 179 (1), 181 (1991). DOI: 10.1016/0009-2614(91)90312-W
- [22] Д.Н. Соколовский, Я.Ю. Волкова, В.Х. Осадченко, А.Н. Бабушкин. Изв. УНЦ РАН, 1, 13 (2023). DOI: 10.31040/2222-8349-2023-0-1-13-18