

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Молекулярные комплексы фуллерена при высоком давлении

К.П. Мелетов

В настоящем обзоре, посвящённом молекулярным комплексам фуллерена, рассмотрены работы последнего десятилетия о свойствах донорно-акцепторных комплексов фуллерена, выполненных методами комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгеноструктурного анализа (РСА) при высоком давлении с использованием алмазных наковален. Рассмотрены вопросы переноса заряда от молекулярного донора к акцептору-фуллерену при высоком давлении, кинетика фотополимеризации при нормальном и высоком давлении, энергетический барьер фотополимеризации, определены типы образующихся фотоолигомеров и исследована их термическая устойчивость.

Ключевые слова: фуллерен, молекулярные комплексы, высокое давление, комбинационное рассеяние света, рентгеноструктурный анализ, фотополимеризация

PACS numbers: 64.70.kt, 64.70.km, 61.05.cp, 33.20.Fb

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2026.04.040126>

Содержание

1. Введение (1055).
 2. Методы исследований (1056).
 3. Выбор образцов и особенности их структуры (1057).
 4. Кристаллическая структура и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов комплексов фуллерена под давлением (1058).
 5. Фотопревращения в комплексах фуллерена (1059).
 6. Кинетика фотополимеризации и энергия активации (1062).
 7. Термическая устойчивость и кинетика разрушения фото-олигомеров (1065).
 8. Фотополимеризация под давлением: кинетика и энергия активации (1068).
 9. Перенос заряда в молекулярных комплексах фуллерена под давлением (1071).
 10. Заключение (1072).
- Список литературы (1074).

1. Введение

Синтез донорно-акцепторных комплексов фуллерена и изучение их кристаллической структуры, электрических, магнитных и оптических свойств при нормальных условиях и при высоком давлении вызывает заметный интерес [1–6]. Донорно-акцепторные комплексы фуллерена являются кристаллами с ван-дер-ваальсовым взаимодействием с чередующимися слоями молекул акцептора–фуллерена и молекул донора. В качестве донора

выбираются металлоорганические молекулы различного типа, и при определённом выборе доноров получают ионные комплексы, в которых электроны с молекулярного донора переходят на молекулу акцептора–фуллерена в процессе синтеза и образуются электропроводящие комплексы. При другом выборе донора перенос заряда на молекулу акцептора в процессе синтеза нет и получаются нейтральные диэлектрические донорно-акцепторные комплексы. Особое место в этом ряду занимают фуллериды, представляющие из себя интеркалированный щелочными металлами фуллерит MC_{60} , где $M = K, Ca, Rb$ и т.д., в которых происходит перенос заряда от атома металла на молекулу фуллерена. Получаемые образцы являются металлами и демонстрируют переход в сверхпроводящее состояние, например, для KC_{60} при достаточно низкой температуре 16 K [7]. В образцах K_3C_{60} и Rb_3C_{60} происходит перенос трёх электронов на молекулу фуллерена, и они имеют более высокую температуру сверхпроводящего перехода [8].

В нейтральных донорно-акцепторных комплексах фуллерена с увеличением давления электронные уровни НОМО молекулярного донора и LUMO акцептора–фуллерена сближаются и перекрываются их электронные оболочки увеличивается. Это стимулирует перенос заряда с молекулы донора на молекулу акцептора–фуллерена и может изменить их электрические и оптические свойств. Сближение молекул фуллерена в слоях комплекса при высоком давлении может привести и к возникновению ковалентных связей между ними с образованием олигомеров или полимерных структур. Образование ковалентных связей между соседними молекулами фуллерена обусловлено наличием тридцати ненасыщенных двойных $C = C$ связей с sp^2 -гибридизацией электронов в углеродном каркасе молекулы. При облучении интенсивным видимым светом в поверхностном слое кристаллов и плёнок C_{60} образуются фотополимеры [9]; упорядоченные полимерные цепочки образуются при интеркаливании фуллерена щелочными металлами [10, 11]. При обработке

К.П. Мелетов

Институт физики твёрдого тела им. Ю.А. Осипяна РАН,
ул. Академика Осипяна 2, 142432 Черноголовка,
Московская обл., Российская Федерация
E-mail: mele@issp.ac.ru

Статья поступила 26 февраля 2026 г.,
после доработки 24 апреля 2026 г.

фуллерена в условиях высокого давления и температуры образуются структурно-упорядоченные полимеры C_{60} высокого давления [12, 13]. Полимеризация происходит вследствие реакции $[2 + 2]$ -циклоприсоединения с разрушением двойных $C = C$ связей молекулы C_{60} и образованием одиночных связей между атомами углерода соседних молекул с sp^3 -гибридизацией электронов. Симметрия молекулы понижается, вырожденные колебательные моды расщепляются, а жёсткость каркаса молекулы уменьшается. Это приводит к смягчению полносимметричной дыхательной $A_g(1)$ моды и $A_g(2)$ РР-моды, отвечающей синфазным тангенциальным колебаниям атомов углерода с одновременным сжатием углеродного пятиугольника и растяжением углеродного шестиугольника. Частота $A_g(2)$ РР-моды в различных полимерных структурах фуллерена последовательно уменьшается с увеличением числа межмолекулярных связей и sp^3 -гибридизованных электронных орбиталей в молекуле C_{60} [12–15].

В спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) нейтральных донорно-акцепторных комплексов фуллерена при высоком давлении наблюдается расщепление внутримолекулярных фононных мод $H_g(1) - H_g(8)$ и смягчение $A_g(2)$ РР-моды молекулы C_{60} . Впервые это наблюдалось в донорно-акцепторном комплексе $C_{60} * TMTSF * 2(CS_2)$ [$C_{60} * C_{12}H_{12}Se_4S_4$] при давлении ~ 5 ГПа [16]. Изменения в спектре подобны трансформации спектров КРС полимеров фуллерена высокого давления, детали которой различны для разных полимерных модификаций фуллерена [17–19]. В спектрах КРС комплекса фуллерена с ферроценом $C_{60} * \{FeCr_2\}_2$ [$C_{60} * Fe_2C_{10}H_{10}$] при давлении ~ 5 ГПа наблюдался фазовый переход, связанный, предположительно, с переносом заряда и образованием ковалентных связей между молекулами в слоях фуллерена [6]. Аналогичные изменения в спектрах КРС комплексов $Ni(nPr_2dte)_2 * (C_{60})_2$ [$NiC_{14}H_{28}N_2S_4 * (C_{60})_2$] и $Cu(nPr_2dte)_2 * (C_{60})_2$ [$CuC_{14}H_{28}N_2S_4 * (C_{60})_2$] при высоком давлении наблюдались при $\sim 2,5$ ГПа [20]. Исследование нейтрального донорно-акцепторного комплекса фуллерена $\{Cd(dedtc)_2\}_2 * C_{60}$ [$C_{20}H_{40}Cd_2N_4H_8 * C_{60}$] при высоком давлении методами КРС и рентгеноструктурного анализа (РСА) показало характерные изменения спектров вблизи $\sim 2,5$ ГПа несмотря на гладкую и непрерывную зависимость параметров и объёма кристаллической ячейки от давления [21]. Исследования при высоком давлении методами РСА и КРС комплекса $\{Cd(Et_2dte)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$ [$C_{38}H_{76}Cd_2N_{10}S_8 * C_{60}$] и комплекса $\{Zn(Et_2dte)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$ [$C_{38}H_{76}Zn_2N_{10}S_8 * C_{60}$] показали гладкую и непрерывную зависимость параметров кристаллической структуры до ~ 3 ГПа, хотя в спектрах КРС этих комплексов вблизи $\sim 2,5$ ГПа наблюдается смягчение полносимметричной $A_g(2)$ и расщепление вырожденных H_g мод, характерное для образования ковалентных связей между молекулами фуллерена. Наименьшие расстояния между молекулами в слоях фуллерена комплексов при этом давлении превышают аналогичные расстояния в полимерах фуллерена высокого давления, и образование ковалентных связей не связано с критическим сближением молекул. Наблюдаемые изменения в спектрах КРС являются результатом фотопревращений с образованием фото-олигомеров: они происходят при использовании сильно поглощаемого света зелёного лазера $\lambda = 532$ нм, ослабевают с уменьшением интенсивности лазера, а при использовании слабо поглощаемого света инфракрасного лазера с $\lambda = 785$ нм

исчезают [22, 23]. Фотопревращение имеет термоактивный характер и его кинетика определяется температурой и энергетическим барьером, величина которого уменьшается с ростом давления [23]. В перечисленных выше комплексах фотополимеризации при нормальных условиях нет, независимо от интенсивности лазерного излучения, и она возникает только при высоком давлении. В комплексах $\{Pt(dbdte)_2\} * C_{60}$ [$C_{30}H_{28}PtN_2S_4 * C_{60}$] и $Pt(nPr_2dte)_2 * (C_{60})_2$ [$C_{14}H_{28}PtN_2S_4 * (C_{60})_2$], в которых молекулярный донор содержит атомы платины, фотополимеризация наблюдается и при нормальных условиях, как и в кристаллах фуллерена [9, 24–26].

Признаки переноса заряда при высоком давлении наблюдались в молекулярном комплексе фуллерена с ферроценом $C_{60} * \{FeCr_2\}_2$ [27–29]. Классический перенос заряда с атома металла на молекулу фуллерена происходит в интеркалированном фуллерите KC_{60} , в спектрах КРС которого наблюдалось смягчение внутримолекулярной $A_g(2)$ моды примерно на 6 см^{-1} [10]. В образцах K_3C_{60} и Rb_3C_{60} перенос трёх электронов на молекулу фуллерена приводит к смягчению $A_g(2)$ моды на $\sim 18\text{ см}^{-1}$ [32], а эмпирическое правило предполагает смягчение примерно на 6 см^{-1} на каждый перенесённый электрон [10, 11, 30]. В молекулярных комплексах фуллерена перенос одного электрона должен приводить к смягчению $A_g(2)$ моды на $\sim 6\text{ см}^{-1}$, а при образовании фото-олигомеров разного типа $A_g(2)$ мода в спектрах КРС должна расщепиться на несколько полос с меньшей частотой [31]. Поэтому для однозначного разделения процессов переноса заряда и фотополимеризации при высоком давлении наряду с исследованиями КРС необходимы и структурные исследования, поскольку данные РСА дают возможность точного определения образования ковалентных связей между соседними молекулами фуллерена [22, 23, 28].

В настоящем обзоре обобщены результаты многолетних исследований нейтральных донорно-акцепторных комплексов фуллерена методами КРС и РСА при нормальном и высоком давлении [16, 20–29, 31–33]. Систематизированы данные по фотополимеризации в слоях фуллерена различных комплексов: изучена кинетика фотополимеризации при нормальном и высоком давлении, установлена природа энергетических барьеров и определена их величина, проведено сравнение с аналогичными данными для кристаллов фуллерена. Изучена термическая устойчивость фото-олигомеров, определена кинетика их теплового разрушения и величина энергетического барьера, разделяющего мономер и фото-олигомеры.

2. Методы исследований

Молекулярные комплексы фуллерена синтезировались в условиях медленного испарения растворов фуллерена и молекулярного донора в различных органических растворителях по методу, описанному в [1]. В комплексах слои плотно упакованных молекул фуллерена чередуются со слоями молекулярного донора. Молекулы в слоях фуллерена имеют близкую к гексагональной координацию и при нормальных условиях изолированы друг от друга. Ковалентных $C - C$ связей между соседними молекулами фуллерена нет, а наименьшие расстояния между ними таковы, что образуются многочисленные ван-дер-ваальсовы $C \dots C$ контакты с характерной длиной $3,3 - 3,7$ Å.

Спектры КРС измерялись в геометрии обратного рассеяния на спектрографе Acton SpectraPro-2500i с

охлаждаемым детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus. Лабораторные рентгеновские исследования проводились на четырёхкружном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini-R. Для всех измерений использовались хорошо ограненные монокристаллы с зеркальной поверхностью, имеющие форму пластин с размерами в плоскости ~ 100 мкм и толщиной до ~ 20 мкм. Для возбуждения спектров КРС использовались твердотельный одномодовый лазер с диодной накачкой и длиной волны излучения 532 нм или инфракрасный твердотельный лазер с длиной волны излучения 785 нм. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50 $\times$ в пятно диаметром $\sim 1,3$ мкм. Линия лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью краевого фильтра с оптической плотностью $OD = 6$ и полосой пропускания от ~ 60 см $^{-1}$, а интенсивность лазера непосредственно перед алмазными наковальнями составляла 700 мкВт. Спектральные измерения при высоком давлении проводились с помощью камеры с алмазными наковальнями типа Мао-Белла. Рентгеновские измерения проводились с помощью камеры высокого давления с алмазными наковальнями типа Беллера с коническими опорными площадками, что увеличивает угловую апертуру и улучшает условия эксперимента. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь метилового и этилового спиртов в пропорции 4:1, а калибровка давления производилась по спектральному положению R_1 -линии люминесценции микрокристаллов рубина [34, 35].

3. Выбор образцов и особенности их структуры

Из множества возможных комплексов фуллерена, описание и классификация которых подробно изложены в

начальной части введения, в обзоре рассмотрены только нейтральные донорно-акцепторные комплексы, содержащие в качестве молекулярного донора металлоорганические молекулы дитиокарбаматов двухвалентных металлов. Синтез этих образцов, их структурные, магнитные и проводящие свойства при нормальных условиях детально описаны в работе [4]. Выбор образцов связан с тем, что главной целью было исследование поведения таких комплексов при высоком давлении и различной температуре методами спектроскопии КРС и РСА в условиях сближения молекул донора и акцептора, а также молекул акцептора между собой. Основное внимание уделялось возможной активации переноса заряда при усилении донорно-акцепторного взаимодействия с ростом давления, а также усилению взаимодействия между молекулами в слоях фуллерена и возможное образование ковалентных связей между ними при их сближении. Выбор конкретных комплексов для исследования определялся доступностью образцов, синтезированных коллегами-химиками, качеством получаемых монокристаллов, совершенством их кристаллической структуры (однофазные образцы без микродвойников), хорошими оптическими характеристиками и качественными спектрами КРС. Для получения кристаллов нейтральных донорно-акцепторных комплексов использовались в основном металлоорганические доноры, содержащие атомы кадмия, цинка, ртути, платины, никеля, меди и железа.

Монокристаллы комплексов имеют слоистую структуру с чередующимися слоями молекул акцептора – фуллерена и металлоорганических молекул молекулярного донора. Расположения металлоорганических молекул донора и акцептора – фуллерена в кристалле комплекса $\{Cd(Et_2dtc)_2 \cdot DABCO \cdot C_{60} \cdot (DABCO)_2$ при давлении 0,66 ГПа изображено в левой части рис. 1. Кристалл комп-

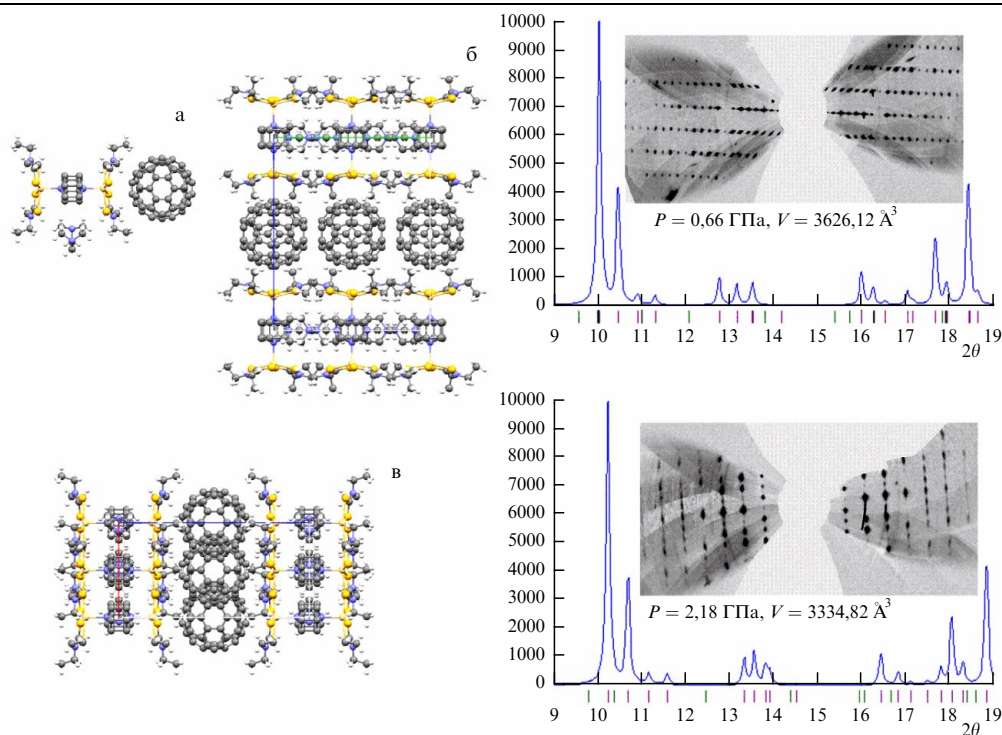


Рис. 1. Слева — расположение слоёв металлоорганических молекул донора и акцептора – фуллерена в $\{Cd(Et_2dtc)_2 \cdot DABCO \cdot C_{60} \cdot (DABCO)_2$ при давлении 0,66 ГПа: (а) структура молекулы комплекса, (б) вид вдоль кристаллографической a -оси, (в) вид вдоль кристаллографической b -оси. Справа — дифрактограммы, полученные из CIF-файлов, и экспериментальные сечения обратного пространства $0kl_{0,66}$ и $0kl_{2,18}$ кристаллов комплекса при 0,66 и 2,18 ГПа.

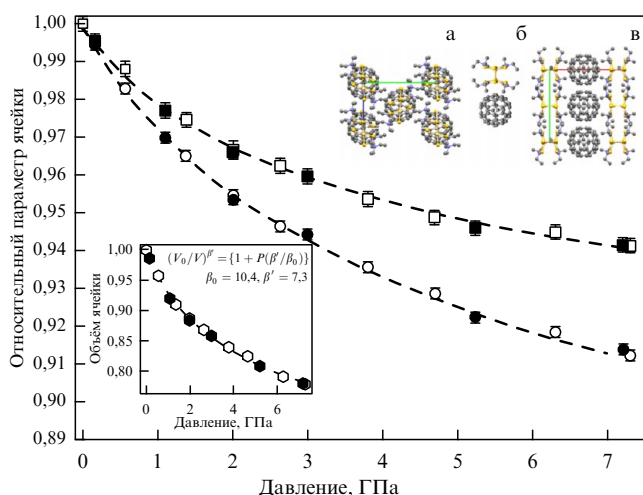


Рис. 2. Барическая зависимость параметров решётки кристалла комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 * C_{60}$. Круглые символы — расстояние между слоями, a/a_0 , квадраты — наименьшее расстояние между молекулами фуллерена d/d_0 . Вставки: (а) вид вдоль оси a , (б) структура молекулы комплекса, (в) вид вдоль оси c , внизу: барическая зависимость объёма ячейки V/V_0 . Светлые и тёмные символы — прямой и обратный ходы давления. Пунктир — аппроксимация уравнением состояния Мурнагана.

лекса имеет тетрагональную структуру, группа $Pbam$, $Z = 2$, с параметрами ячейки при этом давлении $a = 10,326 \text{ \AA}$, $b = 16,891 \text{ \AA}$, $c = 20,790 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 3626,12 \text{ \AA}^3$ [20]. Молекула C_{60} в слоях фуллерена комплекса имеет шесть соседей с близкой к гексагональной координации, ковалентных C–C связей между ними при нормальных условиях нет. В левой части рисунка на вставке (а) показана структура молекулы комплекса, на вставке (б) — вид на элементарную ячейку вдоль кристаллографической a -оси, а на вставке (в) — вид на элементарную ячейку вдоль кристаллографической b -оси. В правой части рис. 1 показаны дифрактограммы кристаллов комплекса и сечения обратного пространства $0kl_{0,66}$ и $0kl_{2,18}$ при давлениях 0,66 ГПа и 2,18 ГПа. Аналогичное строение и свойства имеет и близкий по составу комплекс $\{Zn(Et_2dtc)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$, монокристаллы которого имеют такую же структуру и близкие свойства. Несколько другое строение имеет молекула комплекса фуллерена $\{Cd(dedtc)_2\}_2 * C_{60}$, монокристалл которого имеет другую структуру, который также исследовался при высоком давлении методами КРС и РСА. Строение молекулы этого комплекса и вид на элементарную ячейку вдоль кристаллографических a - и c -осей приведены на вставках (а), (б) и (в) рис. 2.

4. Кристаллическая структура и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов комплексов фуллерена под давлением

Первое детальное исследование молекулярного комплекса фуллерена при высоком давлении с параллельным использованием методов КРС и РСА было выполнено для нейтрального комплекса фуллерена $\{Cd(dedtc)_2\}_2 * C_{60}$ ($C_{20}H_{40}Cd_2N_4 * C_{60}$) [21]. Монокристаллы комплекса имеют микродвойниковую структуру и детальный структурный анализ с определением точных координат атомов затруднён, однако параметры кри-

сталлической решётки и их зависимость от давления определяются с достаточной точностью. Кристаллы комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 * C_{60}$ имеют моноклинную структуру $P2_1/c$, $Z = 2$, с параметрами элементарной ячейки $a = 16,368 \text{ \AA}$, $b = 17,056 \text{ \AA}$, $c = 10,665 \text{ \AA}$, $\beta = 100,058^\circ$ и $V = 2931,63 \text{ \AA}^3$ [21, 31, 33]. На вставках (а), (б) и (в) в верхней части рис. 2 показано строение молекулы этого комплекса и вид на элементарную ячейку вдоль кристаллографических a - и c -осей. При нормальных условиях C–C связей между соседними молекулами нет, а наименьшее расстояние между ними составляет $10,058 \text{ \AA}$ (четыре соседа) и $10,665 \text{ \AA}$ (два соседа). На рисунке 2 светлыми (тёмными) символами показана барическая зависимость параметра ячейки, a/a_0 перпендикулярно слоям комплекса при прямом (обратном) ходе давления. Пунктирной линией показана аппроксимация экспериментальной зависимости уравнением состояния типа Мурнагана:

$$\left(\frac{a_0}{a}\right)^{\beta'} = \left\{1 + P \left(\frac{\beta'}{\beta_0}\right)\right\}, \quad (1)$$

где $\beta_0 = 26,1 \text{ ГПа}$ — одномерный аналог объёмного модуля, $\beta' = 20,4$ — его производная. Квадратными символами на рисунке показана барическая зависимость минимального расстояния между молекулами в слоях фуллерена d/d_0 , где $d = 1/2(b^2 + c^2)^{1/2}$, b и c — параметры кристаллической ячейки вдоль слоёв. Пунктирной линией на рисунке показана аппроксимация экспериментальной зависимости уравнением состояния типа Мурнагана:

$$\left(\frac{d_0}{d}\right)^{\beta'} = \left\{1 + P \left(\frac{\beta'}{\beta_0}\right)\right\} \quad (2)$$

с параметрами $\beta_0 = 29,9 \text{ ГПа}$ и $\beta' = 37,7$. На вставке в нижней части рис. 2 изображена барическая зависимость объёма элементарной ячейки от давления. Пунктир — аппроксимация эксперимента уравнением состояния типа Мурнагана:

$$\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\beta'} = \left\{1 + P \left(\frac{\beta'}{\beta_0}\right)\right\} \quad (3)$$

с параметрами $\beta_0 = 10,4 \text{ ГПа}$ и $\beta' = 7,3$. Значения параметров уравнения Мурнагана характерны для молекулярных кристаллов и отражают большую сжимаемость комплексов, как, например, в молекулярных кристаллах нафталина и фуллерена [22, 37–39]. Объёмный модуль комплекса ожидаемо меньше объёмных модулей планарного ромбоэдрического и тетрагонального полимеров C_{60} , и близок к объёмному модулю кристаллов чистого фуллерена [39, 40]. Отметим, что минимальные расстояния между молекулами фуллерена в ромбоэдрическом и тетрагональном полимерах C_{60} высокого давления составляют $9,25 \text{ \AA}$ и $9,12 \text{ \AA}$ [40]: это заметно меньше минимального расстояния $9,465 \text{ \AA}$ между молекулами фуллерена комплекса при максимальном давлении 7 ГПа. Образование ковалентных связей между ними при этих давлениях невозможно, а оценки по формуле (2) показывают, что гипотетически такая возможность может появиться при давлении выше 17 ГПа.

Спектры КРС комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 * C_{60}$ в диапазоне $230–1650 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре и дав-

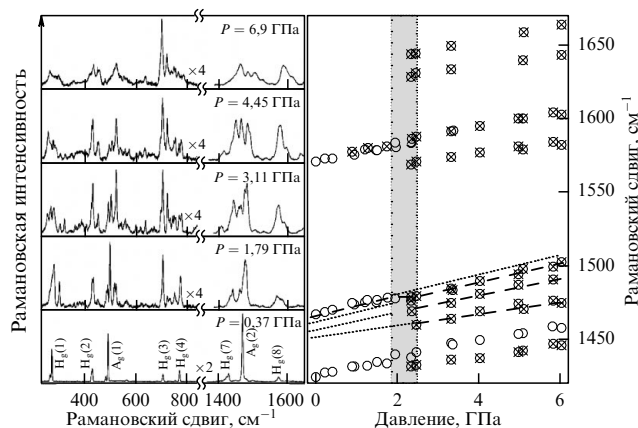


Рис. 3. Слева — спектры КРС комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 * C_{60}$ при комнатной температуре и давлении до ~ 7 ГПа. Справа — барическая зависимость фоновых мод в области $A_g(2)$, $H_g(7)$ и $H_g(8)$ мод. Круглые символы — $A_g(2)$, $H_g(7)$ и $H_g(8)$ моды, круглые символы с крестом — расщеплённые компоненты этих мод. Пунктир — линейная аппроксимация. Область фотопревращения заштрихована.

лении до 7 ГПа показаны в левой части рис. 3. Интенсивность полос молекул донора на два порядка меньше чем у фуллерена, поэтому в спектре комплекса доминируют внутримолекулярные моды C_{60} , и он в целом идентичен спектру фуллерена [32]. Это характерная черта почти всех молекулярных комплексов фуллерена за исключением комплекса с ферроценом, в спектре которого видны некоторые интенсивные полосы молекулы донора. В спектрах не представлена область очень интенсивной T_{2g} моды алмаза 1332 см^{-1} из-за подавляющего вклада в рассеяние света алмазными наковальнями [36]. С ростом давления большинство фоновых мод комплекса сдвигаются в сторону высоких энергий, за исключением $H_g(3)$ моды, которая сдвигается в сторону низких энергий. Спектры регистрировались в фиксированной точке образца при постоянной мощности в пятне лазерного возбуждения: их вид слабо меняется до давления ~ 2 ГПа. Выше него расщепляются вырожденные $H_g(2)–H_g(8)$ моды и невырожденная $A_g(2)$ мода, а интенсивность новых компонент растёт с увеличением времени облучения образца. Расщепление H_g мод обусловлено понижением симметрии молекулы C_{60} , а расщепление невырожденной $A_g(2)$ моды имеет другую природу и вызвано образованием димеров и олигомеров C_{60} с разным количеством sp^3 -связей на молекулу и разной частотой расщеплённых компонент $A_g(2)$ моды [12, 13, 18, 19]. При обратном ходе давления спектры воспроизводят картину прямого хода до нормального, вблизи которого восстанавливается исходный спектр. В правой части рис. 3 круглыми символами приведена барическая зависимость частот $A_g(2)$, $H_g(7)$ и $H_g(8)$ мод при увеличении давления до ~ 6 ГПа. Частоты этих мод линейно растут до 2 ГПа, затем они расщепляются на несколько компонент. Расщеплённые компоненты отмечены на рисунке круглыми символами с крестом, и при дальнейшем росте давления их частота также линейно увеличивается. Пунктиром на рисунке показана линейная аппроксимация экспериментальной зависимости расщеплённых компонент $A_g(2)$ моды, продолжение которой к нормальному давлению даёт значения частот $1468,5$, 1463 , $1458,6$ и $1453,2\text{ см}^{-1}$, отвечающих частоте $A_g(2)$ моды в мономере, димере, одиночных и сдвоенных линейных цепочках фуллерена [12, 13, 31].

5. Фотопревращения в комплексах фуллерена

Резкие изменения структуры спектров КРС при высоком давлении принято связывать с фазовыми переходами [3, 6, 16, 20, 33, 41, 42]. Вместе с тем, облучение светом может приводить к фотопревращениям и вызвать изменения спектров КРС в кристаллах фуллерена [9, 43, 44]. Можно предположить, что свет лазера вызывает фотополимеризацию в слоях фуллерена комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 * C_{60}$ и наблюдаемые изменения в спектрах могут быть связаны именно с нею. Известно, что при нормальных условиях излучение зелёного лазера $\lambda = 532\text{ нм}$ с плотностью мощности в пятне облучения до 10000 Вт см^{-2} не вызывает никаких изменений в спектрах КРС комплекса в течение многих часов. Увеличение мощности приводит к перегреву образца вплоть до его деградации и разрушения молекул фуллерена [45]. С другой стороны, известно, что давление стимулирует фотополимеризацию, например, в линейном орторомбическом полимере фуллерена небольшое давление приводит к образованию ковалентных связей между молекулами фуллерена соседних полимерных цепочек [46]. Можно предположить, что изменения в спектре КРС комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 * C_{60}$ при давлении выше 2 ГПа связаны с образованием фотополимера в слоях фуллерена внутри пятна лазерного освещения. Это подтверждают и рентгеноструктурные данные, которые демонстрируют гладкую и непрерывную зависимость всех параметров кристаллической ячейки от давления. Кроме этого, минимальные расстояния между молекулами фуллерена в комплексе при давлении 2 ГПа значительно больше, чем в кристаллах полимеров фуллерена высокого давления и могут приблизиться к ним лишь при давлении выше 17 ГПа. Измерения спектров КРС при облучении образцов зелёным лазером $\lambda = 532\text{ нм}$ мощностью 700 мВт перед наковальнями подтверждают это предположение. Результаты этих измерений приведены на левой панели рис. 4, где показана эволюция спектров КРС при длительной экспозиции в фиксированной точке образца в спектральной области вблизи $A_g(2)$, $H_g(7)$ и $H_g(8)$ мод при $\sim 3,6$ ГПа. В этих условиях в спектре КРС появляются новые полосы, отмеченные пунктирными стрелками, их интенсивность растёт с увеличением времени облучения, а сплошной стрелкой отмечена исходная полоса $A_g(2)$ моды. Появляются новые компоненты полосы $A_g(2)$ РР-моды с частотами 1468 , 1487 и 1493 см^{-1} , а расщепление между ними и исходной $A_g(2)$ РР-модой 12 и 6 см^{-1} указывают на их принадлежность димерам и линейным цепочкам фуллерена [12, 13, 18, 19, 31]. На правой панели приведена экспериментальная зависимость относительной интегральной интенсивности новых полос от времени облучения, пунктир — функция экспоненциального роста. Эти данные однозначно указывают на фотополимеризацию в слоях фуллерена комплекса при высоком давлении.

На рисунке 5 показана эволюция спектров КРС комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 * C_{60}$ при облучении лазером с временами экспозиции от $0,3$ до $2,7$ часа и трёх давлениях $1,6$, $4,3$ и $6,3$ ГПа. На левой и правой панелях изменений в спектре КРС нет, а на центральной панели видны характерные для фотополимеризации изменения, аналогичные приведенным на предыдущем рисунке. На вставке средней панели рисунка показано максимальное содержание фотополимера при различном давлении в

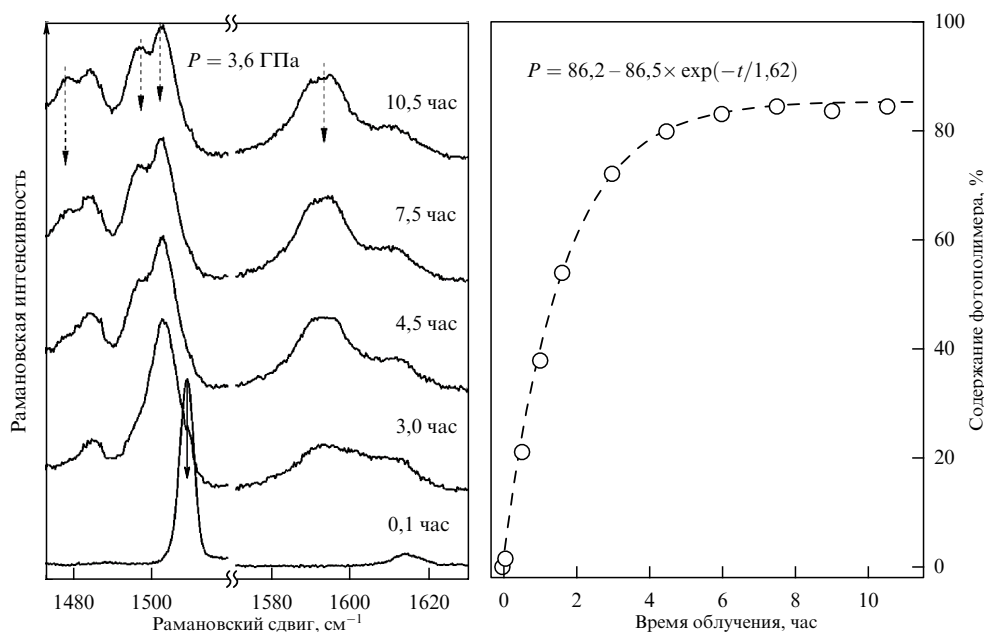


Рис. 4. Спектры КРС комплекса $\{\text{Cd}(\text{dedtc})_2\}_2 * \text{C}_{60}$ в области $A_g(2)$, $H_g(7)$ и $H_g(8)$ мод при $P = 3,6$ ГПа и длительном облучении лазером $\lambda = 532$ нм мощностью 700 мВт. Пунктирные стрелки — вновь образующиеся полосы, сплошная стрелка — исходная полоса $A_g(2)$ моды. Справа: зависимость содержания фотополимера от времени, пунктир — функция экспоненциального роста.

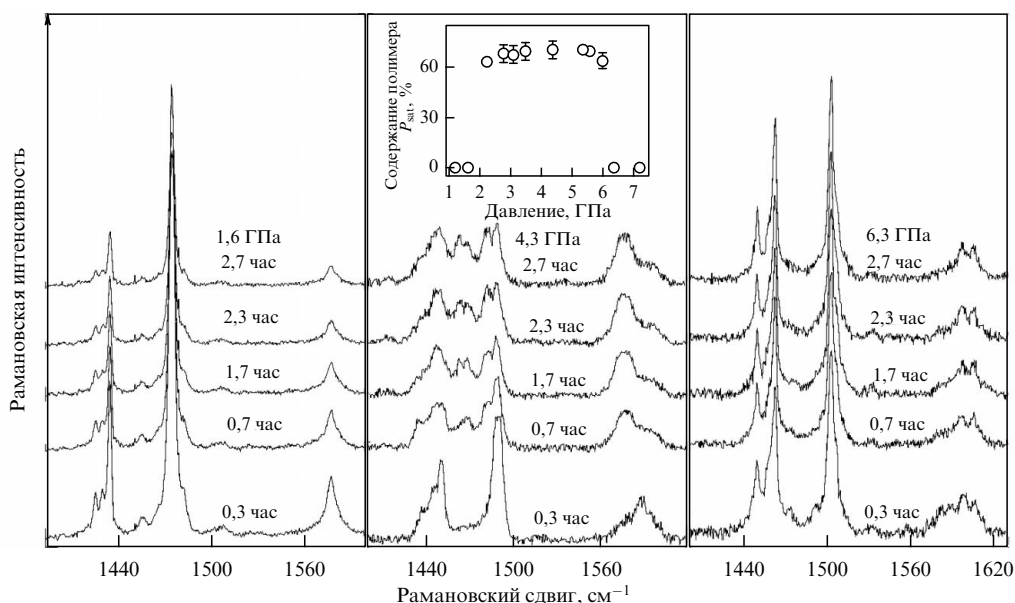


Рис. 5. Спектры КРС комплекса $\{\text{Cd}(\text{dedtc})_2\}_2 * \text{C}_{60}$ в зависимости от времени облучения: $P = 1,6$ ГПа (слева), $P = 4,3$ ГПа (в центре) и $P = 6,3$ ГПа (справа), лазер $\lambda = 532$ нм, мощность 700 мВт. На вставке: максимальное содержание фотополимера в пятне облучения лазера при разном давлении.

условиях насыщения процесса фотополимеризации при длительной экспозиции. Облучение $\{\text{Cd}(\text{dedtc})_2\}_2 * \text{C}_{60}$ светом в диапазоне давлений от $\sim 2,5$ до $\sim 6,3$ ГПа приводит к фотополимеризации, а вне этого диапазона вплоть до максимального давления 17 ГПа её нет. Таким образом, уменьшение расстояния между молекулами фуллерена при высоком давлении в слоях комплекса $\{\text{Cd}(\text{dedtc})_2\}_2 * \text{C}_{60}$ не является ключевым фактором для возникновения фотополимеризации. Отметим, что выход фотополимера определяется временем облучения и мощностью лазера, а фото-олигомеры образуются в поверхностном слое толщиной ~ 1 мкм, в котором происходит полное поглощение света зелёного лазера с

$\lambda = 532$ нм фуллереном [47]. Поэтому фото-олигомеры легко обнаружить в спектрах КРС, но они не видны при использовании РСА, так как вклад рентгеновского рассеяния от пятна в приповерхностном слое с микронными размерами на порядки меньше объёмного.

Экспериментальные результаты для комплекса $\{\text{Cd}(\text{dedtc})_2\}_2 * \text{C}_{60}$ при высоком давлении свидетельствуют об изменениях в спектрах КРС, глубина которых обусловлена интенсивностью и длительностью лазерного облучения, а также приложенным давлением. Очевидно, что для фотополимеризации необходимо эффективное поглощение света фуллереном, которое велико для зелёного лазера с $\lambda = 532$ нм [47]. При использовании

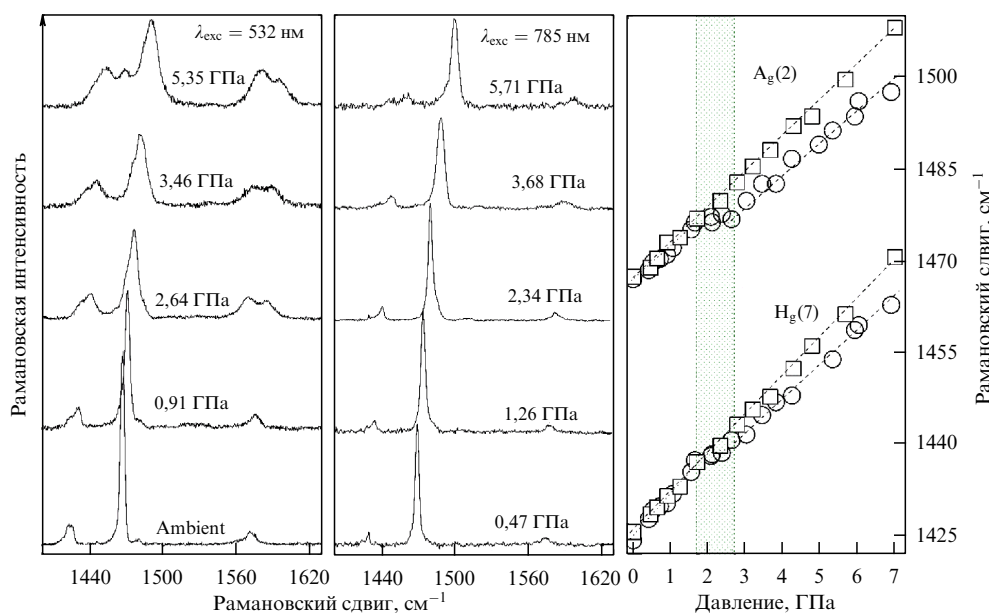


Рис. 6. Спектры КРС комплекса $\{Cd(Et_2dtc)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$ до 5,7 ГПа, зелёный лазер $\lambda = 532$ нм (слева), инфракрасный лазер $\lambda = 785$ нм (центр). Барическая зависимость частоты $A_g(2)$ и $H_g(7)$ мод: круглые символы — $\lambda = 532$ нм, квадратные символы — $\lambda = 785$ нм (справа).

инфракрасного лазера с $\lambda = 785$ нм фотополимеризация должна быть ослаблена: поглощение света фуллереном на этой длине волны на два порядка меньше чем, чем при $\lambda = 532$ нм [47, 48]. Измерения спектров КРС с использованием зелёного и инфракрасного лазеров были выполнены для комплексов $\{Cd(Et_2dtc)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$ и $\{Zn(Et_2dtc)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$ [22, 23]. Монокристаллы этих комплексов имеют хорошее качество и определение структуры с координатами атомов возможно, как при нормальном, так и при высоком давлении. Кристаллы комплекса $\{Cd(Et_2dtc)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$ имеют тетрагональную структуру, группа $Pbam$, $Z = 2$, с параметрами ячейки при нормальных условиях $a = 10,583$ Å, $b = 17,178$ Å, $c = 21,273$ Å, $V = 3867$ Å³ [22]. Молекула C_{60} в слоях фуллерена комплекса имеет шесть соседей, ковалентных C–C связей между ними при нормальных условиях нет, и они не образуются вплоть до максимального в эксперименте давления 3 ГПа. Непрерывная и гладкая барическая зависимость параметров ячейки признаков фазовых превращений не содержит. В соответствии с данными РСА, наименьшее расстояние между центрами молекул C_{60} при нормальных условиях составляет $d = 10,088$ Å (четыре соседа) и $d' = 10,583$ Å (два соседа). При максимальном в эксперименте давлении 3 ГПа оно составляет 9,659 Å, это значительно больше характерного для планарных полимеров фуллерена высокого давления, расстояние между центрами молекул 9,25 Å и 9,12 Å, которое в исследуемом комплексе можно ожидать при давлении выше 17 ГПа [12, 13, 40].

На рисунке 6 приведены спектры КРС при высоком давлении комплекса $\{Cd(Et_2dtc)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$ и возбуждении зелёным лазером с $\lambda = 532$ нм (слева) и инфракрасным лазером с $\lambda = 785$ нм (центр) мощностью до 500 мкВт перед наковальнями. Измерения проводились в фиксированной точке образца при постоянной мощности и экспозиции лазера, и последовательном увеличении давления до 5,7 ГПа. Отметим, что в спектре КРС комплекса, как и в большин-

стве молекулярных комплексов фуллерена, доминируют полосы C_{60} [32].

Начальные спектры на обеих панелях одинаковы, полосы сдвигаются с ростом давления в сторону более высоких энергий, а разница в их поведении появляется при давлении выше 2 ГПа. На левой панели полосы уширяются и расщепляются, в то время как на центральной панели они остаются узкими. Отметим, что изменения на левой панели аналогичны тем, которые наблюдались ранее для комплекса $\{Cd(dedtc)\}_2 * C_{60}$: они усиливаются с увеличением длительности облучения [21, 22]. В спектрах на центральной панели, полученных при таких же условиях с использованием инфракрасного лазера $\lambda = 785$ нм, подобных изменений нет во всём диапазоне давлений. Излучение инфракрасного лазера $\lambda = 785$ нм значительно слабее поглощается образцом и недостаточно для фотополимеризации. Отметим, что увеличение мощности или длительности облучения не меняет ситуацию, однако она может измениться при увеличении давления вследствие сдвига спектра поглощения фуллерена ближе к лазерной линии $\lambda = 785$ нм. Действительно, при давлении около 10 ГПа поглощение света увеличивается достаточно сильно [47] и в спектрах КРС появляются признаки фотополимеризации. На правой панели рис. 6 показана барическая зависимость частоты $A_g(2)$ и $H_g(7)$ мод: круглые символы отвечают возбуждению лазером с $\lambda = 532$ нм, а квадраты — с $\lambda = 785$ нм. Видно, что при использовании зелёного лазера в барической зависимости $A_g(2)$ моды вблизи давления ~ 2 ГПа появляются признаки фотополимеризации, которых нет при использовании инфракрасного лазера. Изменения в спектрах КРС при высоком давлении аналогичны приведенным ранее на рис. 4 и рис. 5 для комплекса $\{Cd(dedtc)\}_2 * C_{60}$, и вместе с рентгеновскими данными однозначно показывают, что они не связаны с возможным образованием ковалентных связей из-за критического сближения молекул фуллерена, а связаны с фотополимеризацией в слоях фуллерена при эффективном поглощении лазерного излучения.

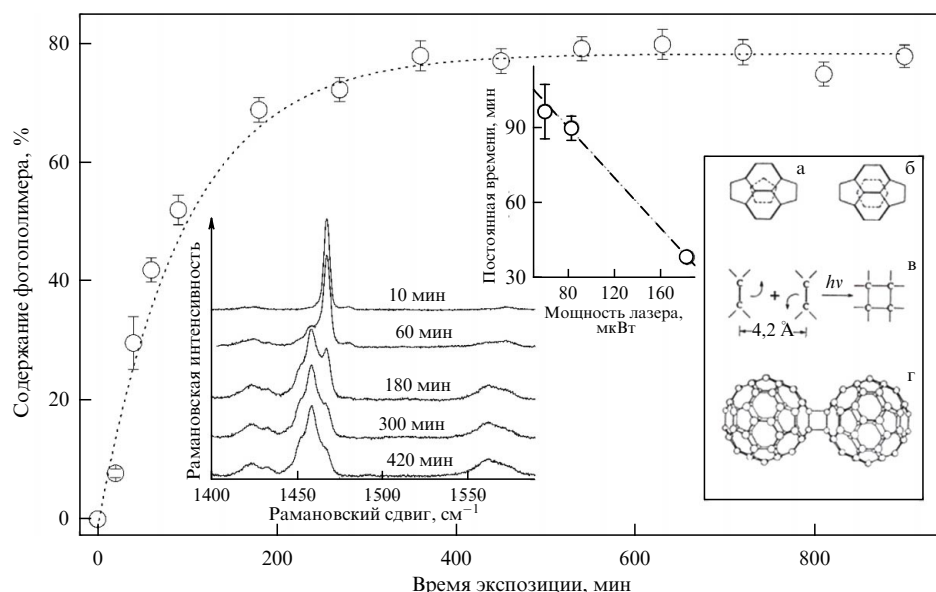


Рис. 7. Спектры КРС кристалла фуллерена в области $A_g(2)$, $H_g(7)$ и $H_g(8)$ мод при длительном облучении зелёным лазером $\lambda = 532$ нм. Символы — зависимость содержания фотополимера от времени облучения, пунктир — функция экспоненциального роста. Вставки: зависимость постоянной времени от мощности лазера (вверху), (а) и (б) Р и Н-ориентации молекул C_{60} , (в) реакция [2 + 2]-циклоприсоединения, (г) фотодимер C_{120} (справа).

6. Кинетика фотополимеризации и энергия активации

Фотополимеризация фуллерена при облучении видимым светом при нормальных условиях впервые наблюдалась в работе [9]. Необходимым условием для фотополимеризации является параллельная ориентация двойных $C = C$ связей соседних молекул и их разрушение при поглощении света. В равновесных условиях двойная связь молекулы направлена к центру пятичленного углеродного кольца (Р-ориентация) или шестичленного углеродного кольца (Н-ориентация) соседней молекулы. Они разделены энергетическим барьером, связанным с сильным кулоновским отталкиванием из-за большой плотности заряда на двойных связях. Для эффективной фотополимеризации необходимы переходы между равновесными Р- и Н-ориентациями с преодолением барьера, и промежуточной параллельной ориентацией двойных связей. Процесс поворота молекул и образования димеров C_{120} иллюстрирует правая вставка на рис. 7 [50]. В центральной части рис. 7 приведены спектры КРС кристалла фуллерена, полученные в фиксированной точке образца при использовании лазера $\lambda = 532$ нм и мощностью около 200 мкВт при облучении длительностью до 420 минут. Структура спектра КРС меняется со временем облучения: рядом с $A_g(2)$ полосой мономера появляются спутники с меньшей энергией, отвечающие одинарным и двойным линейным цепочкам молекул C_{60} , интенсивность которых нарастает с увеличением длительности облучения. Отношение интенсивности новых полос к полной интенсивности всех компонент $A_g(2)$ моды определяет содержание фотополимера: его зависимость от времени показана на рис. 7 круглыми символами, а пунктир — аппроксимация данных функцией экспоненциального роста. В изотермическом режиме постоянная времени экспоненциального роста линейно уменьшается с увеличением мощности лазера (верхняя вставка на рис. 7). С ростом мощности лазера увеличивается поглощение

света и количество разорванных $C = C$ связей, а с ростом температуры активизируется вращение молекул: эти факторы ускоряют фотополимеризацию.

В кристаллах молекулярных донорно-акцепторных комплексов фуллерена характеристики и параметры фотоиндуцированных превращений могут отличаться от таковых в кристалле чистого фуллерена из-за влияния молекулярного донора на распределение заряда на поверхности молекулы фуллерена. Это может привести к изменению величины энергетического барьера между равновесными Р- и Н-ориентациями молекул фуллерена, как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Очевидно, что увеличение барьера при нормальных условиях приводит к торможению фотополимеризации, а его уменьшение — к обратному результату. В выбранных для изучения молекулярных комплексах наблюдаются обе ситуации: в большинстве молекулярных комплексов влияние донора приводит к торможению фотополимеризации при нормальных условиях, хотя есть примеры и обратного поведения. Мы не изучали с чем конкретно это связано в каждом исследуемом комплексе: с выбором атомов металла в металлоорганической молекуле молекулярного донора или с расстоянием между молекулами донора и акцептора, которое несколько различается в разных комплексах при нормальных условиях. Влияние обоих факторов очевидно, так как в большинстве комплексов при приложении давления и сближении молекул донора и акцептора фотополимеризация активизируется. В то же время в близких по составу и кристаллической структуре комплексах $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$, $\{Ni(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$ и $\{Cu(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$, которые отличаются только атомом металла в молекулярном доноре, фотополимеризация при нормальных условиях наблюдается только в комплексе $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$, содержащем атом платины. Фотополимеризация при нормальных условиях наблюдалась в ещё одном комплексе фуллерена $\{Pt(dbdtc)_2\} * C_{60}$ с молекулярным донором, содержащим платину. Таким

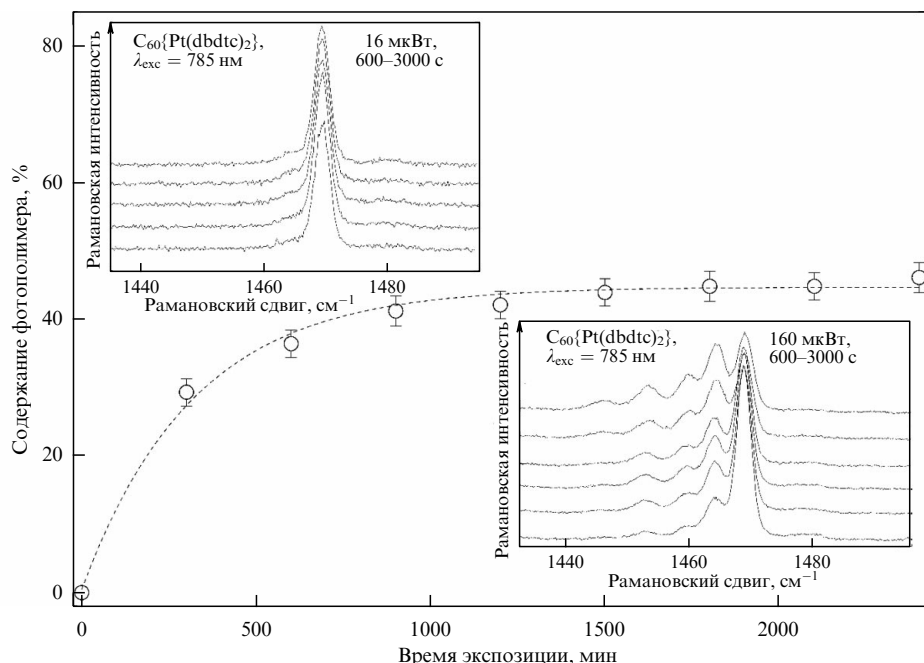


Рис. 8. Зависимость содержания фотополимера от времени облучения, символы — эксперимент, пунктир — функция экспоненциального роста. Верхняя вставка — спектры КРС $\{Pt(dbdtc)_2\} * C_{60}$ вблизи $A_g(2)$ моды, мощность лазера 16 мВт, нижняя вставка — мощность лазера 160 мВт.

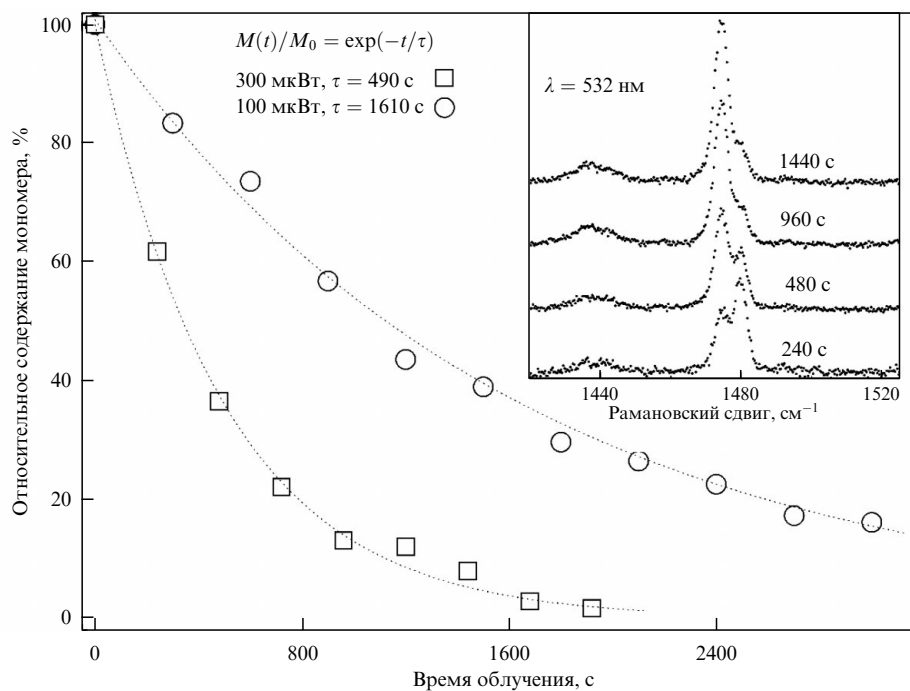


Рис. 9. Спектры КРС комплекса $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$ в области $A_g(2)$ моды при облучении зелёным лазером мощностью 300 мВт. Зависимость доли мономера от времени облучения при комнатной температуре и мощности 300 мВт (квадраты) и 100 мВт (кружочки), пунктир — функция экспоненциального спада.

образом, можно предположить, что роль атома металла в молекулярном доноре существенна, и использование платины способствует, возможно, понижению энергетического барьера между равновесными Р- и Н-ориентациями молекул фуллерена и приводит к фотополимеризации при нормальных условиях.

На рисунке 8 приведены характерные для фотополимеризации изменения спектров КРС комплекса $\{Pt(dbdtc)_2\} * C_{60}$ вблизи $A_g(2)$ моды при возбуждении инфракрасным лазером. На верхней вставке приведены спектры при временах экспозиции до 3000 с и мощности

лазера 16 мВт: в этих условиях фотополимеризации нет и все спектры идентичны. На нижней вставке при мощности лазера 160 мВт видны значительные изменения в спектре КРС, характерные для фотополимеризации [41]. Зависимость содержания фотополимера от времени облучения показана на рисунке круглыми символами, а пунктир — аппроксимация экспериментальных данных функцией экспоненциального роста.

Фотоиндуцированные превращения при нормальном давлении наблюдались и в молекулярном комплексе $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$ [24]. На рисунке 9 приведены

спектры КРС этого комплекса при комнатной температуре в области $A_g(2)$ моды, полученные через каждые 240 с облучения лазером с $\lambda = 532$ нм и мощностью 300 мкВт. $A_g(2)$ мода в спектре представлена двумя полосами: первая полоса с частотой ~ 1469 см^{-1} отвечает мономеру фуллерена C_{60} , а вторая полоса с частотой ~ 1464 см^{-1} — димеру фуллерена C_{120} [44, 51, 52]. С увеличением времени облучения уменьшается интенсивность полосы мономера и возрастает интенсивность полосы димера — она доминирует в спектре при больших временах облучения. Зависимость относительной доли мономера от времени, определённая по отношению интенсивности полосы 1469 см^{-1} к сумме интенсивностей обеих полос, приведена на рис. 9 квадратными символами, а пунктир — аппроксимация данных функцией экспоненциального спада с постоянной времени $\tau = 490$ с. Круглыми символами на рисунке показана аналогичная зависимость, полученная при мощности лазера 100 мкВт, при этом фотополимеризация замедляется и постоянная времени τ увеличивается до 1610 с. Интересно, что в близких по составу комплексах $\{Ni(nPr_2dtc)_2\} \cdot (C_{60})_2$ и $\{Cu(nPr_2dtc)_2\} \cdot (C_{60})_2$, в которых атомы платины в доноре заменены атомами никеля и меди, фотополимеризации при нормальных условиях нет и она возникает только при давлении около 2 ГПа [20]. Отметим, что при фотополимеризации чистого фуллерена и комплексов $\{Pt(dbdtc)_2\} \cdot C_{60}$ и $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} \cdot (C_{60})_2$ $A_g(2)$ мода расщепляется на несколько полос. Частоты этих полос близки к частотам $A_g(2)$ моды в различных полимерах фуллерена высокого давления [17–19, 46]. Структура этих полимеров фуллерена определена с высокой точностью как орторомбическая, тетрагональная и ромбоэдрическая в работах [12, 13, 53]. Тип полученных при фотополимеризации фото-олигомеров можно определить по спектрам КРС, основываясь на значениях час-

тоты $A_g(2)$ моды в полимерах фуллерена высокого давления, которая уменьшается от 1468 см^{-1} в мономере фуллерена до 1463, 1458, 1446 и 1408 см^{-1} в димерах, линейном орторомбическом полимере, и планарных тетрагональном и ромбоэдрическом полимерах, соответственно [17, 19, 54, 55]. Полоса с частотой 1452 см^{-1} в спектрах фотополимеров фуллерена и комплекса $\{Pt(dbdtc)_2\} \cdot C_{60}$ не имеет аналогов в спектрах КРС полимеров фуллерена высокого давления. Она отвечает сдвоенным линейным цепочкам фуллерена и впервые наблюдалась при одновременном воздействии высокого давления и света на линейный орторомбический полимер C_{60} [46, 55, 56].

Реакция фотополимеризации имеет термоактивный характер: энергией активации является высота барьера, разделяющего Р- и Н-ориентации молекул фуллерена. На рисунке 10 ромбами, кругами и шестиугольниками показана зависимость содержания фотополимера от времени облучения зелёным лазером кристаллов фуллерена при 323, 305 и 286 К, соответственно, пунктир — аппроксимация экспериментальных данных функцией экспоненциального роста [26]. С ростом температуры скорость фотополимеризации увеличивается, а постоянная времени экспоненциального роста уменьшается. На вставке рис. 10 круглыми символами показана экспериментальная зависимость постоянной времени экспоненциального роста τ_T/τ_{277} от обратной температуры $1/k_B T$. Она хорошо описывается зависимостью Аррениуса с энергией активации $E_A = 0,24 \pm 0,04$ эВ моль $^{-1}$ (пунктирная прямая). Выпадение из зависимости точки при 259 К связано с тем, что при 260 К в кристалле фуллерена происходит фазовый переход ориентационного упорядочения. Этот переход из гранецентрированной в простую кубическую структуру сопровождается практически полной остановкой вращений молекул и при-

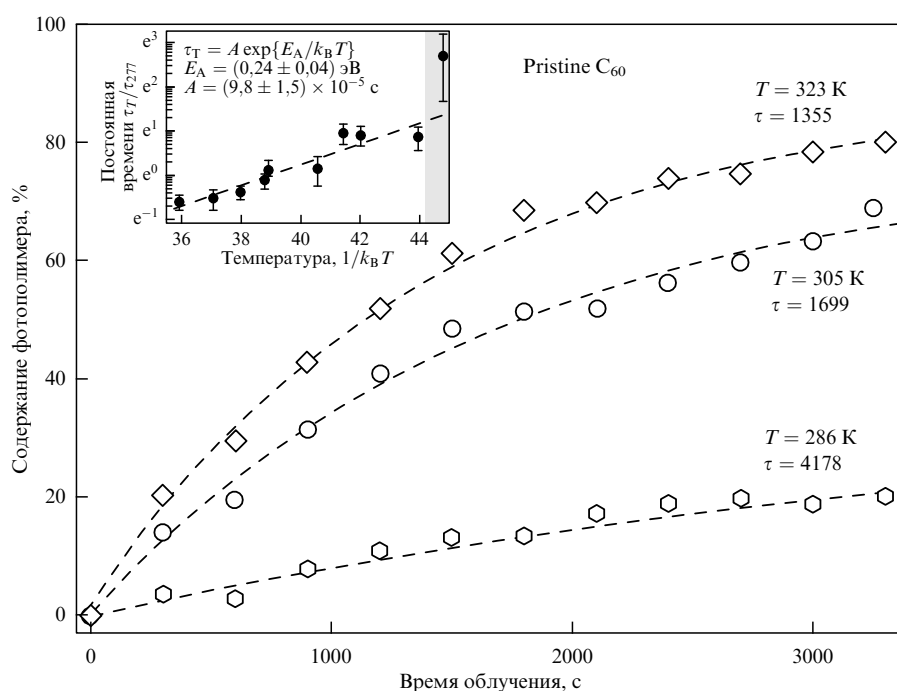


Рис. 10. Зависимость количества фотополимера в лазерном пятне от времени облучения фуллерена при температуре 286, 305 и 313 К, пунктир — функция экспоненциального роста. Вставка — зависимость Аррениуса постоянной экспоненциального роста τ_T/τ_{277} от $1/k_B T$. Заштрихована область ниже температуры фазового перехода ориентационного упорядочения.

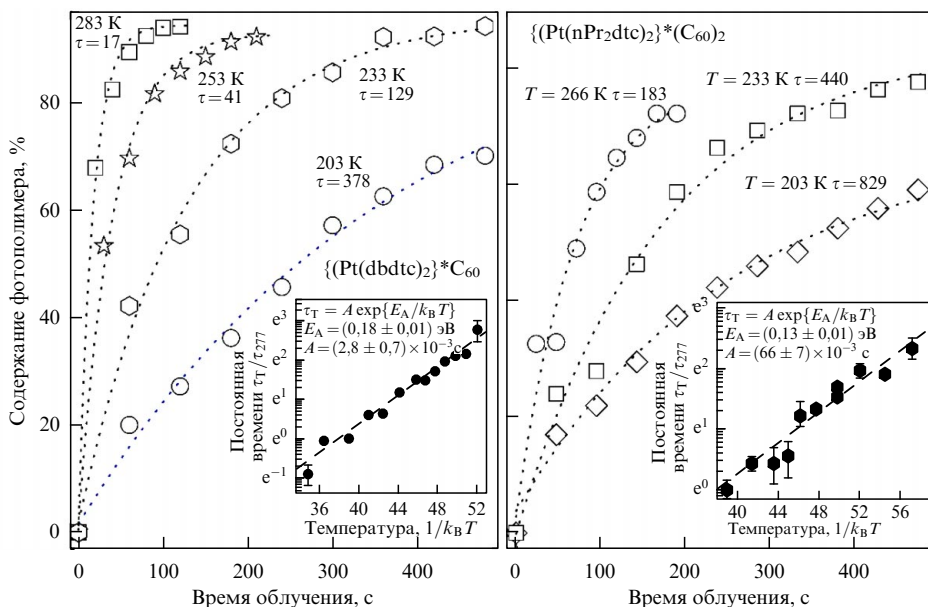


Рис. 11. Зависимость содержания фотополимера от времени облучения в комплексах $\{Pt(dbdtc)_2\} * C_{60}$ (слева) и $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$ (справа) при различной температуре, символы — эксперимент, пунктир — функция экспоненциального роста. Вставки — зависимость Аррениуса постоянной времени экспоненциального роста τ_T/τ_{277} от температуры $1/k_B T$.

водит к торможению фотополимеризации [57]. Полученная энергия активации вращений молекулы $0,24 \pm \pm 0,04 \text{ эВ моль}^{-1}$ близка к расчётному значению барьера $0,3 \text{ эВ}$ между Р- и Н-ориентациями молекулы C_{60} в кристалле фуллерена, полученному в работе [58].

Исследования кинетики фотополимеризации при нормальном давлении было выполнено также в комплексах $\{Pt(dbdtc)_2\} * C_{60}$ и $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$ и его результаты приведены на рис. 11. Быстрая фотополимеризация в этих комплексах наблюдается уже при нормальных условиях и основные измерения проводились при температуре ниже комнатной. Как и в кристалле чистого фуллерена, фотополимеризация тормозится при понижении температуры, а постоянная времени экспоненциального роста увеличивается. На вставках рис. 11 приведена зависимость Аррениуса постоянной времени экспоненциального роста τ_T/τ_{277} от обратной температуры $1/k_B T$. Энергия активации составляет $0,18 \pm 0,01 \text{ эВ моль}^{-1}$ для комплекса $\{Pt(dbdtc)_2\} * C_{60}$ и $0,13 \pm 0,01 \text{ эВ моль}^{-1}$ для комплекса $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$ [26]. Уменьшение энергии активации вращения молекул в этих комплексах по сравнению с кристаллами чистого фуллерена обусловлено, скорее всего, влиянием электростатического поля донора на распределение заряда по поверхности молекулы фуллерена. Уменьшение энергии активации коррелирует с ускорением фотополимеризации в слоях фуллерена комплексов при равных условиях интенсивности облучения и температуры [24, 26, 27, 50].

7. Термическая устойчивость и кинетика разрушения фото-олигомеров

Полимеры фуллерена достаточно устойчивы при нормальных условиях, но деполимеризуются при высокой температуре превращаясь в мономер. Первые детальные исследования термической устойчивости полимеров фуллерена высокого давления были выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии

(ДСК) [59]. Было установлено, что димеры, линейный орторомбический, планарные тетрагональный и ромбоэдрический полимеры фуллерена высокого давления деполимеризуются в температурном интервале от 523 до 563 К с поглощением значительного количества тепла [59–61]. Известно, что димеры и полимеры фуллерена отделены от мономера C_{60} энергетическим барьером и для разрушения полимерных модификаций необходимо термоактивационное преодоление этого барьера с поглощением тепла [59–63]. Что касается относительных энергий мономерной и полимерных форм фуллерена, то последние, согласно уточнённым расчётным данным, несколько выше, чем у ГЦК фазы фуллерена, и они являются по сути метастабильными состояниями [64, 65]. Первые работы по изучению кинетики деполимеризации были выполнены в рентгеновских исследованиях теплового расширения и ангармонизма линейных и планарных полимеров фуллерена: они показали, что величина барьера составляет $1,75 \text{ эВ моль}^{-1}$ для димеров и $1,9 \text{ эВ моль}^{-1}$ для линейных и планарных полимеров [62]. Методом КРС была исследована деполимеризация ромбоэдрического планарного полимера C_{60} при высокой температуре и обнаружено образование промежуточных состояний в процессе деполимеризации, а величина барьера была определена как $1,76 \pm 0,07 \text{ эВ моль}^{-1}$ [63]. Исследование кинетики разрушения димеров, выполненное этим же методом, дало величину барьера $1,71 \pm \pm 0,06 \text{ эВ моль}^{-1}$ [66]. Методом КРС была изучена кинетика образования и разрушения фото-димеров в чистом фуллерене в широком интервале температур выше комнатной и определена величина барьера для его образования, составляющая $1,23 \text{ эВ}$ [67]. Позднее методом КРС было выполнено другое исследование, результаты которого приведены на рис. 12 [50]. В этой работе предварительно создавался фотополимер при облучении кристалла фуллерена инфракрасным лазером мощностью 180 мВт , а затем изучалась его деполимеризация в серии измерений спектров КРС при высокой температуре. Они

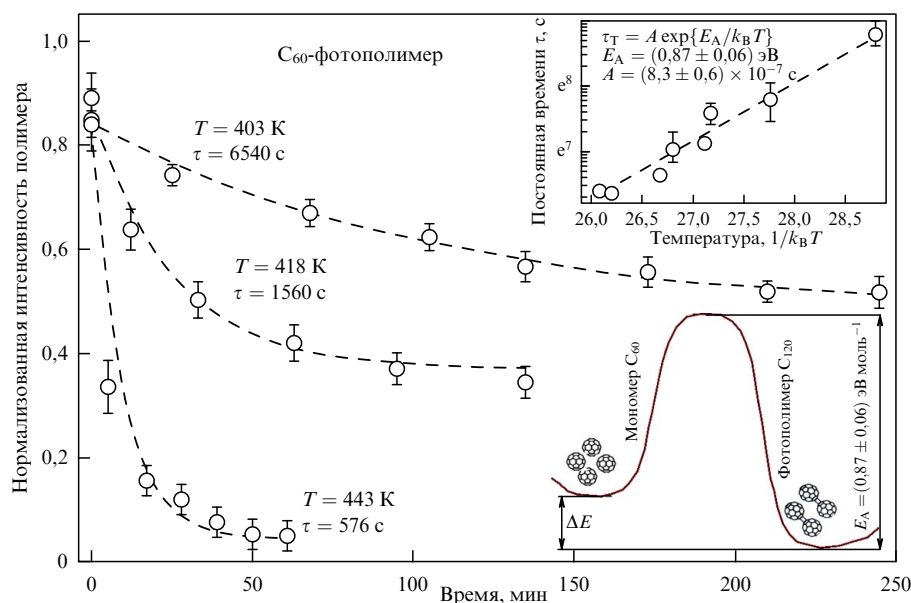


Рис. 12. Символы — содержания фотополимера C_{60} от времени нагрева, пунктир — функция экспоненциального спада. Вставка сверху — зависимость Аррениуса постоянной времени экспоненциального спада τ от температуры $1/k_B T$. Вставка внизу — соотношение энергий мономера и фотодимера C_{60} .

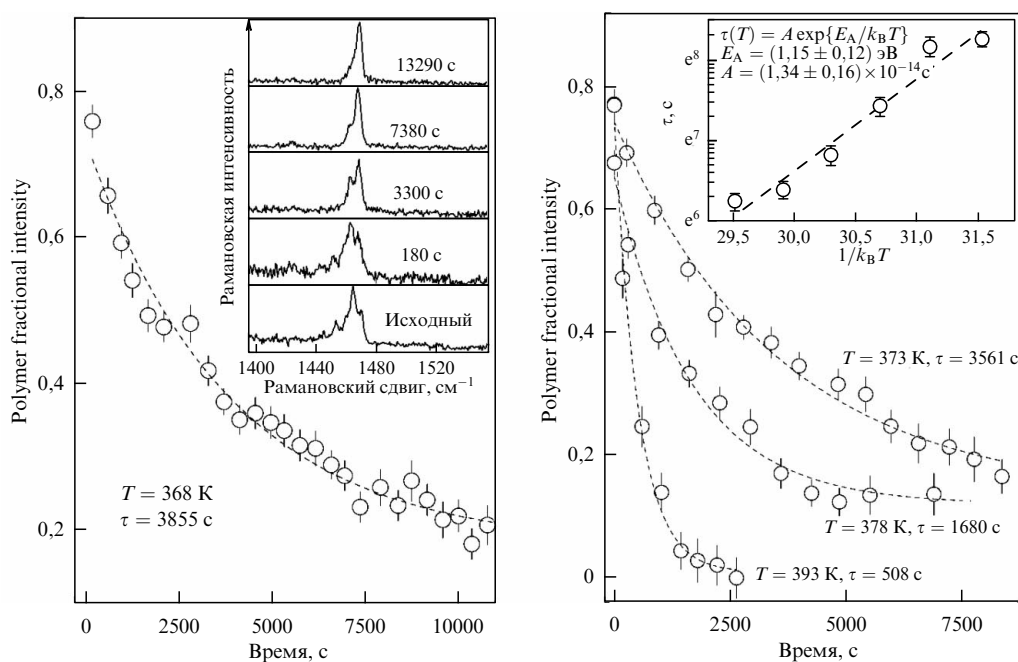


Рис. 13. Слева: содержания фото-олигомера в $\{Pt(dbdtc)_2\} * C_{60}$ от времени нагрева при 368 К (символы) и функция экспоненциального спада (пунктир). Вставка — спектры КРС. Справа: содержания фото-олигомера от времени нагрева при 373, 378 и 393 К, символы — эксперимент, пунктир — функция экспоненциального спада. Вставка — зависимость Аррениуса постоянной времени экспоненциального спада τ от обратной температуры $1/k_B T$.

проводились при малой мощности инфракрасного лазера 18 мкВт, чтобы исключить фотополимеризацию и увеличение содержания фотополимера в процессе измерений [25, 50, 66]. Доля фотополимера уменьшается с увеличением времени нагрева (круглые символы — экспериментальная зависимость), которая хорошо описывается функцией экспоненциального спада (пунктир). На верхней вставке рис. 12 приведена зависимость Аррениуса постоянной времени экспоненциального спада — от обратной температуры $1/k_B T$. Энергия активации, определяющая величину барьера между мономером и фотополиме-

ром, составляет 0.87 ± 0.06 эВ моль $^{-1}$. На нижней вставке схематически изображены энергии мономера и фотодимера C_{60} , разделённых барьером 0.87 ± 0.06 эВ моль $^{-1}$. Он меньше, чем барьер 1,23 эВ, определённый другим способом в работе [67], при этом обе эти величины меньше величины барьера для димеров фуллерена высокого давления 1.71 ± 0.06 эВ моль $^{-1}$ [66]. Таким же способом изучалась кинетика разрушения фото-олигомеров в комплексе $\{Pt(dbdtc)_2\} * C_{60}$, результаты исследования приведены на рис. 13 [25]. В этой работе предварительно создавался фотополимер при облучении инфракрасным

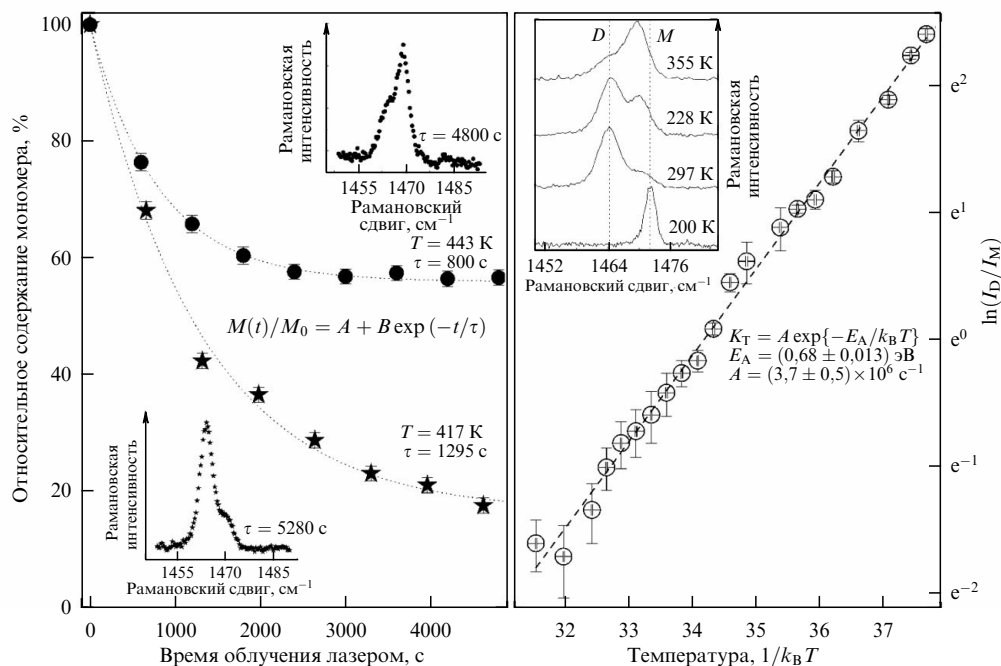


Рис. 14. Слева — кинетика фотополимеризации в комплексе $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$ и спектры КРС в условиях насыщения фотополимеризации при 344 и 317 К, пунктир — функция экспоненциального спада. Справа — относительная интенсивность димера и мономера $\ln(I_D/I_M)$ от $1/k_B T$ при насыщении фотополимеризации. На вставке: равновесные спектры КРС при разной температуре.

лазером мощностью 160 мкВт, а затем в серии измерений этим же лазером при мощности 16 мкВт регистрировались изменения его спектров КРС в условиях длительного изотермического нагрева. В левой части рис. 13 показано уменьшение доли фото-олигомера в зависимости от времени нагрева при температуре 368 К, а на вставке показано изменение спектров КРС при длительном изотермическом нагреве. В правой части рис. 13 приведены аналогичные данные для трёх других значений температуры, а на вставке приведена зависимость Аррениуса постоянной времени экспоненциального спада τ от обратной температуры $1/k_B T$. Энергия активации, определяющая величину барьера между мономером и фотополимером для комплекса $\{Pt(dbdtc)_2\} * C_{60}$, составляет $1,12 \pm 0,11$ эВ моль $^{-1}$.

Кинетику разрушения фотополимера можно определить и по эволюции спектров КРС при длительном освещении, когда происходит их стабилизация из-за насыщения фотопроцесса вследствие конкуренции процессов рождения и разрушения фотополимеров при высокой температуре, как это делалось в работе [67]. В этом случае структура спектра стабилизируется на больших временах экспозиции: в нём одновременно присутствуют полосы мономера и полимера, а равновесное соотношение их интенсивностей определяется температурой. Этот подход использовался и для изучения кинетики разрушения димеров в молекулярном комплексе $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$ [24]. В левой части рис. 14 кружочками и звездочками показана кинетика образования димеров в этом комплексе при температурах 317 и 344 К, а пунктир — это аппроксимация экспериментальных данных функцией экспоненциального спада:

$$\frac{M(t)}{M_0} = A + B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4)$$

где M_0 и $M(t)$ — начальное и текущее количество молекул мономера C_{60} в пятне освещения, A и B — остаточное количество мономера и димера при насыщении фотополимеризации, τ — постоянная времени. На вставках рисунка приведены спектры КРС при температуре 317 и 344 К в условиях насыщения фотополимеризации, показывающие уменьшение содержания димера с ростом температуры. Равновесие между образованием и разрушением димеров наступает при условии:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{dM}{dt} = 0 \quad (5)$$

D и M — это текущее количество молекул димера и мономера, при этом $M_0 = 2D + M$.

Изменение их количества в пятне возбуждения от времени освещения определяется формулами:

$$\begin{aligned} \frac{dD}{dt} &= \frac{1}{2} K_P M - K_T D; \\ \frac{dM}{dt} &= -K_P M + 2K_T D, \end{aligned} \quad (6)$$

где K_P — вероятность образования димеров, константа, пропорциональная световому потоку, а K_T — вероятность теплового разрушения димеров, зависящая от температуры. Из условия равновесия (6) и постоянства числа молекул в пятне возбуждения следует:

$$I_M = \frac{M_0 \Sigma_M K_T}{K_P + K_T}; \quad I_D = \frac{M_0 \Sigma_D K_P}{2(K_P + K_T)}, \quad (7)$$

где I_M и I_D — интенсивность полос, а Σ_M и Σ_D — сечения рассеяния мономера и димера. Если $\Sigma_M \approx \Sigma_D$, то соотношение интенсивностей полос димера и мономера при насыщении фотополимеризации равно:

$$\frac{I_D}{I_M} = \frac{1}{2} \frac{K_P}{K_T}. \quad (8)$$

Разрушение димеров имеет термоактивационный характер и зависимость K_T от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$K_T = A \exp \left(-\frac{E_A}{k_B T} \right), \quad (9)$$

где E_A — энергия активации, k_B — постоянная Больцмана, T — температура [25, 62, 63, 67]. Отсюда следует:

$$\ln \left(\frac{I_D}{I_M} \right) = \frac{B - E_A}{k_B T}, \quad (10)$$

где константа $B = \ln(K_P/2) - \ln A$. На рисунке 14 кружочками приведена зависимость $\ln(I_D/I_M)$ от $1/k_B T$, полученная из серии измерений спектров КРС в условиях насыщения фотополимеризации в диапазоне температур 308–358 К, пунктир — линейная аппроксимация. Экспериментальная зависимость хорошо описывается уравнением Аррениуса с энергией активации $E_A = 0,68 \pm 0,01$ эВ моль⁻¹. На вставке приведены спектры КРС комплекса при насыщении фотополимеризации: при 200 К представлена только полоса мономера, так как фотополимеризация заторможена, при 355 К доминирует полоса мономера из-за активного разрушения возникающих димеров, а в спектрах при промежуточной температуре представлены обе полосы.

Используя значения численных параметров уравнения Аррениуса, энергии активации E_A и предэкспоненциальный множитель A , можно оценить температуру полного разрушения фото-олигомеров, когда 99 % полимера разрушается за 15 минут, как в экспериментах по ДСК [59]. Для фотополимера в чистом фуллерене она равна 463 К, для фотополимера в комплексе $\{Pt(dbdtc)_2\} * C_{60} - 403$ К, а для фотополимера в комплексе $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$ — 387 К. Эти значения температуры заметно меньше, чем для димеров, линейных и планарных полимеров фуллерена высокого давления, которые деполимеризуются в интервале от 523 до 563 К [59]. Температура разрушения фотополимера в чистом фуллерене C_{60} больше, чем в комплексе $\{Pt(dbdtc)_2\} * C_{60}$, хотя энергия активации меньше, как и в комплексе $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$: прямой корреляции между величиной энергии активации и температурой разрушения фотополимера нет из-за различия предэкспоненциальных коэффициентов в уравнении Аррениуса.

8. Фотополимеризация под давлением: кинетика и энергия активации

В большинстве молекулярных комплексов фотополимеризации при нормальных условиях нет, и она возникает при приложении давления. Кинетика фотополимеризации при высоком давлении изучалась в молекулярных комплексах фуллерена $\{Fe(C_5H_5)_2\}_2 * C_{60}$ и $\{Zn(Et_2dtc)_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2\}$ [21, 23, 28]. На рисунке 15 приведены спектры КРС комплекса $\{Zn(Et_2dtc)_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2\}$ при высоком давлении и комнатной температуре: видно, что при давлении $\sim 1,7$ ГПа появляются характерные признаки фотополимеризации. Отметим, что барические зависимости объема элементарной ячейки V/V_0 , наименьшего расстояния между молекулами d/d_0 и параметра кристаллической ячейки c/c_0 для этого комплекса гладкие и

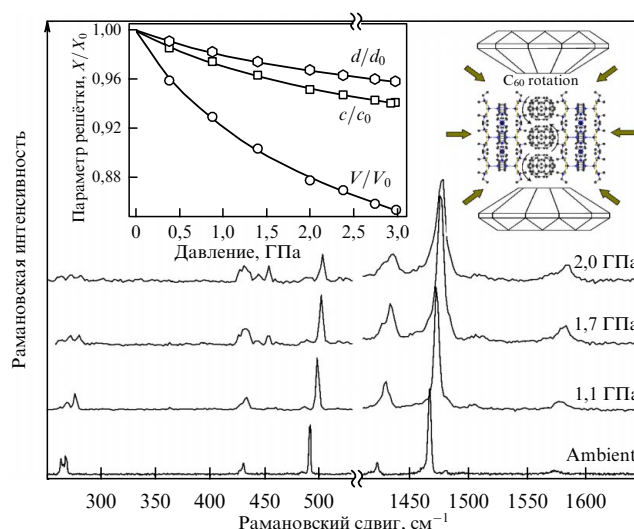


Рис. 15. Спектры КРС комплекса $\{Zn(Et_2dtc)_2\} * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$ при давлении до 2 ГПа, зелёный лазер, 700 мкВт перед алмазными наковальнями. Вставки: слева — барическая зависимость параметров кристаллической решётки комплекса, справа — схема эксперимента при высоком давлении.

непрерывные (левая вставка), и наблюдаемые изменения в спектрах КРС не связаны с каким-либо фазовым переходом. Справа на вставке показана схема эксперимента при высоком давлении с использованием алмазных наковален. На рисунке 16 показаны изменения спектров КРС при длительной экспозиции и приведена кинетика фотополимеризации $\{Zn(Et_2dtc)_2\} * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$ при комнатной температуре для давлений 0,55 ГПа и 1,85 ГПа. При 0,55 ГПа признаков фотополимеризации в спектрах КРС нет, они появляются при 1,85 ГПа и нарастают с увеличением давления. На вставках показана зависимость содержания мономера в лазерном пятне от времени освещения (круглые символы), а пунктирные линии — аппроксимация линейной функцией (слева) и функцией экспоненциального спада (справа). Для фотополимеризации необходимо вращение молекул фуллерена, которое можно активировать и при давлении меньше 1,85 ГПа повышением температуры образца. В левой части рис. 17 приведены результаты для давления 1,35 ГПа: круглыми символами показано изменение относительной доли мономера C_{60} от времени при температуре 300, 309 и 318 К, пунктир — функция экспоненциального спада. С ростом температуры фотопроецесс ускоряется: постоянная времени экспоненциального спада уменьшается от 3430 с при 300 К до 623 с при 318 К. Сводные результаты измерений для 1,85, 1,35 и 1,05 ГПа приведены на верхней вставке рис. 17, где различными символами показана зависимость Аррениуса времени экспоненциального спада τ от температуры $1/k_B T$, пунктир — аппроксимация данных линейной функцией. Энергия активации фотополимеризации (вращения молекул) уменьшается с ростом давления от $0,09 \pm 0,17$ эВ моль⁻¹ при 1,05 ГПа до $1,18 \pm 0,03$ эВ моль⁻¹ при 1,85 ГПа. Последнее значение близко к энергии активации в чистом фуллерене и комплексах $\{Pt(dbdtc)_2\} * C_{60}$ и $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} * (C_{60})_2$, в которых фотополимеризация имеет место при нормальных условиях. Изменение энергии активации связано с уменьшением энергетического барьера между Р- и Н-

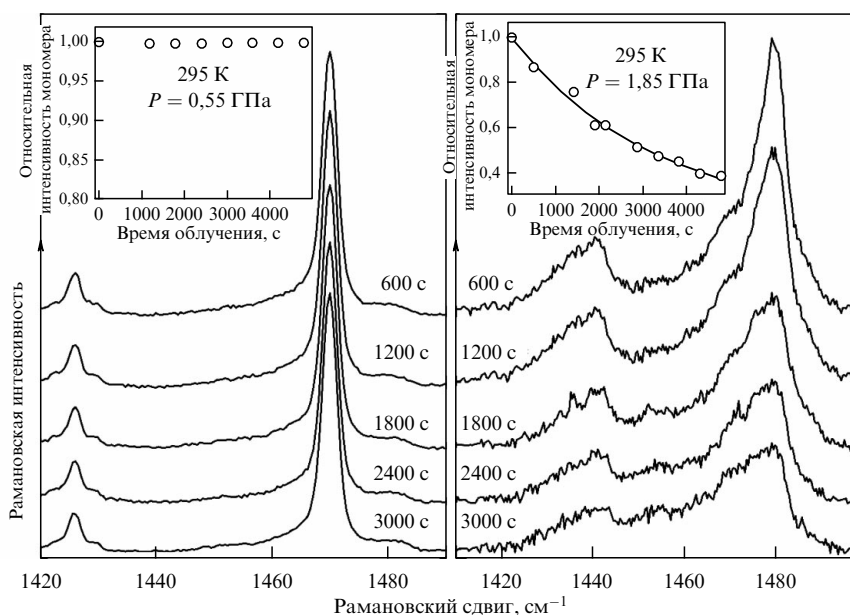


Рис. 16. Спектры КРС комплекса $\{Zn(Et_2dtc)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$, $T = 295$ К, $P = 0,55$ (слева) и $P = 1,85$ ГПа (справа). Вставки — зависимость содержания мономера от времени облучения, зелёный лазер 700 мкВт. Символы — эксперимент, пунктир — аппроксимация.

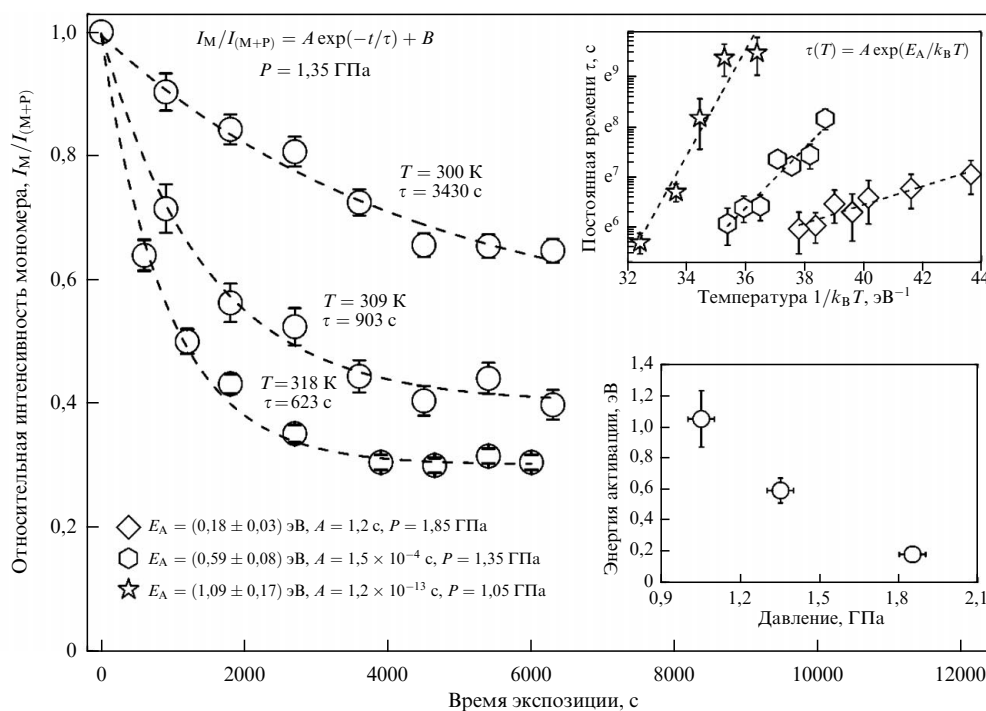


Рис. 17. Зависимость относительной доли мономера от времени облучения комплекса $\{Zn(Et_2dtc)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$ при 1,35 ГПа и 318, 309 и 300 К, символы — эксперимент, пунктир — функция экспоненциального спада. Вставки: сверху — зависимость Аррениуса времени экспоненциального спада τ от $1/T$, внизу — изменение энергии активации вращения молекул с давлением.

ориентациями молекулы C_{60} при высоком давлении. Усиление донорно-акцепторного взаимодействия с ростом давления может приводить к некоторому перераспределению заряда в каркасе молекулы фуллерена и уменьшить электростатическое отталкивание соседних молекул фуллерена при параллельной ориентации двойных С–С связей. Энергия активации вращения молекул при давлении 1,05 и 1,35 ГПа в разы превышает соответствующие значения для кристаллов чистого фуллерена и комплексов $\{Pt(dbdtc)\}_2 * C_{60}$ и $\{Pt(nPr_2dtc)\}_2 * (C_{60})_2$, что приводит к торможению вращения молекул и

подавлению фотополимеризации при комнатной температуре.

Кинетика фотополимеризации при высоком давлении исследовалась также в комплексе фуллерена с ферроценом $\{Fe(C_5H_5)_2\}_2 * C_{60}$. В спектрах КРС этого комплекса при комнатной температуре и давлении ~ 5 ГПа появляются характерные признаки фотополимеризации, ранее наблюдавшиеся в ряде других комплексов фуллерена [21–23, 27]. На рисунке 18 слева приведены спектры КРС комплекса $\{Fe(C_5H_5)_2\}_2 * C_{60}$ при комнатной температуре и высоком давлении. Характерные из-

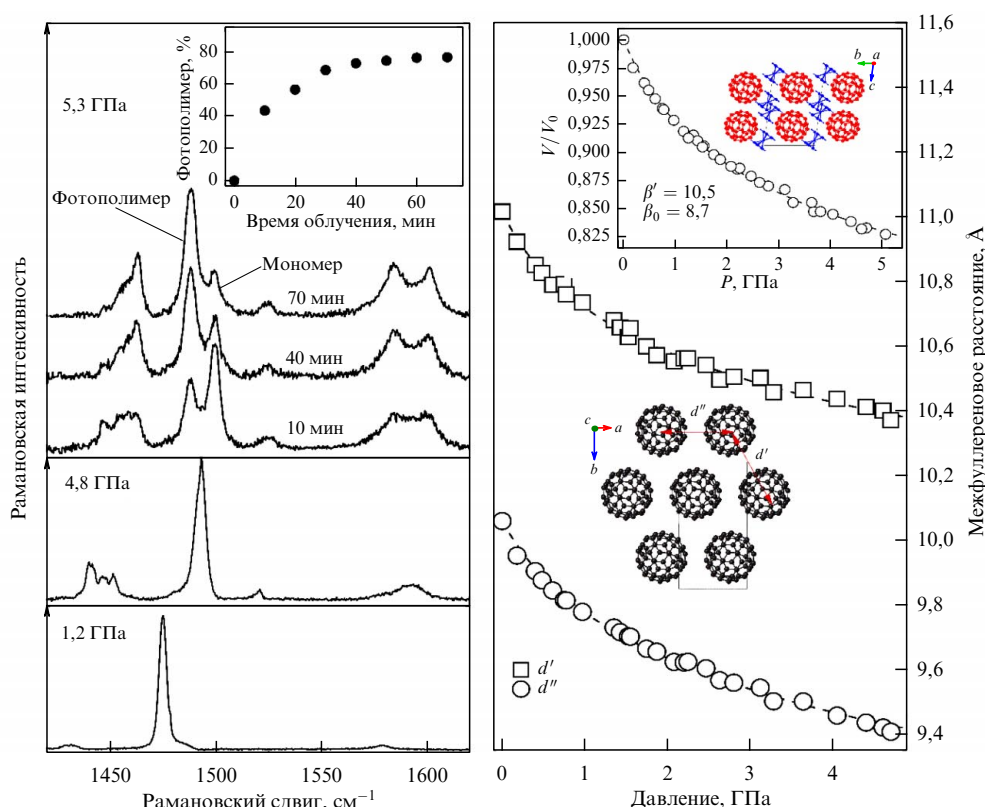


Рис. 18. Слева — спектры КРС комплекса $\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_2 * \text{C}_{60}$ при высоком давлении, зелёный лазер 700 мкВт. Вставка — изменение содержания фотополимера от времени облучения при 5,3 ГПа. Справа — зависимость параметров решётки $\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_2 * \text{C}_{60}$ от давления. Круглые и квадратные символы — наименьшее расстояние между молекулами фуллерена d'' и d' , вставка — барическая зависимость объёма ячейки V/V_0 . Пунктир — уравнение состояния Мурнагана.

менения спектра при облучении зелёным лазером мощностью 700 мкВт показаны в верхней части на левой панели рис. 18. При давлении 5,3 ГПа вблизи $A_g(2)$ моды появляются и усиливаются при увеличении времени облучения полосы фотополимера, а интенсивность $A_g(2)$ моды мономера последовательно уменьшается. На вставке в левой части рис. 18 показано экспоненциальное увеличение относительной доли фотополимера, выходящее на плато при больших временах облучения. Такое насыщение при больших временах экспозиции имеет место для всех экспоненциальных зависимостей увеличения/уменьшения доли фотополимера и обусловлено конкуренцией противоположных процессов разрушения/создания фотополимера, а значение на плато при установлении равновесия между ними определяется температурой. В правой части рис. 18 приведены барические зависимости объёма элементарной ячейки V/V_0 и наименьшего расстояния между молекулами d'' : они гладкие и непрерывные и признаков фазового перехода нет. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что в исследуемой области давлений ковалентных связей между молекулами фуллерена нет, а наименьшее расстояние между ними при давлении 5 ГПа составляет 9,4 Å. Оно заметно больше характерного для планарных полимеров фуллерена расстояния между центрами молекул от 9,25 Å до 9,06 Å [10, 11, 67], и гипотетически такое сближение молекул возможно при давлении выше 19 ГПа.

Таким образом, наблюдаемые изменения в спектрах КРС комплекса $\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_2 * \text{C}_{60}$ связаны с фотополимеризацией при комнатной температуре в области давлений выше 5 ГПа. При меньшем давлении фотополиме-

ризацию можно стимулировать повышением температуры образца, поскольку перескоки молекул между Р- и Н-ориентациями имеют термоактивационную природу. На рисунке 19 приведены результаты эксперимента при давлении 3,7 ГПа и температуре выше комнатной: в нижней части рисунка показаны изменения спектров КРС комплекса $\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_2 * \text{C}_{60}$ с увеличением времени облучения лазером при 333 К и 369 К. В верхней левой части рисунка различными символами показано уменьшение содержания мономера с увеличением времени облучения образца при трёх значениях температуры, пунктир — функция экспоненциального спада.

На верхней вставке показана зависимость Аррениуса постоянной времени экспоненциального спада τ от обратной температуры $1/k_B T$: при 3,7 ГПа энергия активации вращений молекулы фуллерена составляет $0,97 \pm 0,09$ эВ моль⁻¹. На рисунке 20 приведены экспериментальные данные о зависимости постоянной времени экспоненциального спада τ от обратной температуры $1/k_B T$ для трёх значений давления. Во всех трёх случаях она описывается уравнением Аррениуса: круглые символы отвечают давлению 3,7 ГПа, ромбы — 5,3 ГПа и шестиугольники — 5,8 ГПа, а пунктирные линии — аппроксимация линейной функцией. Энергия активации вращения молекул фуллерена уменьшается от $0,97 \pm 0,09$ эВ моль⁻¹ при 3,7 ГПа до $0,24 \pm 0,05$ эВ моль⁻¹ при 7,3 ГПа. На вставке рис. 20 приведены полные данные о зависимости энергии активации вращения молекул фуллерена в слоях комплекса $\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_2 * \text{C}_{60}$ в диапазоне давлений от 3,3 до 7,3 ГПа. Они показывают прогрессирующее с ростом давления уменьшение барьера между Р- и Н-ориен-

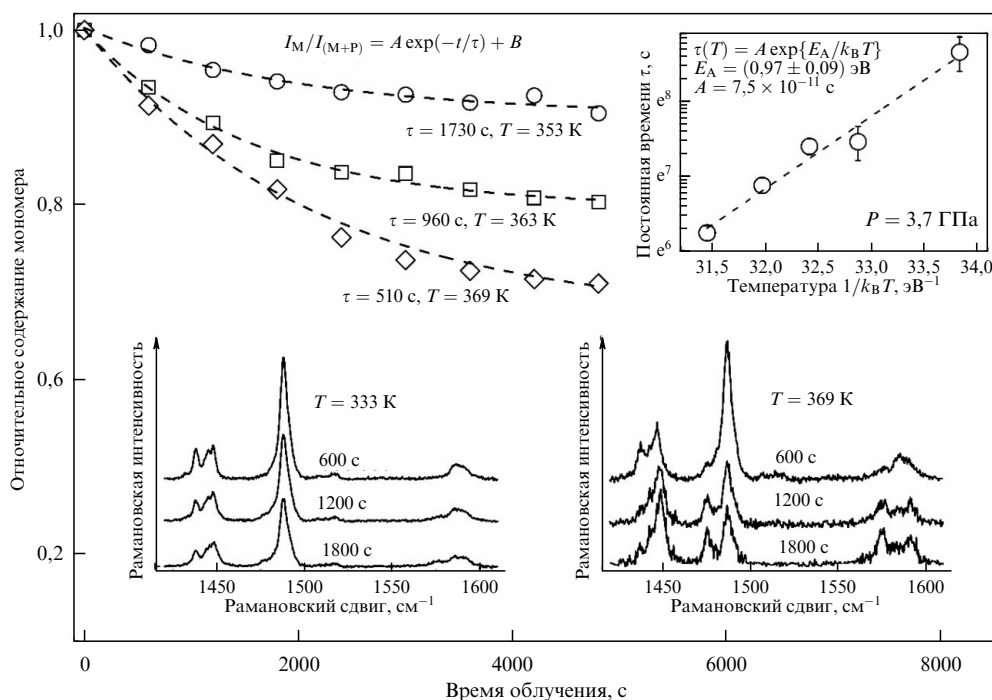


Рис. 19. Внизу — изменение спектров КРС комплекса $\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_2 * \text{C}_{60}$ при длительном облучении лазером, давление 3,7 ГПа, температура 333 и 369 К. Наверху — содержание мономера в зависимости от времени облучения при температуре 353, 363 и 369 К (символы), пунктир — функция экспоненциального спада. Вставка — зависимость Аррениуса постоянной экспоненциального спада τ от $1/k_B T$.

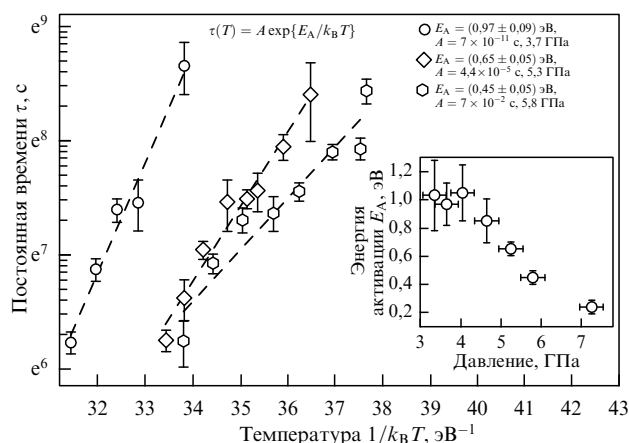


Рис. 20. Зависимость Аррениуса постоянной времени экспоненциального спада τ от $1/k_B T$ при трёх значениях давления для комплекса $\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_2 * \text{C}_{60}$. Вставка внизу: зависимость энергии активации вращения молекул C_{60} от давления.

тациями молекул фуллерена, связанное, вероятнее всего, с перераспределением заряда на поверхности молекулы фуллерена при сближении молекулярного донора и акцептора — фуллерена. Изменение зарядового состояния молекулярного донора и акцептора — фуллерена при высоком давлении связано с частичным переносом заряда от донора к акцептору, чему будет посвящён следующий раздел обзора.

9. Перенос заряда в молекулярных комплексах фуллерена под давлением

В нейтральных донорно-акцепторных комплексах фуллерена с ростом давления увеличивается перекрытие электронных оболочек НОМО уровня молекулярного

донора и LUMO уровня акцептора — фуллерена. Это стимулирует перенос заряда от донора к акцептору и может изменить электрические и оптические свойства комплексов. Одним из интересных следствий переноса заряда является обратимая полимеризация, механизм которой был предложен для некоторых молекулярных комплексов фуллерена [68]. Молекула акцептора — фуллерена взаимодействует с молекулой донора, формируя частично заряженные молекулы фуллерена (δq^-) и молекулы донора (δq^+). Величина переданного заряда внутри донорно-акцепторной пары зависит от соотношения энергий НОМО уровня молекулярного донора и LUMO уровня акцептора — фуллерена и интеграла их перекрытия [71–73]. Величина перекрытия определяется в первую очередь расстоянием между молекулами донорно-акцепторной пары в элементарной ячейке, которое можно менять, прикладывая внешнее давление. Небольшой отрицательный заряд молекулы C_{60} благотворно влияет на процесс полимеризации поскольку энергия связи фуллерена уменьшается и стабилизирует димер C_{120} [71].

Первое сообщение о стимулированном высоким давлением переносе заряда в молекулярном комплексе фуллерена с ферроценом $\text{C}_{60} * \{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}_2$ появилось в 2012 г. в работе [6]. В ней исследовались спектры КРС этого комплекса при высоком давлении и были, предположительно, обнаружены признаки переноса заряда с последующей полимеризацией в слоях фуллерена, выраженные в смягчении и расщеплении $A_g(2)$ моды молекулы фуллерена. В более поздних исследованиях было показано, что наблюдаемые изменения обусловлены фотополимеризацией в слоях фуллерена, а полученные только по спектрам КРС данные недостаточны для однозначного заключения о возможном переносе заряда [21, 23]. В дальнейших исследованиях молекулярного

комплекса $C_{60} * \{Fe(C_5H_5)_2\}_2$, выполненных параллельно методами КРС и PCA, были обнаружены однозначные признаки переноса заряда при высоком давлении, при этом экспериментальные данные по PCA сыграли ключевую роль [27–29]. Характерные особенности донорно-акцепторного взаимодействия при высоком давлении между ферроценом и фуллереном в этом комплексе показаны на рис. 21. На левой панели рисунка показана барическая зависимость минимального расстояния между центром молекулы фуллерена и цикlopentаденильным кольцом молекулы ферроцена (круглые символы), пунктир — линейная аппроксимация. Зависимость имеет особенность вблизи давления ~ 2 ГПа, при котором резко изменяется наклон прямой. Как было показано в [27, 28], это связано с анизотропией донорно-акцепторного взаимодействия, величина которого для пары донор–акцептор больше на одной стороне молекулы фуллерена, чем на другой. Некоторое отличие в величине донорно-акцепторного взаимодействия для молекул ферроцена, расположенных с двух сторон от молекулы фуллерена, возможно, является также и причиной расщепления определённых H_g мод молекулы фуллерена в спектрах КРС комплекса, наблюдавшегося вблизи 2 ГПа [28]. В центральной части рис. 21 приведена барическая зависимость длины молекулы ферроцена L (расстояние между верхним и нижним пентаденильными кольцами вдоль оси молекулы) в комплексе с фуллереном (квадратные символы) и в кристалле чистого ферроцена (круглые символы), пунктир — линейная аппроксимация экспериментальных данных. Удлинение молекулы ферроцена в комплексе при высоком давлении кажется странным, поскольку при сжатии следовало бы ожидать обратное [28]. Линейная аппроксимация барической зависимости длины молекулы ферроцена в комплексе описывается формулой $L = 3,29 \text{ \AA} + P \times 0,009 \text{ \AA/ГПа}$. Длина молекулы увеличивается от начального значения 3,291 Å при нормальном давлении до 3,344 Å при максимальном давлении 4,5 ГПа. Чтобы понять причины столь необычного поведения, было выполнено отдельное рентгеновское исследование монокристалла чистого ферроцена при высоком давлении. Как и следовало ожидать, длина молекулы в кристалле ферроцена при высоком давлении линейно уменьшается с давлением (квадраты) и описывается зависимостью $L = 3,29 \text{ \AA} - P \times 0,006 \text{ \AA/ГПа}$. Можно предположить, что аномальное удлинение молекулы ферроцена в комплексе не связано напрямую со сжатием молекулы и может быть следствием индуцированного давлением переноса заряда от донора–ферроцена к акцептору фуллерену. Действительно, анализ опубликованных рентгеноструктурных данных для кристалла ферроцена указывает на изменение длины молекулы в зависимости от зарядового состояния атома железа в центре молекулы. На правой панели рис. 21 приведены систематизированные данные из Кембриджской базы структурных данных (CCDC) относящиеся к длине молекулы ферроцена в зависимости от зарядового состояния атома железа [74]. Эти данные представлены в виде гистограммы, которая показывает количество сообщений о длине молекулы ферроцена для двух разных валентных состояний атома железа. Согласно этим данным, длина молекулы ферроцена при нормальных условиях увеличивается от $\sim 3,29 \text{ \AA}$ для Fe^{2+} до $\sim 3,40 \text{ \AA}$ для Fe^{3+} . Экспериментальные данные на рис. 21 означают, что валентное состояние железа в молекуле донора–

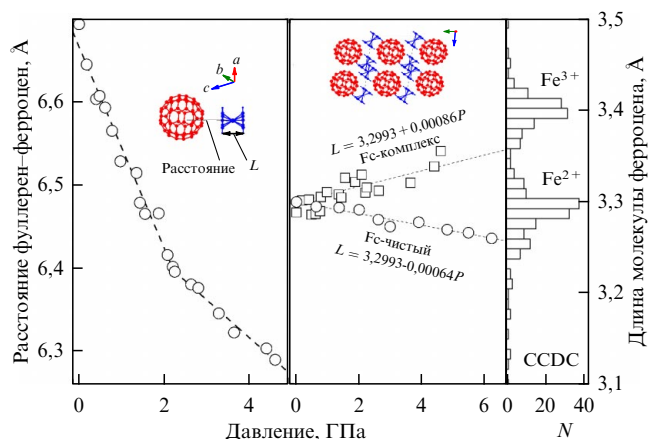


Рис. 21. Слева: барическая зависимость расстояния между центром молекулы фуллерена и цикlopentаденильным кольцом ферроцена (круглые символы), пунктир — линейная аппроксимация. Центр: барическая зависимость длины молекулы ферроцена в комплексе с фуллереном (квадратные символы) и в чистом ферроцене (круглые символы), пунктир — линейная аппроксимация. Справа: гистограмма данных о длине молекулы ферроцена с разным зарядовым состоянием железа (N — число сообщений в базе данных CCDC [74]).

ферроцена постепенно возрастает от 2^+ в сторону 3^+ по мере увеличения давления. Другими словами, высокое давление в комплексе $C_{60} * \{Fe(C_5H_5)_2\}_2$ стимулирует перенос заряда от молекулы донора–ферроцена к молекуле акцептора–фуллерена. При давлении $\sim 4,5$ ГПа имеет место частичный перенос и атом железа находится в промежуточном валентном состоянии, а полный перенос электрона следует ожидать при давлении около 8 ГПа. Очевидно, что наблюдаемый частичный перенос заряда связан с увеличением перекрытия электронных оболочек НОМО уровня донора–ферроцена и LUMO уровня акцептора–фуллерена при высоком давлении. Отметим, что непрямые свидетельства частичного переноса заряда проявляются и в спектрах КРС комплекса, в которых наблюдается уменьшение коэффициента барического сдвига $A_g(2)$ моды молекулы фуллерена в комплексе по сравнению с чистым фуллереном [28]. Это, возможно, связано с тем, что положительный барический сдвиг этой моды несколько ослабляется её смягчением по мере усиливающегося с давлением переноса заряда [10], что приводит к уменьшению коэффициента барического сдвига $A_g(2)$ моды молекулы фуллерена в комплексе. Кроме этого, косвенные признаки переноса заряда наблюдаются и в асимметрии полосы дыхательной моды ферроцена в спектрах КРС и поведении её ширины при высоком давлении. Как показано в работе [29], это связано с несимметричным переносом заряда с двух молекул ферроцена, расположенных с разных сторон от молекулы фуллерена.

10. Заключение

В настоящем обзоре рассмотрены работы последнего десятилетия, посвящённые свойствам нейтральных донорно-акцепторных комплексов фуллерена при высоком давлении. Методами спектроскопии КРС и PCA при высоком давлении изучались изменения фононного спектра, кристаллической структуры, фотоиндуцированные превращения в пятне лазерного освещения и образование полимеров фуллерена в слоях комплексов, а

также перенос заряда от молекулы донора к молекуле акцептора. Кристаллы комплексов состоят из чередующихся слоёв молекул фуллерена и молекулярного донора с ван-дер-ваальсовым межмолекулярным взаимодействием. Сближение молекул донора и акцептора при высоком давлении приводит к усилению донорно-акцепторного взаимодействия, стимулирует перенос заряда, и может изменить электрические и оптические свойства комплексов. С другой стороны, сближение молекул фуллерена при высоком давлении может привести к образованию ковалентных связей между ними: двойные $C=C$ связи в каркасе молекулы с sp^2 -гибридизацией электронов разрушаются и образуются одиночные связи между атомами углерода соседних молекул с sp^3 -гибридизацией. Это приводит к понижению симметрии молекулы фуллерена, расщеплению и смягчению фононных мод. Последовательное уменьшение частоты $A_g(2)$ моды с увеличением числа sp^2 -гибридизованных электронных орбиталей позволяет использовать спектроскопию КРС для идентификации различных полимерных структур фуллерена. Параллельные исследования методами КРС и РСА при высоком давлении дают информацию об изменении структуры комплексов, позволяют оценить вероятность переноса заряда при сближении молекул донора и акцептора, установить образование ковалентных связей между молекулами в слоях фуллерена и выяснить причины их возникновения.

В спектрах КРС нейтрального донорно-акцепторного комплекса фуллерена $\{Cd(dedtc)_2\}_2 * C_{60}$ обнаружены характерные признаки полимеризации фуллерена вблизи $\sim 2,5$ ГПа, при этом структурные исследования выявили гладкую и непрерывную барическую зависимость объёма и параметров кристаллической ячейки от давления. Аналогичные изменения наблюдались и в спектрах КРС комплексов $Ni(nPr_2dte)_2 * (C_{60})_2$ и $Cu(nPr_2dte)_2 * (C_{60})_2$ при $\sim 2,5$ ГПа [20, 21]. Признаки полимеризации наблюдались и в спектрах КРС комплексов $\{Cd(Et_2dte)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$ и $\{Zn(Et_2dte)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$, однако структурные данные показывают гладкую и непрерывную зависимость параметров кристаллической ячейки и отсутствие ковалентных связей между молекулами в слоях фуллерена комплекса до ~ 3 ГПа. Минимальное расстояние между молекулами фуллерена в этих комплексах при давлении 3 ГПа намного больше, чем в полимерах C_{60} высокого давления, а критическое сближение молекул и возможность образования ковалентных связей появляется при $P > 18$ ГПа. Доказано, что наблюдаемые изменения в спектрах КРС связаны с фотополимеризацией, приводящей к образованию фото-олигомеров в лазерном пятне при $\lambda = 532$ нм; фотополимеризация ослабляется с уменьшением мощности лазера и полностью исчезает при использовании инфракрасного лазера $\lambda = 785$ нм [22, 23].

Исследована кинетика фотополимеризации при нормальном и высоком давлении в ряде комплексов фуллерена, определена энергия активации фотополимеризации и её зависимость от давления, изучена термическая устойчивость фотоолигомеров. Фотополимеризация происходит только при параллельной ориентации двойных $C=C$ связей соседних молекул фуллерена и разрушении этих связей в результате поглощения света. В равновесной конфигурации кристалла фуллерена двойная связь направлена к центру пятичленного (Р-ориентация) или шестичленного (Н-ориентация) углеродных колец сосед-

ней молекулы. Р- и Н-конфигурации разделены энергетическим барьером, величина которого связана с сильным кулоновским отталкиванием из-за большой плотности заряда на двойных связях. Для полимеризации необходимы переходы через барьер между Р- и Н-конфигурациями с промежуточной параллельной ориентацией двойных связей. Перескоки между ориентациями имеют термоактивационный характер, их частота определяется температурой и энергетическим барьером. В большинстве изученных комплексов фотополимеризации при нормальных условиях нет, и она возникает при повышении давления.

В комплексах $\{Pt(dbdte)_2\}_2 * C_{60}$ и $Pt(nPr_2dte)_2 * (C_{60})_2$, в которых молекулярный донор содержит атомы платины, фотополимеризация наблюдается при нормальном давлении, как и в кристаллах фуллерена [9, 24–26]. Энергия активации вращений молекулы в кристалле чистого фуллерена, определённая из кинетики фотополимеризации при различных температурах, равна $0,24 \pm 0,04$ эВ моль $^{-1}$. Эта величина близка к расчётному значению энергетического барьера 0,3 эВ между Р- и Н-ориентациями молекул в гранцентрированной кубической фазе кристалла фуллерена [58]. Энергия активации вращений молекул фуллерена, определённая таким же способом, составляет $0,18 \pm 0,01$ эВ моль $^{-1}$ для комплекса $\{Pt(dbdte)_2\}_2 * C_{60}$ и $0,13 \pm 0,01$ эВ моль $^{-1}$ для комплекса $\{Pt(nPr_2dte)_2\}_2 * (C_{60})_2$ [26]. Уменьшение энергии активации в этих комплексах по сравнению с чистым фуллереном связано, скорее всего, с влиянием молекулярного донора на распределение заряда по поверхности молекулы фуллерена. Уменьшение энергии активации коррелирует с ускорением фотополимеризации в слоях фуллерена комплексов при равных условиях облучения и температуры [24, 26, 27, 50].

В большинстве молекулярных комплексов фотополимеризации при комнатной температуре нет, и она возникает при высоком давлении. Увеличение температуры может активировать фотополимеризацию и при небольшом давлении, но она не должна превышать предел термической устойчивости фото-олигомеров. Энергия активации вращений молекул фуллерена в таких комплексах определялась по кинетике фотополимеризации при фиксированном давлении и различной температуре. Определённая таким способом энергия активации в комплексе $\{Zn(Et_2dte)\}_2 * DABCO * C_{60} * (DABCO)_2$ уменьшается с ростом давления от $0,9 \pm 0,17$ эВ моль $^{-1}$ при 1,05 ГПа до $0,18 \pm 0,03$ эВ моль $^{-1}$ при 1,85 ГПа. В комплексе $\{Fe(C_5H_5)_2\}_2 * C_{60}$ энергия активации вращений молекул в слоях фуллерена комплекса уменьшается с ростом давления от $1,03 \pm 0,2$ эВ моль $^{-1}$ при 3,3 ГПа до $0,24 \pm 0,05$ эВ моль $^{-1}$ при 7,3 ГПа.

Термическая устойчивость фото-олигомеров в чистом фуллерене и в комплексах фуллерена, в которых фотополимеризация наблюдается при нормальных условиях, изучалась по кинетике их деполимеризации при нагреве. Кинетика описывается уравнением Аррениуса, где энергия активации отвечает барьеру между состояниями мономера и фото-олигомеров. Его величина составляет $0,87 \pm 0,06$ эВ моль $^{-1}$ для чистого фуллерена, $1,12 \pm 0,11$ эВ моль $^{-1}$ для комплекса $\{Pt(dbdte)_2\}_2 * C_{60}$, и $0,68 \pm 0,01$ эВ моль $^{-1}$ для комплекса $\{Pt(nPr_2dte)_2\}_2 * (C_{60})_2$. Эти значения меньше, чем величины барьера 1,75 эВ моль $^{-1}$ и $1,71 \pm 0,06$ эВ моль $^{-1}$ для димеров, 1,9 эВ моль $^{-1}$ для линейных и планарных полимеров C_{60}

высокого давления, и $1,76 \pm 0,07$ эВ моль⁻¹ для ромбоэдрического планарного полимера, определённые в работах [60–62]. Значения коэффициентов уравнения Аррениуса позволяют оценить температуру полного разрушения фото-олигомеров, при которой 99 % полимера разрушается за 15 минут, как в экспериментах по ДСК [57]. Она составляет 463 К для фуллерена C₆₀, 403 К для комплекса {Pt(dbdtc)₂} * C₆₀, и 387 К для комплекса {Pt(nPr₂dte)₂} * (C₆₀)₂. Значения для фото-олигомеров меньше полученных в экспериментах по ДСК значений для димеров, линейных и планарных полимеров фуллерена высокого давления, которые разрушаются в температурном интервале температур от 523 до 563 К [59]. Температура полного разрушения фотополимера в чистом фуллерене C₆₀ больше, чем в комплексе {Pt(dbdtc)₂} * C₆₀, несмотря на меньшее значение энергетического барьера. Полной корреляции между величиной энергии активации и температурой полного разрушения фотополимера нет, что связано с различной величиной предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

В исследованиях молекулярного комплекса C₆₀ * {Fe(C₅H₅)₂}₂, выполненных параллельно методами КРС и РСА, были обнаружены признаки переноса заряда при высоком давлении, при этом данные РСА сыграли ключевую роль [27–29]. Согласно [70], длина молекулы ферроцена при нормальных условиях увеличивается от ~3,29 Å для Fe²⁺ до ~3,40 Å для Fe³⁺. В комплексе C₆₀ * {Fe(C₅H₅)₂}₂ наблюдается перенос заряда от донора – ферроцена к акцептору – фуллерену, поскольку структурные данные показывают удлинение молекулы ферроцена с увеличением давления, и валентность железа в молекуле ферроцена растёт от 2⁺ в сторону 3⁺ [27, 28]. При давлении ~4,5 ГПа имеет место частичный перенос и атом железа находится в промежуточном валентном состоянии, а полный перенос электрона следует ожидать при давлении около 8 ГПа. Перенос заряда связан с постепенным усилением перекрытия электронных оболочек НОМО уровня ферроцена и LUMO уровня фуллерена с ростом давления. Косвенные свидетельства частичного переноса заряда проявляются и в спектрах КРС комплекса, в которых наблюдается уменьшение коэффициента барического сдвига A_g(2) моды молекулы фуллерена в комплексе по сравнению с чистым фуллереном [28]. Это, возможно, связано с тем, что положительный барический сдвиг этой моды несколько ослабляется её смятием по мере усиливающегося с давлением переноса заряда [10], что приводит к уменьшению коэффициента барического сдвига A_g(2) моды молекулы фуллерена в комплексе. Кроме этого, об этом свидетельствует и асимметрия полосы дыхательной моды ферроцена и поведение её ширины при высоком давлении, что связано с несимметричным переносом заряда с двух молекул ферроцена, расположенных с разных сторон от молекулы фуллерена [29].

Автор благодарен Герасиму Куруклису (G.E. Kourouklis), Яннису Арванитидису (I. Arvanitidis), Димитрису Христофилосу (D. Christofilos), Дмитрию Конареву, Максиму Фараонову, Салавату Хасанову и Алексею Кузьмину, в соавторстве с которыми было выполнено большинство работ из представленных в обзоре. Автор благодарен Аристотелевскому Университету г. Салоники, Греция (Aristotle University of Thessaloniki, Greece) за гостеприимство и предоставленные возможности для выполнения некоторых измерений.

Список литературы

1. Konarev D V et al. *J. Mater. Chem.* **10** 803 (2000)
2. Konarev D V et al. *J. Am. Chem. Soc.* **125** 10074 (2003)
3. Konarev D V et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 9292 (2006)
4. Конарев Д В и др. *Изв. РАН. Сер. химическая* (11) 2072 (2007); Konarev D V et al. *Russ. Chem. Bull.* **56** 2145 (2007)
5. Konarev D V et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 4829 (2010)
6. Cui W et al. *J. Phys. Chem. B* **116** 2643 (2012)
7. Hebard A F et al. *Nature* **350** 600 (1991)
8. Stephens P W et al. *Nature* **351** 632 (1991)
9. Rao A M et al. *Science* **259** 955 (1993)
10. Winter J, Kuzmany H *Solid State Commun.* **84** 935 (1992)
11. Stephens P W et al. *Nature* **370** 636 (1994)
12. Iwasa Y et al. *Science* **264** 1570 (1994)
13. Núñez-Regueiro M et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 278 (1995)
14. Kourouklis G A, Ves S, Meletov K P *Physica B* **265** 214 (1999)
15. Meletov K P et al. *Phys. Rev. B* **68** 094103 (2003)
16. Meletov K P et al. *Chem. Phys. Lett.* **281** 360 (1997)
17. Rao A M et al. *Phys. Rev. B* **55** 4766 (1997)
18. Senyavin V M et al. *Chem. Phys. Lett.* **313** 421 (1999)
19. Davydov V A et al. *Phys. Rev. B* **61** 11936 (2000)
20. Meletov K P, Konarev D V *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **20** 336 (2012)
21. Мелетов К П, Конарев Д В, Толстикова А О *ЖЭТФ* **147** 1145 (2015); Meletov K P, Konarev D V, Tolstikova A O *J. Exp. Theor. Phys.* **120** 989 (2015)
22. Kuzmin A V, Konarev D V, Khasanov S S, Meletov K P *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **9** (1) 33 (2018) DOI:10.17586/2220-8054-2018-9-1-33-37
23. Meletov K P, Kuzmin A V, Faraonov M A *J. Phys. Chem. C* **128** 597 (2024) DOI:10.1021/acs.jpcc.3c06997
24. Мелетов К П *ФТТ* **60** 2057 (2018); Meletov K P *Phys. Solid State* **60** 2103 (2018)
25. Meletov K P et al. *Chem. Phys. Lett.* **681** 124 (2017)
26. Meletov K P *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **28** 93 (2020)
27. Kuzmin A V, Khasanov S S, Meletov K P, Konarev D V *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **28** 295 (2020)
28. Meletov K P et al. *J. Polymer Res.* **28** 38 (2021)
29. Kuzmin A V, Meletov K P, Khasanov S S, Faraonov M A *J. Phys. Chem. C* **125** 16576 (2021)
30. Zhou P et al. *Phys. Rev. B* **48** 8412 (1993)
31. Meletov K P et al. *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **7** 125 (2016)
32. Мелетов К П *ФТТ* **56** 1636 (2014); Meletov K P *Phys. Solid State* **56** 1689 (2014)
33. Meletov K P *High Pressure Res.* **33** 114 (2013)
34. Barnett J D, Block S, Piermarini G J *Rev. Sci. Instrum.* **44** 1 (1973)
35. Jayaraman A *Rev. Sci. Instrum.* **57** 1013 (1986)
36. Solin S A, Ramdas A K *Phys. Rev. B* **1** 1687 (1970)
37. Bridgman P W *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **77** (4) 129 (1949)
38. Vaidya S N, Kennedy G C *J. Chem. Phys.* **55** 987 (1971)
39. Pintschovius L et al. *Phys. Rev. B* **59** 11020 (1999)
40. Kawasaki S et al. *Solid State Commun.* **125** 637 (2003)
41. Meletov K P, Konarev D V *Chem. Phys. Lett.* **553** 21 (2012)
42. Cui W et al. *Carbon* **62** 447 (2013)
43. Wang Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **211** 341 (1993)
44. Zhou P et al. *Chem. Phys. Lett.* **211** 337 (1993)
45. Meletov K P et al. *Chem. Phys. Lett.* **290** 125 (1998)
46. Meletov K P et al. *Chem. Phys. Lett.* **416** 220 (2005)
47. Meletov K P et al. *J. Physique I* **2** 2097 (1992)
48. Pichler K et al. *J. Phys. Condens. Matter* **3** 9259 (1991)
49. Lundin A, Sundqvist B *Phys. Rev. B* **53** 8329 (1996)
50. Meletov K P et al. *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **9** 29 (2018)
51. Wägberg T et al. *Appl. Phys. A* **64** 223 (1997)
52. Lebedkin S et al. *Chem. Phys. Lett.* **285** 210 (1998)
53. Pusztai T et al. *Solid State Commun.* **111** 595 (1999)
54. Wägberg T, Jacobsson P, Sundqvist B *Phys. Rev. B* **60** 4535 (1999)
55. Le Parc R et al. *Chem. Phys. Lett.* **438** 63 (2007)
56. Meletov K P et al. *Chem. Phys. Lett.* **428** 298 (2006)
57. Heiney P A et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 2911 (1991)
58. Burgos E, Halac E, Bonadeo H *Phys. Rev. B* **49** 15544 (1994)
59. Iwasa Y et al. *Phys. Rev. B* **58** 16374 (1998)

60. Korobov M V et al. *Chem. Phys. Lett.* **381** 410 (2003)
61. Korobov M V et al. *Carbon* **43** 954 (2005)
62. Nagel P et al. *Phys. Rev. B* **60** 16920 (1999)
63. Meletov K P et al. *Carbon* **48** 2974 (2010)
64. Яковлев Е Н, Давыдов В А *Журн. физической химии* **80** 1554 (2006); Yakovlev E N, Davydov V A *Russ. J. Phys. Chem.* **80** 1370 (2006)
65. Яковлев Е Н, Давыдов В А *Журн. физической химии* **80** 1849 (2006); Yakovlev E N, Davydov V A *Russ. J. Phys. Chem.* **80** 1643 (2006)
66. Meletov K P et al. *Chem. Phys. Lett.* **654** 81 (2016)
67. Wang Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **217** 413 (1994)
68. Kato K et al. *Carbon* **107** 622 (2016)
69. Sun S et al. *Sci. Rep.* **7** 10809 (2017) DOI:10.1038/s41598-017-11425-4
70. Fukui K, Yonezawa T, Shingu H *J. Chem. Phys.* **20** 722 (1952)
71. Miranda-Quintana R A, Ayers P W *Theor. Chem. Accounts* **135** 239 (2016)
72. Albright T A, Burdett J K, Whangbo M-H *Orbital Interactions in Chemistry* (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2013)
73. Naderi F, Veryazov V *AIP Conf. Proc.* **1906** 030024 (2017)
74. Groom C R et al. *Acta Cryst. B* **72** 171 (2016)

Molecular complexes of fullerene at high pressure

K.P. Meletov

*Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Osipyana 2, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation
E-mail: mele@issp.ac.ru*

This review is devoted to the works of the last decade on the properties of donor-acceptor complexes of fullerene performed by Raman scattering and X-ray diffraction analysis at high pressure using diamond anvils. The issues of charge transfer from a molecular donor to fullerene acceptor at high pressure, kinetics of photopolymerization at ambient and high pressure, energy barrier of photopolymerization, the types of photooligomers formed and their thermal stability are considered.

Keywords: fullerene, molecular complexes, high pressure, Raman scattering, X-ray diffraction analysis, photopolymerization

PACS numbers: 64.70.kt, 64.70.km, 61.05.cp, 33.20.Fb

Bibliography — 74 references

Received 26 February 2026, revised 24 April 2026

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **196** (10) 1055 – 1075 (2026)

Physics – Uspekhi **69** (10) (2026)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2026.04.040126>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2026.04.040126>