

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ В МОЛЕКУЛЯРНОМ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОМ КОМПЛЕКСЕ ФУЛЛЕРЕНА $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$

К. П. Мелетов^{a*}, Д. В. Конарев^b, А. О. Толстикова^a

^a Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^b Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 17 декабря 2014 г.

Измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в кристаллах молекулярного донорно-акцепторного комплекса фуллерена $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ (фуллерен с диэтилдитиокарбаматом кадмия) при давлении до 17 ГПа, а также параметры кристаллической решетки комплекса при давлении до 6 ГПа. При увеличении давления примерно до 2 ГПа наблюдаются изменения спектров КРС, выраженные в расщеплении внутримолекулярных фононных мод $H_g(1)$ – $H_g(8)$ и смягчении моды $A_g(2)$ фуллерена C_{60} . Дальнейшее увеличение давления до 17 ГПа не приводит к резким изменениям спектров КРС, а при его уменьшении происходит обратный переход при давлении около 2 ГПа. Барическая зависимость параметров решетки комплекса также имеет особенность при 2 ГПа, обусловленную скачкообразным уменьшением сжимаемости, и обратима по давлению. Эти данные свидетельствуют о фазовом переходе вблизи 2 ГПа, связанном с возникновением ковалентных связей между молекулами C_{60} и, возможно, с образованием димеров C_{120} в слоях фуллерена. Обнаружено, что в диапазоне давлений от 2 до 6.3 ГПа происходит фототрансформация спектров КРС комплексов при длительном действии лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 532$ нм и плотностью мощности до 5000 Вт/см². Изменения спектров КРС выражены в расщеплении и смягчении моды $A_g(2)$ и напоминают фотополимеризацию фуллерена. Интенсивность новых полос экспоненциально растет со временем облучения, а выход фотополимера зависит как от мощности лазера, так и от давления. Расщепление моды $A_g(2)$ при облучении комплексов лазером может быть связано с образованием фотоолигомеров фуллерена с различным числом межмолекулярных ковалентных связей на молекулу C_{60} .

DOI: 10.7868/S0044451015060087

1. ВВЕДЕНИЕ

Синтез донорно-акцепторных комплексов фуллерена и изучение их кристаллической структуры, электрических, магнитных и оптических свойств, а также поведение комплексов при высоком давлении вызывают заметный интерес [1–6]. Комплексы являются молекулярными кристаллами и обладают упорядоченной слоистой структурой, в которой слои из молекул фуллерена чередуются со слоями молекулярного донора. Взаимодействие между молекула-

ми комплексов внутри слоев и между слоями является ван-дер-ваальсовым. Интерес к исследованиям при высоком давлении вызван тем, что сжатие комплексов может инициировать перенос заряда от донора к акцептору в нейтральных или слабоионных комплексах и привести к изменению их электрических и оптических свойств. С увеличением давления сближаются электронный НОМО-уровень молекулярного донора и электронный LUMO-уровень акцептора-фуллерена, а перекрывание соответствующих электронных облаков возрастает. Это стимулирует перенос заряда от молекулярного донора к фуллерену, особенно если комплексы в исходном состоянии являются частично ионными. С другой сто-

*E-mail: mele@issp.ac.ru

роны, укороченные расстояния между молекулами фуллерена в слоях комплексов при увеличении давления могут привести к образованию ковалентных связей между ними. Это создает определенные возможности для контролируемой полимеризации фуллерена в слоях и получения новых планарных полимеров фуллерена.

Образование ковалентных связей между молекулами C_{60} в кристаллах и пленках обусловлено наличием 30 ненасыщенных двойных связей $C=C$ в изолированной молекуле фуллерена, где все атомы углерода имеют sp^2 -гибридизацию. Как известно, при облучении фуллерена видимым светом мощностью более 5 Вт/см^2 в поверхностном слое кристаллов и пленок C_{60} образуются фотополимеры [7]. Упорядоченные полимерные цепочки образуются при интеркаляции кристаллов фуллерита щелочными металлами [8, 9], а при обработке фуллерена в условиях высокого давления и температуры образуются кристаллические полимеры C_{60} [10, 11]. Разрушение двойных связей $C=C$ сопровождается образованием одиночных ковалентных связей $C-C$ между парами атомов углерода соседних молекул (так называемая $[2+2]$ циклоаддитивная реакция). В результате этой реакции в каждой молекуле фуллерена появляются два атома углерода с sp^3 -гибридизацией электронных орбиталей, понижается симметрия молекулы и расщепляются вырожденные молекулярные фононные моды. Кроме того, разрыв двойных связей уменьшает жесткость каркаса молекулы и приводит к смягчению полносимметричной $A_g(2)$ -моды, отвечающей синфазным тангенциальным колебаниям атомов углерода, при которых происходит одновременное сжатие углеродного пятиугольника и растяжение углеродного шестиугольника. Частота $A_g(2)$ -моды последовательно уменьшается в различных кристаллических полимерах фуллерена по мере увеличения числа sp^3 -гибридизованных электронных орбиталей углерода на молекулу C_{60} [10–14].

Экспериментальные исследования донорно-акцепторных комплексов фуллерена при всестороннем сжатии свидетельствуют о резких изменениях спектров КРС при определенных значениях давления. Измерения спектров КРС молекулярного комплекса $C_{60} \cdot \{Fe(C_5H_5)_2\}_2$ ($Fe(C_5H_5)_2$ — ферроцен) при высоком давлении показали, что вблизи 5 ГПа происходит фазовый переход, который связывается с переносом заряда и образованием полимерных связей между молекулами в слоях фуллерена [3]. Аналогичные изменения наблюдались также и в спектрах КРС комплекса $C_{70} \cdot \{Fe(C_5H_5)_2\}_2$ (фуллерен C_{70} с ферроценом) при давлениях 3 и 8 ГПа, которые ин-

терпретируются авторами как образование димеров и линейных цепочек из отрицательно заряженных молекул C_{70} после переноса заряда, стимулированного высоким давлением [6]. Кроме того, структурные исследования этого комплекса при высоком давлении указывают на особенности в барической зависимости параметров решетки при 2.5 и 8 ГПа [6].

В недавних исследованиях нейтральных донорно-акцепторных комплексов фуллерена $Pt(dbdtc)_2 \cdot C_{60}$ ($C_{30}H_{28}PtN_2S_4$, дибензил-дитиокарбамат платины) и $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ ($C_{20}H_{40}Cd_2N_4S_8$, диэтил-дитиокарбамат кадмия) при давлении до 8 ГПа также обнаружены резкие изменения спектров КРС соответственно вблизи 1 и 2.5 ГПа. Эти изменения обратимы по давлению и связаны с образованием ковалентных связей между молекулами в слоях фуллерена [4, 5]. В исследованиях комплексов фуллерена с тетраметилтетраселенафульваленом $\{C_{10}H_{12}Se_4(CS_2)_2\} \cdot C_{60}$ методом КРС при высоком давлении было обнаружено расщепление и смягчение внутримолекулярных мод фуллерена, связанное с необратимым фазовым переходом при 5 ГПа [15]. Были обнаружены также обратимые изменения спектров КРС в молекулярных донорно-акцепторных комплексах $\{Ni(nPr_2dtc)_2\} \cdot (C_{60})_2$ и $\{Cu(nPr_2dtc)_2\} \cdot (C_{60})_2$ при давлениях 0.5–2.5 ГПа, которые могут быть связаны как с переносом заряда, так и с образованием ковалентных связей между молекулами фуллерена [16].

Рентгеноструктурные исследования ионных комплексов C_{60} при низкой температуре также свидетельствуют об изменении упорядочения молекул в слоях фуллерена вблизи температуры жидкого азота. При понижении температуры (что эквивалентно некоторому сжатию) образуются димеры фуллерена $(C_{120})^{2-}$, в которых отрицательно заряженные молекулы фуллерена соединены между собой одинарной $C-C$ или двойной $C=C$ связью [17, 18].

В настоящей работе измерены спектры КРС молекулярного донорно-акцепторного комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ при давлении до 17 ГПа и барическая зависимость параметров кристаллической решетки комплекса при давлении до 6 ГПа. Обнаружены характерные изменения спектров КРС при 2 ГПа, выраженные в расщеплении внутримолекулярных фононных мод $H_g(1)–H_g(8)$ и смягчении моды $A_g(2)$ фуллерена C_{60} . Показано, что барическая зависимость объема и параметров кристаллической ячейки также имеет особенность вблизи 2 ГПа, обусловленную скачкообразным уменьшением сжимаемости. Полученные данные

свидетельствуют о фазовом переходе, вызванном, вероятнее всего, образованием ковалентных связей между молекулами в слоях фуллерена. Кроме того, в диапазоне давлений 2.0–6.3 ГПа наблюдаются фотоиндуцированные превращения, подобные фотополимеризации C_{60} под действием света. Выход фотополимера экспоненциально зависит от времени облучения, и фотопревращение ускоряется при увеличении лазерной мощности. При этом вне этого диапазона давлений фотополимеризация не наблюдается при максимальной плотности мощности лазерного излучения.

Спектры КРС не имеют резких изменений в диапазоне давлений вблизи 17 ГПа, когда средние расстояния между молекулами фуллерена близки к межмолекулярным расстояниям для планарных кристаллических полимеров C_{60} . Спектры КРС при уменьшении давления изменяются обратимо и подобны спектрам, измеренным при увеличении давления, а вблизи 2 ГПа наблюдается обратный переход. Изменения в спектрах КРС и скачкообразное уменьшение сжимаемости вблизи 2 ГПа связаны, на наш взгляд, с образованием ковалентных связей между молекулами в слоях фуллерена и, возможно, димеров фуллерена. Фотоиндуцированные превращения в диапазоне давлений 2.0–6.3 ГПа приводят к образованию олигомеров C_{60} , различающихся количеством межмолекулярных связей на молекулу фуллерена.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Молекулярный комплекс фуллерена $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ ($C_{20}H_{40}Cd_2N_4S_8 \cdot C_{60}$) был синтезирован в условиях медленного испарения раствора фуллерена и диэтилдитиокарбамата кадмия по методу, описанному ранее [1]. Структурный анализ образцов $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ показал, что кристаллы комплекса имеют моноклинную структуру (пространственная группа $P2_1/c$), а параметры элементарной ячейки при нормальных условиях составляют $a = 16.368(3) \text{ \AA}$, $b = 17.056(2) \text{ \AA}$, $c = 10.6650(15) \text{ \AA}$, $\beta = 100.058(14)^\circ$, $V = 2931.63 \text{ \AA}^3$ [5]. Комплекс имеет слоистую структуру, в которой слой плотноупакованных молекул C_{60} чередуются со слоями диэтилдитиокарбамата ртути. Молекулы фуллерена имеют гексагональную координацию внутри слоя с шестью ближайшими соседями, а наименьшие расстояния между центрами молекул составляют 10.058 \AA (четыре соседа) и 10.665 \AA (два соседа). При нормальных условиях молекулы

фуллерена в комплексе изолированы друг от друга и ковалентные связи C–C между ними никогда не образуются. В то же время наименьшие расстояния между молекулами таковы, что в комплексе образуются многочисленные ван-дер-ваальсовы C...C-контакты с характерной длиной $3.30\text{--}3.68 \text{ \AA}$.

Спектры КРС измерялись в геометрии обратного рассеяния на спектрографе Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°C детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus. Рентгеновские измерения проводились на четырехкружном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini-R. Для измерений использовались хорошо ограниченные кристаллы с зеркальной поверхностью, имеющие форму пластин с размерами в плоскости около 100 мкм и толщиной около 20 мкм.

Для возбуждения спектров КРС использовался одноимодовый лазер с диодной накачкой и длиной волны излучения 532 нм. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus с увеличением $50\times$ в пятно диаметром примерно 3 мкм с учетом дефокусировки изображения алмазными наковальнями. Линия лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью оптического супернотч-фильтра с оптической плотностью, равной 6, и шириной полосы 160 cm^{-1} , а интенсивность возбуждения непосредственно перед камерой высокого давления составляла 0.35 мВт .

Спектры измерялись при высоком давлении с помощью камеры с алмазными наковальнями типа Мао–Белла. Рентгеновские измерения проводились с помощью камеры высокого давления с алмазными наковальнями типа Беллера. Использование наковален с коническими опорными площадками 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 проводилась по спектральному положению R_1 -линии люминесценции микрокристаллов рубина [19].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры КРС комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ в диапазоне энергий $230\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре и давлении до 7 ГПа показаны на рис. 1. Исходный спектр комплекса похож на спектр КРС кристалла фуллерена при нормальных условиях, хотя имеются незначительные различия в положении полос и распределении интенсивности между

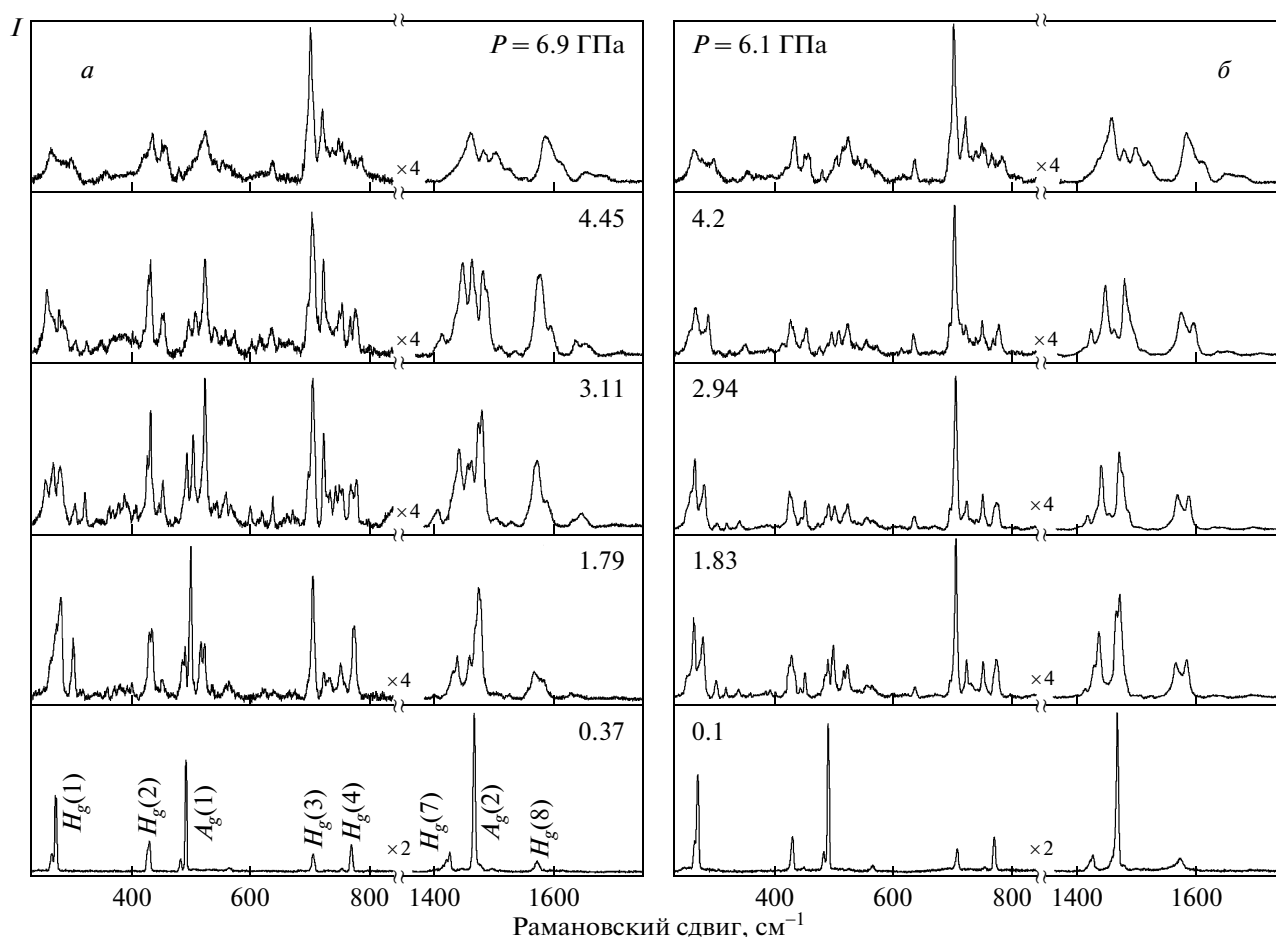


Рис. 1. Спектры КРС комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ в диапазоне энергий $230\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ и при давлении до 6.9 ГПа: а — при увеличении давления; б — при уменьшении давления

ними. Как было показано ранее, спектр КРС донора значительно богаче спектра фуллерена C_{60} , однако интенсивность последнего больше примерно на два порядка. По этой причине фоновые моды донора не представлены в спектре комплекса, и в нем доминируют внутримолекулярные моды C_{60} [20]. Такая картина характерна для большинства донорно-акцепторных комплексов фуллерена [2–6, 15, 16].

На рис. 1а показаны спектры, измеренные в цикле увеличения давления, а на рис. 1б — в цикле уменьшения давления. В спектрах не представлен диапазон энергий, в котором доминирует интенсивная полоса T_{2g} -моды алмаза ($\Omega = 1332\text{ см}^{-1}$ при нормальных условиях), связанная с рассеянием света на наковальнях [21]. Из спектров также вычтен фон, обусловленный диффузным рассеянием в среде, передающей давление. С ростом давления большинство фоновых мод комплекса сдвигается

в сторону высоких энергий. Исключение составляют $H_g(3)$ -мода и ее расщепленные компоненты, которые сдвигаются в сторону низких энергий. Изменения спектров КРС являются плавными до давления 2 ГПа, выше которого происходят резкие изменения спектра: расщепляются вырожденные моды $H_g(2)\text{--}H_g(8)$, а также смягчается и расщепляется невырожденная мода $A_g(2)$. Величина расщепления и интенсивность полос постепенно возрастают при увеличении давления до 7 ГПа, однако дальнейшие изменения происходят плавно и структура спектра не меняется. Расщепление вырожденных H_g -мод может быть связано с понижением симметрии молекулы C_{60} при образовании ковалентных связей между молекулами фуллерена.

Разрушение двойных связей $C=C$ при цикло-аддитивной реакции приводит к уменьшению жесткости каркаса молекулы и смягчению моды $A_g(2)$.

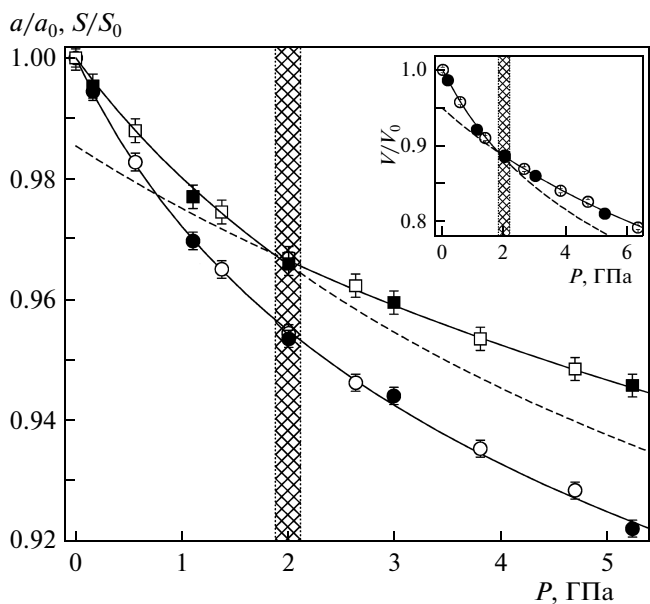


Рис. 2. Барическая зависимость параметров решетки комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$. Светлые символы — прямой ход давления, темные символы — обратный ход давления. Кружки — зависимость параметра a/a_0 (перпендикулярно слоям комплекса), квадраты — зависимость S/S_0 наименьшего расстояния между молекулами фуллерена в слое. На вставке — барическая зависимость объема ячейки V/V_0 . Сплошные и штриховые линии — аппроксимация экспериментальных данных уравнениями состояния типа Марнагана (1) и (2). Заштрихована область фазового перехода

Расщепление невырожденной моды $A_g(2)$ не связано с понижением симметрии молекулы и может быть вызвано одновременным образованием различных олигомеров C_{60} , различающихся количеством ковалентных связей на молекулу и, соответственно, величиной смягчения моды $A_g(2)$. Отметим, что в спектре КРС близкого по структуре и составу комплекса $\{Hg(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ при фазовом переходе вблизи 2.0 ГПа мода $A_g(2)$ не расщепляется, а смягчается до характерной для димеров фуллерена C_{120} величины [20]. При уменьшении давления от 7 ГПа до нормального спектры КРС комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ изменяются обратимо, а при давлении вблизи 2 ГПа исчезает расщепление вырожденных мод и наблюдается обратный переход к исходному спектру КРС (рис. 1б). После сброса давления до нормального спектр КРС комплекса детально совпадает с исходным спектром, т. е. все изменения обратимы по давлению.

Рентгеновские измерения комплексов $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ проводились *in situ* при прямом и обратном ходе давления до 6 ГПа. Кристаллы комплексов имеют микродвойниковую структуру, поэтому структурный анализ затруднен. Низкое сечение рассеяния на молекулах фуллерена и ограничения по угловой апертуре ячейки высокого давления усложняют измерения с использованием алмазных наковален. Точность измерений не позволяет определить полную структуру комплексов, однако параметры кристаллической решетки и их барическая зависимость определяются достаточно точно. На рис. 2 светлыми (темными) точками показана барическая зависимость параметра ячейки a/a_0 перпендикулярно слоям комплекса при увеличении (уменьшении) давления. Сплошной линией показана аппроксимация экспериментальной зависимости уравнением состояния типа Марнагана:

$$(a/a_0)^{\beta'} = [1 + P(\beta'/\beta_0)]. \tag{1}$$

Экспериментальные данные для прямого и обратного хода давления наилучшим образом описываются при значениях параметров $\beta_0 = 26.1$ ГПа и $\beta' = 20.4$, где β_0 — одномерный аналог объемного модуля, а β' — его производная. Такие значения параметров уравнения Марнагана характерны для молекулярных кристаллов с ван-дер-ваальсовым взаимодействием и отражают большую сжимаемость комплексов. Квадратными символами на рисунке показана барическая зависимость минимального расстояния S/S_0 между молекулами в слоях фуллерена,

$$S = \frac{1}{2} \sqrt{b^2 + c^2},$$

где b и c — параметры кристаллической ячейки в направлении вдоль слоев. Светлые и темные символы соответствуют прямому и обратному ходу давления. Линиями на рисунке показана аппроксимация экспериментальной зависимости уравнением состояния типа Марнагана:

$$(S/S_0)^{\beta'} = [1 + P(\beta'/\beta_0)]. \tag{2}$$

Аппроксимация выполнена отдельно для областей давления до и после фазового перехода при 2.0 ГПа (эта область на рисунке заштрихована). Сплошной линией показан расчет барической зависимости S/S_0 по формуле (2) в области давлений $P \leq 2.0$ ГПа, наилучшим образом описывающий экспериментальные результаты при значениях параметров $\beta_0 = 41.5$ ГПа и $\beta' = 17.8$. Сплошная линия в об-

ласти давлений $P \geq 2.0$ ГПа отвечает расчету со значениями параметров $\beta_0 = 86.5$ ГПа и $\beta' = 18.3$ и наилучшим образом описывает экспериментальные данные в этой области давлений. Штриховые линии являются продолжением этих зависимостей за пределами соответствующих диапазонов давления и подчеркивают изменение наклона зависимости при фазовом переходе. Таким образом, после фазового перехода значение параметра β_0 возрастает более чем в два раза, что эквивалентно двукратному уменьшению сжимаемости комплексов в направлении вдоль слоев.

На вставке к рис. 2 светлыми (темными) точками приведена барическая зависимость объема элементарной ячейки комплекса при увеличении (уменьшении) давления. Сплошными и штриховыми линиями показана аппроксимация экспериментальной зависимости уравнением состояния типа Марнагана:

$$(V/V_0)^{\beta'} = [1 + P(\beta'/\beta_0)]. \quad (3)$$

Барическая зависимость объема ячейки до фазового перехода хорошо описывается расчетной зависимостью при значениях параметров $\beta_0 = 11.9$ ГПа и $\beta' = 4.4$, а после перехода оптимальные значения параметров составляют $\beta_0 = 25.5$ ГПа и $\beta' = 3.4$ и им отвечают сплошные линии. Штриховыми линиями показано продолжение этих же кривых за пределы указанных диапазонов давления, что подчеркивает изменение характера зависимости вблизи 2.0 ГПа с более чем двукратным увеличением объемного модуля.

Следует отметить, что изменение сжимаемости при фазовом переходе происходит внутри слоев, в то время как барическая зависимость параметра a перпендикулярно слоям комплекса является гладкой. Уменьшение сжимаемости в слоях связано, вероятнее всего, с образованием ковалентных связей между молекулами в слоях фуллерена. Объемный модуль комплекса после фазового перехода, $\beta_0 = 25.5$ ГПа, меньше объемных модулей планарных ромбоэдрического и тетрагонального полимеров C_{60} , равных соответственно $\beta_0 = 28.1$ ГПа и $\beta_0 = 29.9$ ГПа [22]. Вместе с тем, в исходном состоянии объемный модуль комплекса $\beta_0 = 11.9$ ГПа больше объемного модуля кристалла фуллерита $\beta_0 = 9.6$ ГПа [23].

Отметим также, что средние расстояния между молекулами фуллерена в ромбоэдрическом и тетрагональном полимерах C_{60} составляют соответственно примерно 9.25 \AA и 9.12 \AA , что заметно меньше среднего расстояния 9.77 \AA между молекулами в

слоях фуллерена комплекса после фазового перехода [22]. Таким образом, уменьшение сжимаемости комплекса в результате фазового перехода связано, скорее всего, с образованием ковалентных связей между молекулами фуллерена в слоях. Можно предположить, что ковалентные связи между молекулами фуллерена в слоях образуются нерегулярным образом, так как регулярная полимерная сетка из молекул фуллерена в планарных кристаллических полимерах фуллерена обладает меньшей сжимаемостью.

Изменения в спектрах КРС при всестороннем сжатии комплексов связываются с фазовыми переходами при высоком давлении [2–6, 15, 16]. С другой стороны, облучение светом лазера может также стимулировать и фотоиндуцированные процессы, подобно тому, как облучение видимым светом кристаллов фуллерита приводит к фотополимеризации фуллерена и похожим изменениям спектров КРС [7, 24, 25]. В связи с этим возникает вопрос: может ли воздействие лазерного излучения, используемого для возбуждения КРС, стимулировать фотополимеризацию в слоях фуллерена комплекса? Исследуемые комплексы тестировались при нормальных условиях на возможность фотополимеризации под воздействием лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 532$ нм и плотностью мощности до 10000 Вт/см^2 , однако за достаточно большие времена накопления сигнала никаких изменений в спектрах КРС не наблюдалось. В то же время при использовании предельных мощностей лазерного излучения появлялись явные признаки перегрева образцов и деградации молекул фуллерена [26]. Известно, однако, что приложение высокого давления может стимулировать фотополимеризацию: в линейном орторомбическом полимере даже небольшое давление приводит к образованию ковалентных связей между молекулами фуллерена соседних полимерных цепочек [27].

Возможны ли фотоиндуцированные превращения при высоком давлении в слоях фуллерена комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$? Чтобы проверить это, была выполнена серия измерений спектров КРС при высоком давлении и плотности мощности лазерного излучения до 5000 Вт/см^2 . Измерения проводились в широкой области давлений до и после фазового перехода, при этом каждый раз использовался свежий участок образца. На рис. 3а показан спектр КРС комплекса при $P = 0.37$ ГПа в диапазоне энергий $230\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$. На рис. 3в приведен спектр КРС комплекса при $P = 6.83$ ГПа, при этом давление увеличивалось последовательно с шагом около 1 ГПа, а спектры измерялись для всех промежу-

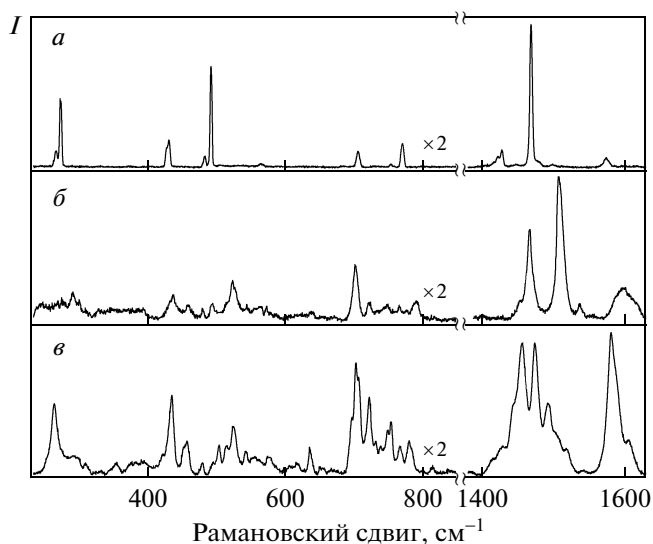


Рис. 3. Спектры КРС комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ при различных давлениях в диапазоне энергий $230\text{--}1650\text{ см}^{-1}$: *a* — до фазового перехода при $P = 0.37\text{ ГПа}$; *b* — при $P = 6.85\text{ ГПа}$ (при промежуточных давлениях спектры не измерялись); *v* — при $P = 6.83\text{ ГПа}$ (спектры измерялись при промежуточных давлениях с шагом около 1 ГПа в одной и той же точке образца)

точных значений давления в одной и той же области образца (этим способом регистрировалась барическая зависимость спектров КРС, представленных на рис. 1). На рис. 3*b* показан спектр КРС другого образца при том же значении давления, но без облучения образца лазером при промежуточных значениях давления. Спектры на рис. 3*b* и 3*v* заметно различаются: $A_g(2)$ -мода на рис. 3*v* расщеплена на несколько компонент: различаются также число расщепленных компонент мод $H_g(3)\text{--}H_g(4)$ и распределение интенсивности между ними. Это означает, что облучение комплексов лазером при определенном давлении может приводить к фотоиндуцированным превращениям, подобно тому, как это происходит в кристаллах линейного орторомбического полимера C_{60} [27, 28]. Фотоиндуцированные изменения изучались посредством измерения спектров КРС через определенные интервалы времени при условии непрерывного освещения лазером. Измерения проводились при четырех значениях давления, $1.2, 2.3, 3.6$ и 6.3 ГПа , и плотности мощности лазера около 5000 Вт/см^2 .

На рис. 4 показаны спектры КРС комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$, зарегистрированные через определенные промежутки времени в условиях непре-

рывного облучения лазером и давлениях 1.2 ГПа (рис. 4*a*) и 6.3 ГПа (рис. 4*b*). Спектры регистрировались в области мод $A_g(2)$ и $H_g(7)\text{--}H_g(8)$, наиболее сильно изменяющихся в процессе фотополимеризации фуллерена. Как видно из рисунка, никаких изменений со временем облучения в спектрах не наблюдается.

На рис. 5 приведены спектры КРС, снятые со свежего образца для давлений 2.3 ГПа (рис. 5*a*) и 3.6 ГПа (рис. 5*b*). Увеличение времени t облучения при этих давлениях приводит к последовательным изменениям структуры и распределения интенсивности между полосами спектра: мода $A_g(2)$ расщепляется, интенсивность расщепленных компонент возрастает, а интенсивность исходной полосы уменьшается. Расщепление невырожденной моды $A_g(2)$ в комплексе $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ в результате фотопревращения связано с образованием различных фотоолигомеров в слоях фуллерена, различающихся количеством ковалентных связей на молекулу C_{60} . Расщепляется также мода $H_g(8)$, и вблизи нее появляется новая полоса с меньшей частотой, интенсивность которой постепенно растет. На вставках к рис. 5 показана экспериментальная зависимость относительной интенсивности вновь образующихся полос, а сплошной линией — аппроксимация экспериментальных данных функцией экспоненциального роста. Выход фотополимера зависит от времени облучения: фотопревращение ускоряется при увеличении лазерной мощности, при этом скорость превращения зависит и от давления внутри диапазона $2.0\text{--}6.3\text{ ГПа}$, а вне этого диапазона фотополимеризация не наблюдается. Фотоолигомеры фуллерена образуются в поверхностном слое комплекса толщиной около 1 мкм , равной глубине полного поглощения света. Фотоолигомеры легко обнаруживаются в экспериментах с КРС, но рентгеновские измерения не чувствительны к этим изменениям, так как вклад поверхностного слоя в рентгеновское рассеяние на порядки меньше объемного. Этот результат представляет отдельный интерес и, на наш взгляд, требует специального исследования.

Измерения спектров КРС комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ были продолжены на свежем образце в диапазоне давлений $6.8\text{--}17\text{ ГПа}$, чтобы избежать фотополимеризации в промежуточной области давлений от 2.0 до 6.3 ГПа . Эти измерения важны потому, что в пределе высоких давлений средние расстояния между молекулами фуллерена в слоях приближаются к межмолекулярным расстояниям в планарных полимерах C_{60} . Из уравнения состояния (2) следует, что в диапазоне давлений

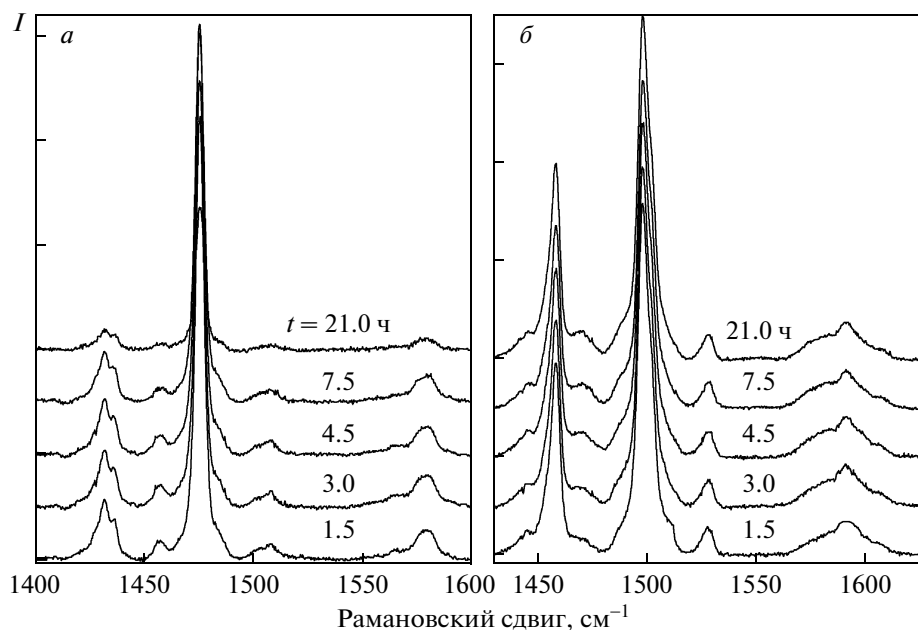


Рис. 4. Спектры КРС комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ в области мод $A_g(2)$ и $H_g(7)-H_g(8)$ при $P = 1.2$ ГПа (а) и $P = 6.3$ ГПа (б), зарегистрированные через разные промежутки времени при облучении лазером с $\lambda = 532$ нм и плотностью мощности около 5000 Вт/см². Цифры у кривых — время облучения t

14–17 ГПа минимальное расстояние между молекулами фуллера приближается к характерным для двумерных полимеров фуллера расстояниям 9.25–9.12 Å. При таком сжатии можно было бы ожидать образование ковалентных связей и дальнейшую полимеризацию молекул фуллера в слоях.

Барические зависимости фононных мод $A_g(2)$ и $H_g(7)-H_g(8)$ комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ приведены на рис. 6. Светлые и темные символы соответствуют прямому и обратному ходу давления. Данные для областей давления до 2 ГПа и выше 6.3 ГПа обозначены кружками, а для промежуточной области давлений использованы кружки с горизонтальной линией. Барическая зависимость всех фононных мод является растущей линейной функцией давления примерно до 14 ГПа, за исключением моды $H_g(3)$ и ее расщепленной компоненты, частота которых убывает (на рис. 6 не приведена). При давлении выше 14 ГПа барическая зависимость фононных мод становится сублинейной, однако она остается гладкой и не имеет никаких признаков фазового перехода. Коэффициенты барического сдвига dE/dP варьируются от 0.65 см⁻¹/ГПа для моды $H_g(3)$ до 5.5 см⁻¹/ГПа для расщепленных компонент мод $A_g(2)$ и $H_g(7)-H_g(8)$. Сплошные прямые линии на рис. 6 являются аппроксимацией бариче-

ской зависимости, усредненной по экспериментальным данным для прямого и обратного хода давления, а штриховые линии являются их продолжением. На вставке к рис. 6 крупным планом показано смягчение моды $A_g(2)$ в области фазового перехода вблизи 2 ГПа. Величину смягчения можно определить по экстраполяции барической зависимости к нормальному давлению. Она составляет примерно 5 см⁻¹ и характерна для димеров фуллера. Кроме того, структура расщепленных мод $A_g(1)$, $H_g(1)-H_g(4)$ в спектрах КРС комплекса после фазового перехода подобна спектру КРС димера фуллера [29]. Следует отметить, что смягчение моды $A_g(2)$ происходит и при переносе заряда: в ионных донорно-акцепторных комплексах фуллера и в интеркалированном фуллере его величина составляет примерно 6 см⁻¹ на каждый электрон, однако при этом симметрия молекулы не понижается и фононные моды не расщепляются [2, 3, 8].

Расщепление невырожденной моды $A_g(2)$ в комплексе $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ в результате фотопревращений в слоях фуллера в диапазоне давлений 2.0–6.3 ГПа после фазового перехода связано с образованием различных фотоолигомеров фуллера, различающихся количеством ковалентных связей на молекулу C_{60} . Смягчение моды $A_g(2)$ у этих олигомеров имеет другой характер, поэтому в спектре

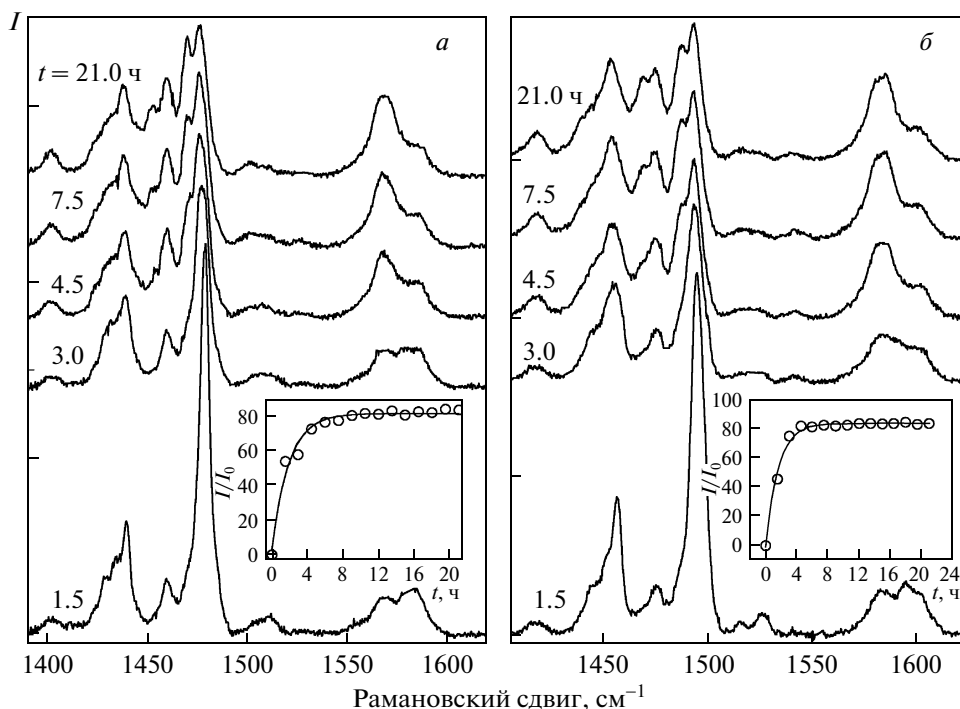


Рис. 5. Спектры КРС комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ в области мод $A_g(2)$ и $H_g(7)-H_g(8)$ при $P = 2.3$ ГПа (*a*) и $P = 3.6$ ГПа (*б*), зарегистрированные через разные промежутки времени при облучении лазером с $\lambda = 532$ нм и плотностью мощности около 5000 Вт/см². На вставках: символы — экспериментальные зависимости относительной интенсивности вновь образующихся полос, сплошные кривые — аппроксимация функциями экспоненциального роста: *a* — $P = 81.8-79.6 \exp(-t/1.92)$; *б* — $P = 83.8-84.8 \exp(-t/1.62)$

КРС одновременно представлены несколько полос. Линейная аппроксимация барической зависимости расщепленных компонент моды $A_g(2)$, продолженная до нормального давления, предполагает, что частоты расщепленных компонент при нормальном давлении были бы около 1458.6 см⁻¹ и 1450 см⁻¹. Эти величины близки к частотам моды $A_g(2)$ для линейных полимерных цепочек фуллерена (1458 см⁻¹, четыре sp^3 -связи на молекулу) и двояных линейных полимерных цепочек (1450 см⁻¹, шесть sp^3 -связей на молекулу) [27].

Полученные данные свидетельствуют о том, что после фазового перехода между молекулами фуллерена в слоях комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ образуются ковалентные связи, при этом спектры КРС комплекса напоминают спектры димеров фуллерена C_{120} . Другим следствием фазового перехода является фотополимеризации в диапазоне давлений $2.0-6.3$ ГПа. Следует отметить, что, в отличие от димеров, в кристаллах фуллерита, устойчивых при комнатной температуре, предполагаемые димеры в донорно-акцепторных комплексах неустойчивы и

распадаются при сбросе давления [20]. Как известно, у кристаллических полимеров и димеров C_{60} свободная энергия ниже, чем у кристалла фуллерита, однако эти состояния разделены высоким энергетическим барьером, и требуются значительные затраты энергии для их образования в условиях термобарической обработки. Наличие барьера определяет также и их достаточно высокую устойчивость при комнатной температуре [30, 31]. Свободная энергия ромбоэдрического полимера C_{60} на 0.13 эВ меньше, чем кристалла фуллерита, а величина барьера составляет 1.76 эВ (в расчете на одну молекулу). Поэтому для получения полимера необходимы значительные затраты энергии в процессе термобарической обработки, а для его разрушения до мономера требуется существенный нагрев [32]. Образование ковалентных связей между молекулами в слоях фуллерена комплекса при высоком давлении и их разрушение при нормальных условиях могут определяться влиянием молекулярных слоев донора, которые стабилизируют структуру комплекса при нормальных условиях.

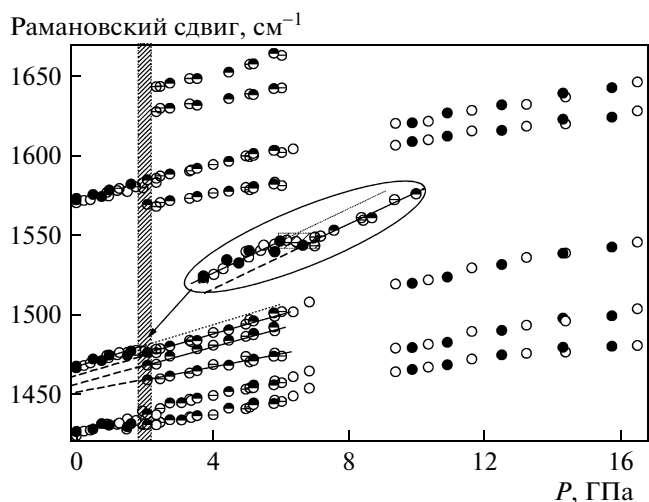


Рис. 6. Барические зависимости фоновых мод комплекса $\{Cd(dedtc)_2\}_2-C_{60}$ при давлении до 17 ГПа в диапазоне энергий $1420-1670\text{ см}^{-1}$. Светлые (темные) кружки соответствуют увеличению (уменьшению) давления, данные для области давлений 2.0–6.3 ГПа обозначены кружочками с разделительной линией. Область фазового перехода заштрихована. Сплошные линии обозначают ход барической зависимости, усредненной по данным прямого и обратного циклов давления, штриховые линии являются их продолжением. На вставке крупным планом показано смягчение моды $A_g(2)$ в области фазового перехода

Авторы выражают благодарность программе Президиума РАН «Материя при высоких давлениях» и РФФИ (грант № 15-02-01495) за частичную финансовую поддержку работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, D. V. Lopatin et al., Russ. Chem. Bull., Int. Ed. **56**, 2145 (2007).
2. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka et al., Angew. Chem. **49**, 4829 (2010).
3. W. Cui, M. Yao, D. Liu et al., J. Phys. Chem. B **116**, 2643 (2012).
4. K. P. Meletov and D. V. Konarev, Chem. Phys. Lett. **553**, 21 (2012).
5. K. P. Meletov, High Press. Res. **133**, 114 (2013).
6. Wen Cui, Mingguang Yao, Zhen Yao et al., Carbon **62**, 447 (2013).
7. F. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang et al., Science **259**, 955 (1993).
8. J. Winter and H. Kuzmany, Sol. St. Comm. **84**, 935 (1992).
9. P. W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel et al., Nature **370**, 636 (1994).
10. Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming et al., Science **264**, 1570 (1994).
11. M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 278 (1995).
12. G. A. Kourouklis, S. Ves, and K. P. Meletov, Physica B **265**, 214 (1999).
13. K. P. Meletov, G. A. Kourouklis, J. Arvanitidis et al., Phys. Rev. B **68**, 094103 (2003).
14. K. P. Meletov and G. A. Kourouklis, ЖЭТФ **142**, 797 (2012).
15. K. P. Meletov, V. K. Dolganov, N. G. Spitsina et al., Chem. Phys. Lett. **281**, 360 (1997).
16. K. P. Meletov and D. V. Konarev, Full. Nanotubes Carbon Nanostr. **20**, 336 (2012).
17. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito et al., J. Amer. Chem. Soc. **125**, 10074 (2003).
18. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka et al., J. Amer. Chem. Soc. **128**, 9292 (2006).
19. A. Jayaraman, Rev. Sci. Instr. **57**, 1013 (1986).
20. К. П. Мелетов, ФТТ **56**, 1636 (2014).
21. S. A. Solin and A. K. Ramdas, Phys. Rev. B **1**, 1687 (1970).
22. S. Kawasaki, A. Yao, Y. Matsuka et al., Sol. St. Comm. **125**, 637 (2003).
23. L. Pintschovius, O. Blaschko, G. Krexner, and N. Pyka, Phys. Rev. B **59**, 11020 (1999).
24. Y. Wang, J. M. Holden, Z.-H. Dong et al., Chem. Phys. Lett. **211**, 341 (1993).
25. P. Zhou, Z.-H. Dong, A. M. Rao, and P. C. Eklund, Chem. Phys. Lett. **211**, 337 (1993).
26. K. P. Meletov, E. Liarokapis, J. Arvanitidis et al., Chem. Phys. Lett. **290**, 125 (1998).
27. K. P. Meletov, V. A. Davydov, A. V. Rakhmanina et al., Chem. Phys. Lett. **416**, 220 (2005).
28. K. P. Meletov, V. A. Davydov, A. V. Rakhmanina et al., Chem. Phys. Lett. **428**, 298 (2006).
29. S. Lebedkin, A. Gromov, S. Giesa et al., Chem. Phys. Lett. **285**, 210 (1998).
30. Y. Iwasa, K. Tanoue, T. Mitani, and T. Yagi, Phys. Rev. B **58**, 16374 (1998).
31. M. V. Korobov, A. G. Bogachev, A. A. Popov et al., Carbon **43**, 954 (2005).
32. K. P. Meletov, J. Arvanitidis, D. Christofilos et al., Carbon **48**, 2974 (2010).