

Роль углерода и металла в самоорганизации системы железо–углерод при различном содержании компонентов

© Г.А. Домрачев, А.И. Лазарев, Б.С. Каверин, А.Н. Егорочкин, А.М. Обьедков, Е.Г. Домрачева, Л.Г. Домрачева*, Г.В. Маркин, Е. Нуйре Нава**, А.А. Сорокин, О.Н. Суворова, В.Л. Карнацевич, А.И. Кириллов, А.А. Закуражнов

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: domrachev@imoc.sinn.ru

* Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Morelia, Mich., Mexico

** Technological Institute, Morelia, Mich., Mexico

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 марта 2004 г.)

Рассмотрена проблема самоорганизации системы металл–углерод при динамических условиях (равновесных и неравновесных) на примере системы железо–углерод. Приведены теоретические и экспериментальные доказательства влияния соотношения компонентов системы на возможность самоорганизации системы по углероду с образованием фрактальных структур железа и по металлу с участием полигапто-производных железа и образованием фуллереноподобных углеродных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ № 2511, гранта Президента РФ НШ-1652.2003.3, проекта Российского фонда фундаментальных исследований 03-02-16338, программы Минпромнауки „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы“, программ Президиума РАН „Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов“ и „Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе“, программы Отделения химии и наук о материалах РАН „Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов“.

В течение многих лет авторы изучали процессы разложения металлоорганических соединений при неравновесных условиях с образованием неорганических твердых тел из паровой фазы (MOCVD) [1,2]. В этих процессах обнаружено образование различных типов структур системы металл–углерод с изменяющимся отношением М/С и его градиентом, различные морфологии твердых тел, например, слои из наносфер, аморфные и кристаллические нити, аморфные частицы сферической и сложной формы, аномальное распределение пор, слоистые или столбчатые структуры, фрактальные и нелинейные структуры наряду с однородным составом и структурой вплоть до монокристаллов. Эти явления указывают, что процесс MOCVD — динамический и существенно неравновесный. Недавно мы подтвердили формирование фрактально упорядоченных и наноразмерных твердых тел: аморфный, многофазный поликристаллический или блочный монокристаллический и дендритный монокристаллический металл (германий или железо) [3,4]. Компоненты системы металл–углерод (металлоорганическое соединение, смеси его с органическими соединениями, примесь металла в объеме или на поверхности аморфного или кристаллического углерода) при повышенных температурах претерпевают самоорганизацию. Это происходит вследствие различия подвижностей атомов металла и углерода, обусловленных происхождением системы (свободный или химически

связанный, например, с водородом или металлом углерод) и физическими условиями (температура, давление, скорости потоков материала и т.д.) [1,2]. Авторы [5,6] проанализировали вероятность этих явлений и заключили, что при неравновесных условиях формирования системы М–С (например, при MOCVD) этот процесс может происходить с металлами и полупроводниками, которые не способны образовывать устойчивые карбиды (Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Te). Металлы, не образующие карбиды из свободного углерода и металла при $T < 1000$ К (Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni), а так же металлы Pt-группы, растворяющие углерод при плавлении и выделяющие его после охлаждения (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt), могут участвовать в процессе самоорганизации.

Методы получения неравновесной системы М–С известны: быстрое охлаждение расплавов системы М–С, MOCVD, различные методы облучения, плазмохимические и механохимические методы. При всех этих воздействиях отмечается фрактальная упорядоченность образующихся твердых тел [7] и их пор. Их внешние поверхности могут служить местами зародышеобразования фуллереноподобных углеродных форм при самоорганизации твердого рентгеноаморфного углерода. При этом происходит процесс разделения системы углерод–металл и поверхностной рекомбинации и сегрегации примеси углерода.

При теоретическом моделировании различных фрактально упорядоченных твердых тел (без операции трансляции) установлено, что при определенном поколении (генерации) фрактального развития появляются „устойчивые фрактальные формы“ [7]. Эти формы имеют самоподобие, и число их в одном поколении имеет конечное значение. Они могут быть заполнены „строительными“ элементами произвольным способом конечное число раз, хотя основной фрактальный скелет заполняется регулярно и однозначно. Это свойство характерно для фрактально упорядоченных квазикристаллических систем и подобно свойствам заполнения пор в твердых телах [7].

Мы показали, что процессы переноса внутри этого типа твердых тел облегчены диффузией по поверхности пор, и кристаллизация металла или фаз карбида способна протекать внутри пор, расположенных фрактальным образом. В этом случае разделение (M+C) материала на металл (или металлический карбид) и любые формы углерода проходит на поверхности раздела газ (или вакуум)/твердое тело [1,2].

В настоящее время опыт получения многочисленных фуллереноподобных структур при катализе железом или его металлоорганическими производными подтверждает, что при изменении соотношения элементов в системе углерод–металл с увеличением содержания углерода происходит самоорганизация углерода по железу. Однако, при небольшом содержании углерода в системе металл–углерод может наблюдаться самоорганизация металла по углероду. Причем металлы подгруппы железа и карбидообразующие металлы наиболее подвержены такой самоорганизации металла по углероду, что обуславливает многообразие структур металла с примесями углерода.

Для металлов, не образующих карбиды, ранее мы обнаружили [2,3] самопроизвольное формирование углеродных оболочек на поверхности растущих кристаллов германия при кристаллизации рентгеноаморфной системы Ge–C, являющейся квазикристаллической (полученной при Ge-MOCVD). Возможность сегрегации примеси углерода на поверхности пор или „устойчивых фрактальных форм“ внутри твердых тел, полученных при неравновесных условиях, также существует. Этот процесс может производить непрерывные углеродные пленки с формами этих пор или оболочек частиц (сферические или сложные формы).

1. Самоорганизация железа по углероду

Проведенные исследования процессов регулируемого органическими добавками осаждения системы железо–углерод при термическом распаде пентакарбонила железа дают несомненные доказательства самоорганизации железа по углероду. Сам пентакарбонил

железа при распаде образует множество морфологических образований, оолитовой структуры порошков и т.п. Было интересно выяснить условия для возможности осаждения либо монокристаллического железа, либо фрактально упорядоченных наноразмерных аморфизованных (апериодических) морфологических образований системы железо–углерод, содержащих в основном железо с примесью углерода (до 5–10 атомных процентов). При этом можно надеяться подтвердить возможность самоорганизации железа по углероду.

Были выполнены эксперименты по влиянию двух органических галогидопроизводных на качество добавки в процессе осаждения железа. Из теоретических соображений и большого предыдущего опыта [1,2] нами были выбраны не очень сильно отличающиеся друг от друга органические бромиды: 1,2-дибромэтан (ДБЭ) и 1-бром-пропен-2 (бромистый аллил — БА). ДБЭ термически распадается в присутствии металлоорганических соединений с выделением газообразного этилена и брома, а БА имеет большое сродство аллильного радикала к железу и образует многочисленные кластерные производные с прочными связями железо–углерод. Гетерогенный распад пентакарбонила железа на ситалловых подложках в вакуумном проточном реакторе с примесью 10–20 объемных процентов ДБЭ или БА при температурах 250–300°C привел к образованию двух принципиально различных типов структур. В парах ДБЭ на подложках образовалась густая „щетка“ ориентированных по потоку монокристаллов железа, имеющих размер 1–2 мкм и зеркально блестящие грани (рис. 1, а). При увеличении давления в системе, соответствующего избытку продуктов распада пентакарбонила железа (окись углерода) и ДБЭ (этилен), образовывалось блестящее покрытие, содержащее монокристаллы железа, но появились серые вкрапления сферических образований (рис. 1, б). В парах БА на подложках выросло рентгеноаморфное покрытие серого цвета, состоящее из сферических образований, которые покрывали всю поверхность подложки, были образованы из „лепестков“ и имели одинаковые микронные размеры. Над ними возвышались на 2–3 порядка более крупные фрактальные „цветы типа роз“, тоже состоящие из лепестков, образованных сферическим материалом, подобным описанному выше (рис. 1, в). Известно, что в отличие от бромистого аллила 1,2-дибромэтан не способствует образованию углерода в процессах MOCVD. Из этих экспериментов было сделано заключение о том, что химически можно управлять процессами самоорганизации системы железо–углерод при ее росте. При этом можно направлять процесс в сторону самоорганизации роста монокристаллов (при малом содержании углерода) или в сторону фрактального роста апериодических структур при самоорганизации роста железа по углероду. Образовавшиеся монокристаллы железа показали чрезвычайную коррозионную стойкость (в течение года в атмосфере химической лаборатории), обусловленную, по-видимому, тонкой сплошной углеродной пленкой на по-

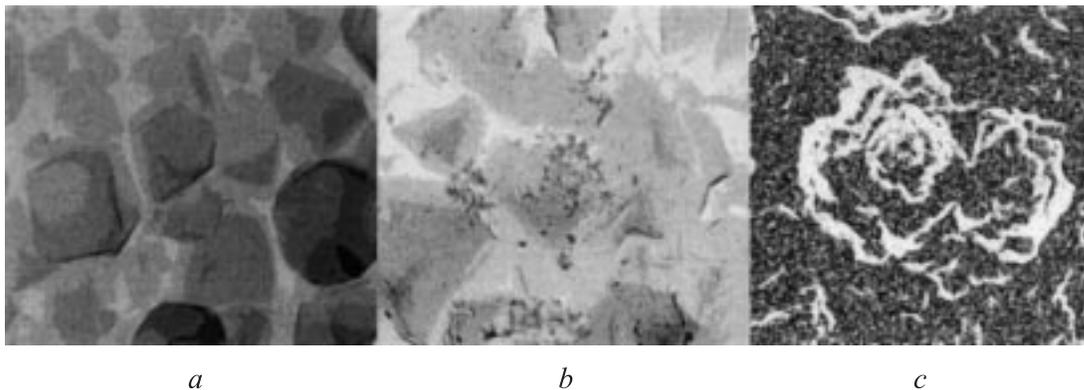


Рис. 1. Морфологические формы железо-углеродных покрытий, полученные при термическом (250–300°C) разложении пентакарбонила железа в вакуумном потоке при добавках органических бромидов. В присутствии 1,2-дибромэтана (*a*) происходит образование „щетки“ монокристаллов железа, не ржавеющих в течение года на воздухе. В присутствии 1,2-дибромэтана (*b*), но при ограничении скорости потока продуктов распада пентакарбонила железа (окись углерода) и 1,2-дибромэтана (этилен) образуются монокристаллы железа с вкраплениями сферических дефектов. В присутствии бромистого аллила (*c*) образуются иерархии фрактальных рентгеноаморфных образований в виде „цветов типа роз“, содержащих железо и углерод.

верхности кристаллов железа. В то же время фрактально упорядоченные рентгеноаморфные образцы, представлявшие наноразмерный материал, через несколько дней превратились в оксид железа.

Было проведено моделирование взаимодействия аллил-радикала с несколькими атомами железа, принадлежащими железной однослойной пластине. Оптимизация геометрии и расчет железной пластины, выполнены методом молекулярной механики (ММ+) и полуэмпирическим методом РМЗ. Пластина состояла из атомов железа, образующих смежные квадраты из четырех атомов железа. В центре ее к атомам железа тремя атомами углерода был присоединен аллил-радикал. Результаты расчета показали появление сильного искажения геометрии всей системы. Из плоского состояния пластина после оптимизации геометрии перешла в изогнутую поверхность сложной формы в аллил-радикалом внутри

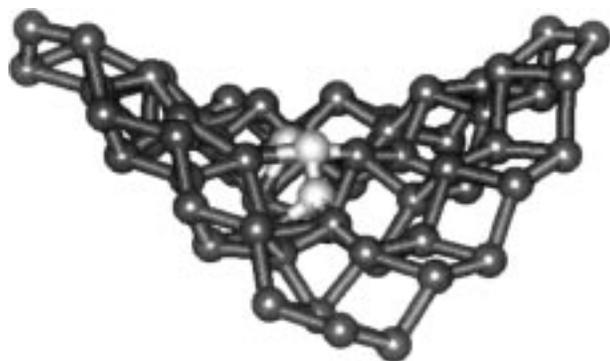


Рис. 2. Моделирование взаимодействия плоской периодической пластины железа с присоединенным в центре ее аллил-радикалом, приводящего к исчезновению операции трансляции у железа вследствие изгиба пластины (самоорганизация железа по углероду).

железного окружения (рис. 2). Это подтверждает, что образование связи аллил-радикала с поверхностью железной пластины приводит к взаимодействию с нарушением геометрии плоской железной пластины и исчезновением периодической структуры (отсутствие операции трансляции) у первоначально периодического образования железа.

Таким образом, приведенные результаты эксперимента и моделирования доказывают возможность самоорганизации железа по углероду при небольшом содержании углерода по сравнению с содержанием железа.

2. Самоорганизация углерода по железу

Хорошо известно, что основным равновесным состоянием углерода является графит, имеющий слоистую структуру. При различных химических и физических способах образования твердого углерода (CVD, MOCVD, плазмохимическое, лазерное и электронно-лучевое распыление, вакуумное термическое распыление и т.д.), являющихся неравновесными процессами, графит может образоваться только при очень высоких температурах, так как подвижность атомов углерода очень мала при невысоких температурах. Свидетельством тому является образование в таких процессах одних из самых высокоэнергетических состояний углерода — молекулярных состояний — фуллеренов, в то время как все остальные устойчивые состояния полимерны.

Широко известно, что атомные и молекулярные структуры с гексагональной и тригональной симметрией, а также структуры, имеющие оси второго и четвертого порядков или плоскости симметрии, могут упорядочиваться в кристаллическом (периодическом) состоянии.

А.И. Лазарев и Г.А. Домрачев показали [7–9], что подобно двумерным структурам с вращательной симметрией C_5 названные структуры могут образовывать аперiodические двумерные фрактально упорядоченные квазикристаллические системы, имеющие вращательную симметрию шестого, четвертого, третьего, второго и первого порядков C_n ($n = 6, 4, 3, 2, 1$). В отличие от кристаллических систем, имеющих такую же вращательную симметрию C_n , эти системы не являются периодическими, так как не имеют операции трансляции подобно имеющим симметрию пятого порядка аперiodическим мозаикам Пенроуза [7–9]. Такие системы образуются часто в виде рентгеноаморфных твердых тел при неравновесных процессах роста твердой фазы из различных фаз, особенно часто из газовой фазы. Образование таких фрактально упорядоченных твердых тел обнаружено в процессах металлоорганического химического парофазного осаждения (MOCVD) [1,2], в плазменно- или лазерно-активированном процессах PE и LE MOCVD [2], а также при CVD-пироуглерода путем пиролиза углеводородов и при физическом осаждении из пара (PVD) углерода или металлов и неорганических соединений [10] при неравновесных условиях. Эти процессы представляют собой неравновесные и необратимые процессы из-за очень высокой температуры плавления углерода или других неорганических материалов и низкой температуры процесса осаждения, а также из-за высокой скорости образования слоев твердого углерода и, следовательно, из-за чрезвычайно низкой подвижности атомов углерода или металла по растущей поверхности.

Метод плазменно-дугового распыления углерода для синтеза фуллереновой сажи [11], содержащей фуллерены и углеродные нанотрубки, является также неравновесным процессом, который должен приводить к фрактально упорядоченным квазикристаллическим пленочным, твердым углеродным структурам.

Такие условия способствуют образованию наноразмерных структур (какими являются фуллерены и нанотрубки), некристаллических аперiodических фрактально упорядоченных материалов (какими являются углерод-металл-системы) [12], в которых сдвиговая деформация из-за аперiodичности материала затруднена. Вследствие этого такие материалы должны сохранять кинетическую энергию при динамических нагрузках и память формы, а также обладать повышенными механическими, антикоррозионными и другими свойствами. Это характерно для таких молекулярных материалов как фуллереновые, а также для аморфных металл-углеродных и других неорганических наносистем.

Лазарев и Домрачев разработали подход для построения двумерных фрактально упорядоченных квазикристаллических систем [12,13], который позволяет в общем виде рассматривать возможность структурной классификации углеродных систем, обладающих 2D-квазикристаллическим упорядочением и вращательной симметрией при отсутствии трансляционного упорядочения. Структуры образуются из коротких отрез-

ков (малых диагоналей элементарных ромбов), формирующих квазикристаллические сетки с элементами, подобными моделям полициклических и разветвленных структур химических молекул типа углеводородов, полученных пиролизом нефтяных или газообразных углеводородов [10].

Эти структуры подобны углеродным остовам бензола, толуола, этилбензола, 1,3,5-триметилбензола, нафталина, трис-(орто-фенилена), коронена („гексабензобензола“), флуорена, аценафтилена, флуорантена, кораннулена [14], полициенов, полифенов, радикалов циклопентадиенила, инденила, перинафтенила, флуоренила и других замещенных полициклов вплоть до макроциклических и бесконечных полимерных цепей. Имеется набор структур: нити, изогнутые нити, связанные с циклами, ленты, состоящие из циклов, связь нескольких лент через циклы. Большая часть циклов в этих структурах — шестичленные кольца, являющиеся наиболее устойчивыми углеродными кольцами, которые образуют основание графитовой сетки. Однако углеродные циклы с пятью членами часто появляются среди набора циклов с шестью членами. Некоторые из таких структур могут быть найдены также в газовой фазе в процессе CVD аморфного пироуглерода из пропана: инден, флуорен, аценафтилен, флуорантен, бензофлуорен, бензофлуорантен и другие [10]. Очевидно, в твердом состоянии аморфного пироуглерода структуры, подобные этим, но с большим содержанием углерода, должны присутствовать в большом количестве. Главные структурные дефекты графитовой сетки — это пятичленные кольца (т. е. вакансия атома углерода, заполненная связью C–C за счет рекомбинации соседних через вакансию двух атомов углерода). Присутствие таких дефектов в небольшом количестве заметно не нарушает плоскость углеродной сетки, особенно если она находится в слое, расположенном на других, нижних слоях квазикристаллической сетки, произвольно ориентированных и не воспроизводящих данную верхнюю сетку.

Лазарев и Домрачев выполнили общий анализ (рис. 3) всех 2D-фрактально упорядоченных квазикристаллических углеродных структур для 6, 4, 3, 2 и 1 порядков вращательной симметрии. Это подтвердило высокую вероятность формирования определенного числа различных типов квазикристаллических углеродных структур (включая структуры пятого порядка). Они образуются при необратимых условиях осаждения углерода путем CVD. При пиролизе насыщенных или ненасыщенных углеводородов, индивидуальных ароматических и нефтяных углеводородов и, конечно, бензола [10] получается рентгеноаморфный пироуглерод.

Главной особенностью 2D-фрактально упорядоченных квазикристаллических углеродных структур (квазикристаллических монослоев углерода), имеющих вращательную симметрию упорядочения (C_n), является наличие сетки аперiodического углерода, обладающей некоторыми фрагментами графитовой структуры. К таким

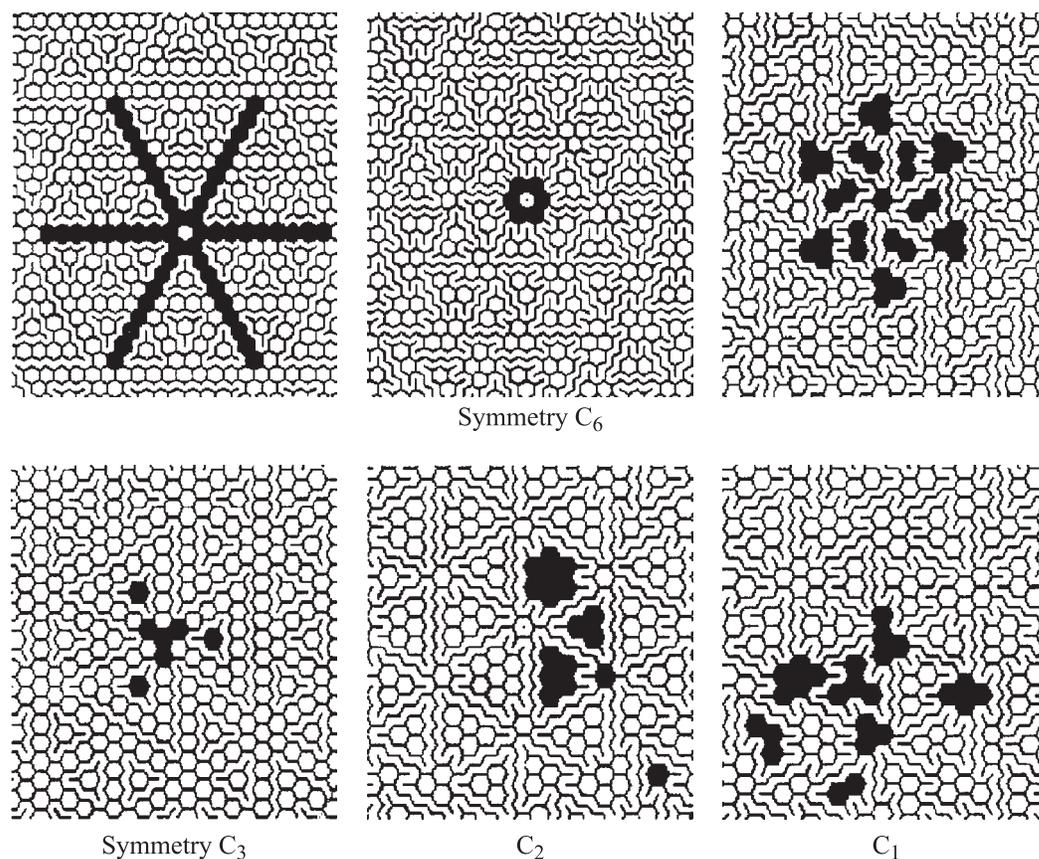


Рис. 3. Избранные формы 2D-квазикристаллического углерода с различной вращательной симметрией (C_6 , C_3 , C_2 , C_1) и характерные элементарные структуры, сформированные в каждом случае.

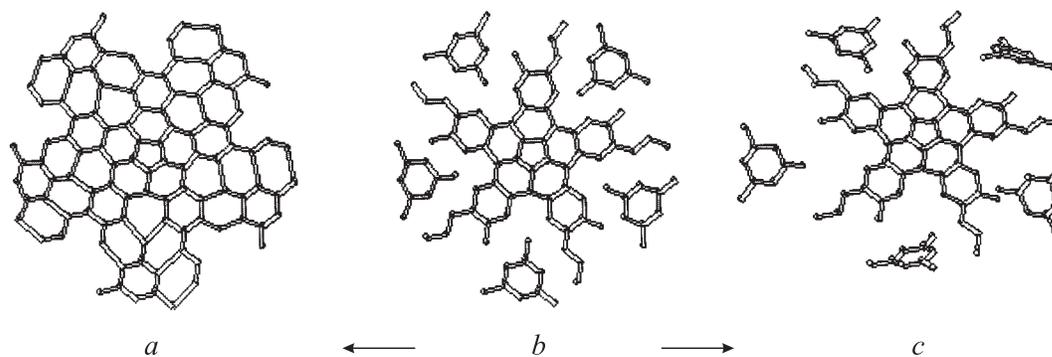


Рис. 4. Самоорганизация двумерного квазикристаллического углерода (b), который содержит в центре цикло- C_5 -дефект и несвязанные углеродные фрагменты, подобные замещенным одноядерным ароматическим углеводородам. Она проходит по двум путям. Первый путь ($b \rightarrow a$) представляет связывание фрагментов с центральной полициклической структурой кораннулена и с конденсированными лентами полициклов, что приводит к образованию „графита“, содержащего центральный цикло- C_5 -дефект. Из-за этого дефекта образуется пологий конус. Второй путь ($b \rightarrow c$) — удаление несвязанных фрагментов с формированием низших фуллеренов (показан центральный блок квазикристаллической структуры C_{60} , самоорганизация которой приведена на рис. 5).

фрагментам относятся структуры полициклов, состоящие из C_6 -колец, конденсированных в ленты или в большие полициклические структуры, а также связанные с ними нити и несвязанные фрагменты углеводородов без атомов водорода. Эти структуры неустойчивы и обуславливают поверхностную активность квазикристаллического углерода как активированного угля.

Такие структуры должны образовываться в условиях потоков атомов углерода из источника и определяться геометрией источника, подложки и их взаимным расположением (неравновесные условия напыления углерода). В реальных пиролизических структурах конечно присутствует какое-то количество атомов водорода [10], которые частично стабилизируют структуры

и удаляются лишь при очень высоких температурах, выше 1000°С [10].

Наиболее устойчивые места этих структур — центры поликонденсированных кольцевых систем с шестичленными циклами. Главными структурными дефектами квазикристаллических углеродных структур являются пятичленные кольца, конденсированные с шестичленными циклическими системами или структурами типа ленты (полициклы, полицины, полифены и другие).

Квазикристаллический углерод также характеризуется присутствием несвязанных в плоскости слоя фрагментов, которые могут соединяться с расположенными в слое многочленными полициклическими системами, образуя графитоподобную сетку (рис. 3 и 4, *a*), или удаляться из слоя при нагревании (рис. 4, *b*), приводя к возможности самоорганизации фуллереноподобных структур при рекомбинации полициноновых лент. Эта сетка может обладать также C_5 -дефектами и благоприятствовать дальнейшему образованию связей между полициноновыми лентами с последующим ростом углеродных нанотрубок, фуллеренов, фуллереноподобных или конусообразных структур (с C_5 -кольцом в вершине на основе кораннулена) (рис. 4, *b*).

Процесс самопроизвольного формирования фуллереноподобных структур из квазикристаллического углерода или его фрагментов должен контролироваться тепловыми колебаниями и движениями фрагментов первоначальной структуры, которые интенсифицируются при повышении температуры и выделении энергии образования новых связей С–С при рекомбинации.

По отношению к метастабильному квазикристаллическому углероду образование фуллереноподобных структур является термодинамически разрешенным процессом, но кинетически он затруднен вследствие малой подвижности атомов углерода и углеродных структур, беспорядочности колебаний углеродного скелета и необходимости элиминирования возможных несвязанных низкомолекулярных фрагментов.

По отношению к основной модификации углерода — графиту — метастабильный, квазикристаллический углерод термодинамически еще более неустойчив, чем фуллерены и нанотрубки, но образование графита кинетически затруднено по тем же причинам (беспорядочность колебаний), что еще усугубляется необходимостью образования совершенной кристаллической структуры графита в условиях практически хаотических колебаний и движений структуры и ее фрагментов.

Эти процессы с кинетическими ограничениями должны быть медленными, тем более это относится к газофазным процессам рекомбинации и роста фуллереноподобных структур, а также графита. Поэтому эти процессы требуют высоких температур, когда подвижность атомов углерода повышается до экспериментально обнаруживаемой величины. Действительно, при пиролизе углеводородов максимум выхода более сложных фуллеренов сдвигается к 2000–2500 К и к высоким давлениям (от 1 Ра до атмосферного давления) [15].

Следовательно, процессы самоорганизации изолированных фрагментов квазикристаллического углерода в условиях термических реакций маловероятны вследствие кинетических ограничений, хаотичности колебаний (особенно концевых, несвязанных фрагментов) и необходимости отвода энергии образующихся связей при их рекомбинации.

3. Возможный механизм роста углеродных нанотрубок и фуллеренов при самоорганизации квазикристаллического углерода в каталитических процессах с участием металла

Открытые недавно „металлоцепоновый“ ($M = Fe, Co, Ni$) и металлов „катализованный“ (на тех же металлах) пути к углеродным нанотрубкам [16] приводят к новым взглядам на механизмы и новые результаты по химии углерода. Интересно рассмотреть и теоретически исследовать роль металла в процессах каталитического образования фуллереноподобных структур.

В течение долгого времени в ИМХ РАН им. Г.А. Рагузаева изучались механизмы МOCVD-процесса [1,2] и прямого синтеза металлоорганических соединений с атомарными металлами при низких температурах [17,18]; был предложен неравновесный гетерогенный механизм образования неорганических или металлоорганических соединений или фаз с участием квазикристаллических и фрактально упорядоченных твердых тел, образующихся в этих процессах при неравновесных условиях, обусловленных наличием потоков массы и энергии [12].

Целесообразно применение такого рассмотрения к неравновесным процессам осаждения углерода. Плазменный (дуговой способ Хафмана–Крэтчмера) и пиролизный методы применяются в препаративном синтезе фуллеренов и углеродных нанотрубок. Предлагаем механизм роста фуллеренов и углеродных нанотрубок при самоорганизации фрагментов или пленки квазикристаллического углерода (QC, [12]), который разрешен термодинамически. Он ускоряется при каталитическом действии комплексообразования между некоторыми структурами QC и атомами (или кластерами) переходных металлов или металлоцепоновыми фрагментами (Fe, Co, Ni).

Выберем в качестве модели для молекулярной механики (ММ+) и динамики (MD) изолированные (в „газовой фазе“) структуры слоев двумерного квазикристаллического углерода QC с углеродными фрагментами (без водорода), которые подобны три-(орто-фенилену) (D_{3h}), коронену („гексабензобензолу“) (D_{6h}) или кораннулену (D_{5h} или C_{5v}) с полициноновыми цепями, конденсированными на сторонах бензо-групп этих элементов структур QC. Образование таких структур фрактально упорядоченного углерода видно на рис. 5. Оно показано как расчетным методом при анализе всех возможных

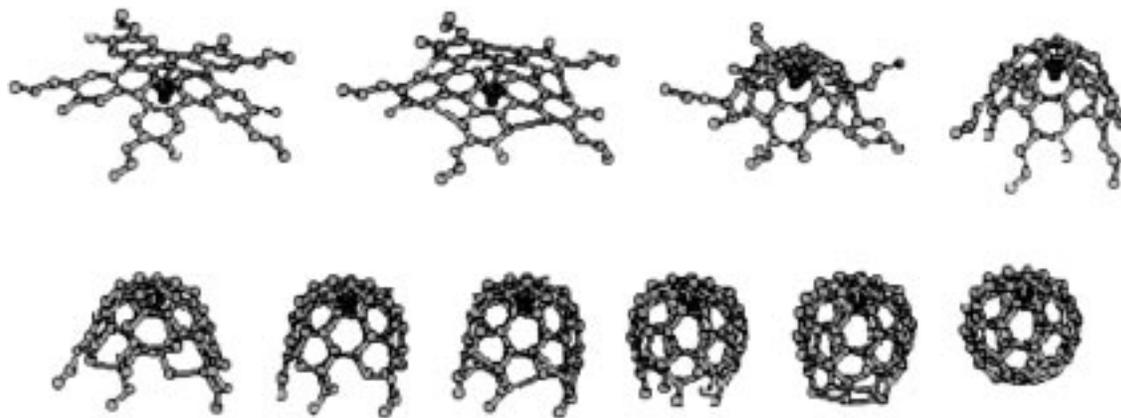


Рис. 5. Самоорганизация углеродных фрагментов с атомом железа в фуллерен C_{60} . Симметрия $QC = C_5$.

структур квазикристаллического углерода QC [12,13], так и экспериментально при анализе углеводородных структур, образующихся в процессе получения рентгеноаморфного пироуглерода при пиролизе пропана [10], и при исследованиях механизмов образования углерода при пиролизе углеводородов [10].

Такие двумерные формы углерода, являясь твердыми образованиями (подобно конденсированным углеводородам, которые также имеют плоские молекулы и образуют твердые вещества), наряду с зародышами фрагментов графитоподобных структур содержат активные, валентно-ненасыщенные, связанные или несвязанные с указанными фрагментами частицы („молекулы углеводородов без водорода“). Такие центры обуславливают реакционную и адсорбционную способность „активированного угля“ и квазикристаллического углерода как фрактально упорядоченной структуры, имеющей участки значительной площади с вращательной симметрией 6-, 5-, 4-, 3-, 2- и 1-го порядков в $2D$ -слоях твердого тела при отсутствии операции трансляции („бесконечной периодичности“) [8].

4. Изолированная система $QC + \text{атом Fe}$

Добавим атом Fe в центр симметрии выбранных систем. Симметрия становится более низкой (C_{3v} , C_{6v} и C_{5v}) и атом Fe образует ковалентные связи, как в ферроцене. Наиболее благоприятным местом связывания атома железа является центр симметрии из-за возможности формирования многоцентровых многоэлектронных связей атома железа (или другого переходного металла) с углеродными атомами структур QC . Эти связи более устойчивы, чем те, которые образуются с меньшим числом центров и электронов (рис. 5). Если даже атом металла по статистическим причинам попадет в место QC с более низкой симметрией (особенно в случае C_1), то тем более благоприятно будет понижение

симметрии соседних высокосимметричных фрагментов и миграция атома металла в это соседнее место, так как это изменение симметрии будет связано со снятием запретов различных взаимодействий и выигрышем энергии. Поэтому выбраны указанные модели. Реальные частицы, соответствующие таким моделям доказаны в экспериментальных работах Бышевского [19,20] и на основании спектроскопических данных предполагается их присутствие в космосе [21].

Оптимизация геометрии ($MM+$) и нагревание (MD) от 0 до 1500 К приводят к взаимодействию по η^6 - или η^5 -типу атома железа с C_6 - или C_5 -фрагментом центрального кольца и возвышению углеродного кольца над атомом железа, а также к изгибу и поднятию углеродной структуры и конденсированных с ней полицикловых лент. Этот изгиб вызывает укорочение $C...C$ расстояний между несвязанными частями полицикловых структур до значений намного меньше, чем сумма вандер-ваальсовых радиусов атомов углерода. Возникает ковалентное связывание между полицикловыми лентами вокруг верхнего изогнутого в форме опрокинутой части сферы Fe -содержащего центра с выделением энергии образующихся связей. Это связывание вызывает дальнейший изгиб последующих элементов полицикловых структур и дальнейшее связывание лент за счет эффекта их выпрямления при образовании цилиндрической поверхности и так далее до формирования замкнутой структуры фуллеренов (рис. 5) или незамкнутой структуры углеродных нанотрубок (рис. 6).

Интенсивное испарение и рекомбинация углерода благоприятствуют постоянному достраиванию полицикловых цепей и росту углеродных нанотрубок при самоорганизации QC -фрагментов, но медленное поступление углерода при испарении ($PE-PVD$) и рекомбинация приводят к замыканию углеродных форм роста с образованием фуллеренов. Оба процесса контролируются скоростью испарения углерода и образования квазикристаллического углерода. Из длиномерных фрагментов QC образуются при самоорганизации нанотрубки или высшие цилиндри-

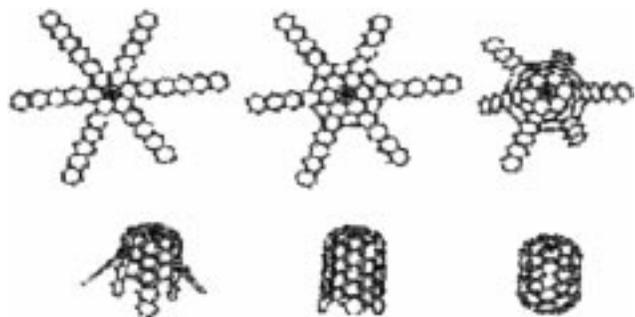


Рис. 6. Самоорганизация фрагментов квазикристаллического углерода с атомом железа в нанотрубку или фуллерен C_{132} (изолированная система, „газовая фаза“). Образующиеся нанотрубка (в центре нижнего ряда) и фуллерен (в правом нижнем углу) C_{132} имеют верхние колпаки из центрo- η^6 -коронена с эндо-Fe-атомом. Симметрия QC = C_6 .

ческие фуллерены (большие скорости образования QC), а небольшие фрагменты QC, включающие короткие полицикловые, звездчатые фрагменты, иногда с короткими боковыми цепочками из линейных C_n -„заместителей“ ($n = 1-3$), приводят при самоорганизации QC к низшим фуллеренам (небольшие скорости образования QC).

Очень высокие скорости напыления углерода должны приводить к образованию наноразмерных многослойных аморфных оолитовых структур вследствие высокой скорости зародышеобразования небольших сферических фуллерено-подобных частиц за счет рекомбинации на элементарных кластерах углерода.

Более высокие температуры усиливают процесс роста углеродных нанотрубок и фуллеренов из-за повышения частоты столкновений атомов углерода полицикловых цепей, и поэтому увеличивается эффективность рекомбинации в фуллереноподобные структуры. При термодинамически разрешенном процессе происходит уменьшение кинетических ограничений аналогично гетерогенному распаду металлоорганических соединений (МОС) и криосинтезу МОС с атомарными металлами [2,18]. Однако, при образовании длинных углеродных нанотрубок незакрепленные концы полицикловых цепочек будут менее эффективно рекомбинировать друг с другом при низких температурах вследствие удаленности организующего структуру атома железа (при содействии лишь эффекта выпрямления плоских в основном состоянии полицикловых структур).

Интересно, что в диапазоне температур 800–1300 К при исследовании методом молекулярной динамики часто наблюдается „проскок“ атома железа, связанного с углеродным (шести- или пяти-членным) циклом „колпачка“ или „шапки“ начальной части фуллереновой структуры, на другую сторону плоскости цикла (экзо-эндо-изомеризация металла в структуре). Это происходит из-за статистического совпадения фаз валентных колебаний C–C всех углеродных атомов цикла с фазой асимметричных валентных колебаний металл–кольцо

фрагмента квазикристаллической структуры углерода. Поэтому атом железа может появляться на вершине начального участка роста углеродных нанотрубок или фуллеренов (при переходе из эндо-положения в экзo-положение). Это явление может быть ответственным за многослойный рост нанотрубок при условиях непрерывного испарения углерода и формирования фрагментов QC на растущей QC-поверхности.

Повышение локальной температуры ($> 1000-1500$ К) „крышки“ растущей нанотрубки, содержащей эндо-связанный атом железа, может приводить к обратному „проскоку“ атома железа по обе стороны „крышки“, что еще больше увеличивает вероятность зарождения многослойного роста трубок или многослойных фуллеренов вследствие миграции каталитического атома металла на внешнюю поверхность.

Рассмотрен случай возможности самоорганизации изолированного обширного участка поверхности одного слоя квазикристаллического углерода (с вращательной симметрией C_6), на который случайным образом попадает несколько атомов железа. Здесь возможны два варианта.

Во-первых, атомы железа закрепляются на поверхности с выделением энергии образующихся полигапто-связей железо–кольцо, и на каждом из атомов железа происходит самоорганизация квазикристаллической структуры углерода (подъем и изгиб структуры) с образованием зародышей нанотрубок с вершинами, из которых каждая содержит связанный атом железа. Если слой QC находится в свободном виде (в изолированном состоянии, не на поверхности других слоев), а атомы железа расположены на расстояниях 15–25 Å и матрично изолированы друг от друга [18], то самоорганизация QC происходит с зародышеобразованием нанотрубок по обе стороны плоскости QC.

Во-вторых, если атомы железа попадают на расстояния, меньшие, чем соответствующие матричной изоляции при определенной температуре для данного металла, а квазикристаллический углерод содержит большие участки графитоподобной поверхности, могут наблюдаться миграция атомов металла по наиболее стабильной поверхности и агрегация их в кластеры. Аналогичные явления наблюдались экспериментально при миграции атомов и кластеров переходных металлов или золота на большие расстояния (до 2500 Å при 77 К) по стабильным граням (с низкими индексами hkl) молекулярных кристаллов бензола. Кластерообразование металла либо ведет к кристаллизации металла (самоорганизация металла на молекулярно-гладкой поверхности) [18], что трансформирует реакцию в гетерогенную на металлической фазе, либо приводит к самоорганизации квазикристаллического углерода вокруг металлических кластеров с образованием капсулированных в фуллереноподобные углеродные оболочки кластеров и нанокристаллов металла [3].

В обоих случаях процессы самоорганизации структур, индуцированные образованием связей их с атомами же-

леза, приводят к каталитическому ускорению процесса образования фуллереноподобных структур, переход к которым из состояния квазикристаллического углерода разрешен термодинамически. Таким образом, можно утверждать, что реализуется каталитическое воздействие атомов железа на формирование фуллереноподобных структур.

Для общности картины рассмотрим самоорганизацию графитовой пластины (один слой графитовой плоскости) как η^6 -лиганда железоорганического соединения. При этом соотношение числа атомов железа и углерода $N \ll 1$.

Методом ММ+ совместно с процедурой оптимизации геометрии изучалась самоорганизация системы, состоящей из графитовой пластины и атомов железа, связанных с ней по η^6 -типу. Найдено, что молекулярная структура оптимизированных систем зависит от плотности заселения атомами железа поверхности пластины. Если на каждый шестичленный фрагмент пластины приходится один атом железа с одной стороны плоскости, то в процессе расчета графитовая плоскость изгибается так, что атомы металла оказываются с внешней стороны образующейся трубки, имеющей диаметр 7.5–7.7 Å (по ядрам атомов углерода). В итоге, расстояния Fe–Fe, параллельные оси трубки и равные 2.57 Å, оказываются меньше, чем остальные — 3.01 Å.

Если атомы железа располагаются на поверхности не так плотно, а через один шестичленный фрагмент друг от друга, то графитовая плоскость сворачивается в трубку диаметром 8.8–8.9 Å с атомами металла, расположенными внутри трубки. В данном случае расстояния Fe–Fe, параллельные оси трубки, равные 4.4 Å, оказываются больше, чем остальные — 3.2 Å.

Можно заключить, что самоорганизация молекулярной структуры из плоского состояния в трубку при образовании связей атомов железа с графитовой поверхностью в первом случае обусловлена преобладанием отталкивания атомов железа друг от друга, а во втором случае — притяжением.

Описанное выше рассмотрение каталитического действия атомов железа на процесс роста углеродных нанотрубок и фуллеренов сделано в приближении свободного атома железа и изолированного фрагмента однослойной структуры квазикристаллического углерода или графита. Металл может быть образован при гомогенных условиях в газовой фазе при термической или плазмохимической активации [1,2]. Однако реакции в газовой фазе многих частиц (многократные столкновения), хотя и разрешены термодинамически, оказываются менее вероятными, чем гетерогенные реакции газ–твердое тело, вследствие кинетических ограничений, как это было установлено в MOCVD-процессах [1,2,17] и при прямом вакуумном криосинтезе металлоорганических соединений из атомарного металла и конденсированной фазы органического соединения или замороженного неорганического газа [17,18]. Поэтому рассмотрение гетерогенных реакций газ–твердое тело также представляется целесообразным.

5. Гетерогенная система QC + Fe_{sol}

Для рассмотрения указанных выше гетерогенных реакций построена железная твердая пластина из 128 атомов металла ($8 \times 8 \times 2$ атомов). В центре на поверхности этой пластины расположен 129-й отдельный атом железа (адатом), связанный с одним произвольно выбранным атомом железа в центральной части верхней поверхности пластины. После оптимизации геометрии (методом ММ+) эта железная пластина обладала почти кубической структурой с Fe–Fe-расстояниями, близкими к кубическому металлическому железу. Некоторые отклонения расстояний (в сторону больших значений) наблюдались на боковых поверхностях этой пластины из-за влияния граничных условий. На поверхности этой железной пластины с Fe-адатомом был расположен фрагмент квазикристаллического углерода. Фрагменты QC были выбраны те же самые, что и в случае с упомянутым выше атомарным железом. Центр симметрии QC-слоя был расположен над Fe-адатомом. Оптимизация геометрии ММ+ системы QC + Fe–Fe_{128(sol)} была сделана с пошаговой фиксацией любого изменения структуры. Поведение QC–Fe–Fe_{128(sol)}-системы оказалось подобным поведению в „газовой фазе“ с атомным железом. Однако наблюдались некоторые особенности (рис. 7).

Прежде всего, процесс изгиба структуры квазикристаллического углерода QC быстро превращается в упорядоченное перемещение системы, связанной с Fe-адатомом в направлении, перпендикулярном поверхности пластины твердого железа. При этом расстояние в связи (Fe_{ad}-цикл) укорачивалось, в то время как расстояние Fe_{ad}–Fe_{surf} удлинялось больше, чем расстояния в твердом железе. Расстояния Fe_{surf}–Fe_{sol} были также удлинены, и пластина слегка изогнулась в направлении оси: Fe_{sol}–Fe_{surf}–Fe_{ad} — центр цикла. Первым из всех Fe–Fe-расстояний, которое стало вдвое длиннее, чем Fe–Fe-расстояние в твердом железе, было расстояние Fe_{ad}–Fe_{surf}. Это соответствует отрыву адатома железа от поверхности железной пластины и сохранению его в вершине растущей фуллереноподобной системы в полигапто-связанном эндо-положении. Рекомбинация полициеновых лент проходила одновременно с процессом изгиба структуры и удлинения Fe_{ad}–Fe_{surf}-расстояния так же, как с испарением низкомолекулярных фрагментов, не связанных в структуре QC. Но эти процессы были очень сильно ускорены за счет определяющего и направляющего действия поверхности железной пластины и ван-дер-ваальсового взаимодействия (отталкивание) полициеновых лент и поверхности железной пластины, что обеспечивало скольжение полициеновых фрагментов по железной поверхности.

Роль железной поверхности в процессе самоорганизации квазикристаллического углерода до углеродных нанотрубок и фуллеренов, очевидно, определяет причину быстрого формирования этих структур. Зависимость этих процессов от скорости напыления (и, следовательно, испарения) углерода и скорости рекомбинации на-

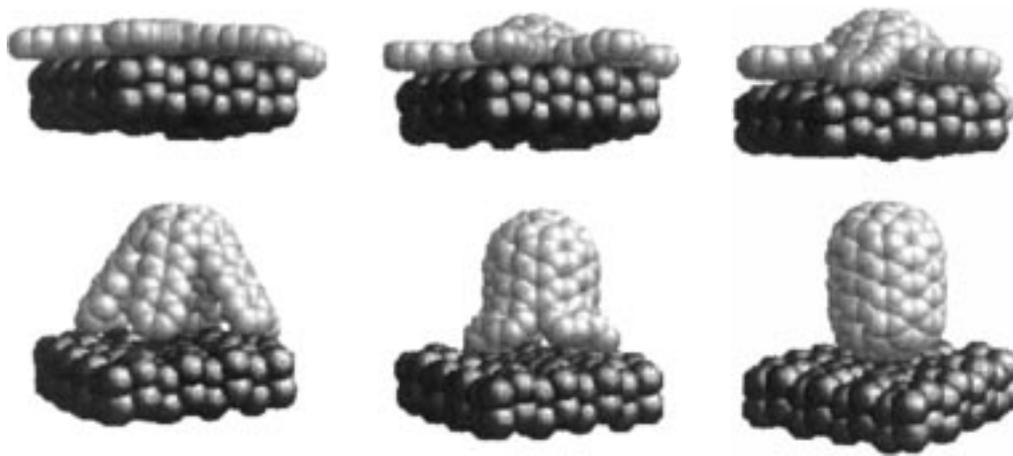


Рис. 7. Самоорганизация фрагментов квазикристаллического углерода C_{132} в нанотрубку (в центре нижнего ряда) или фуллерен (в правом нижнем углу) C_{132} с адатомом железа на поверхности двухслойной пластины железа (из $8 \times 8 \times 2 = 128$ атомов железа). Гетерогенная реакция. Симметрия системы C_6 (или C_{6v}).

пыленного углерода в квазикристаллические углеродные слои с различными структурами может быть видна на примерах структур QC.

Наиболее подходящими для формирования углеродных нанотрубок структурами QC являются центрально упорядоченные путем конденсации шести- или пятичленных углеродных колец с полициновыми ленточными структурами. Большая длина этих „лент“ благоприятствует формированию высших фуллеренов или длинных нанотрубок. Эти формы QC наиболее упорядочены и близки к графиту, но не имеют никаких периодических операций трансляции в своих структурах и являются аперриодическими. Они могут быть сформированы при условиях высокой подвижности фрагментов QC, что, вероятнее всего, происходит при высоких температурах и высоких потоках углерода, которые обеспечивают систему высокой энергией и концентрацией углерода из-за конденсации углерода в ленты и твердую фазу. Противоположные условия не могут обеспечивать рост длинных полициновых лент и поэтому рост длинных нанотрубок. В этом случае центрально упорядоченные короткие полициновые структуры могут давать низшие фуллерены. Их размеры будут зависеть от скоростей испарения углерода и скорости роста полициновых структур путем рекомбинации. Если температура QC-поверхности низка, и поэтому низка подвижность как атомов углерода так и углеродных структур, QC-структуры будут содержать нитевидные или игольчатые формы. Формирование фуллеренов или нанотрубок из такого типа QC-структур неблагоприятно.

Выберем в качестве железного гетерогенного катализатора однослойную поверхность из атомов железа с отдельным поверхностным адатомом железа или ограниченную по площади такую поверхность без адатома железа с нанесенными на них фрагментами квазикристаллического углерода, имеющими много большую площадь монослоя (по сравнению с площадью железно-

го „основания“). Тогда при самоорганизации всей системы, исследуемой методами оптимизации геометрии или молекулярной динамики (при повышении температуры), наблюдается сильное взаимодействие железного „основания“ с углеродной системой и втягивание значительной части поверхностных атомов железа внутрь деформирующейся углеродной системы. Этот эффект может объяснить образование кластеров металла-катализатора, втянутых в углеродную оболочку или покрытых ею.

Если металл имеет сродство к углероду в одних условиях выше, чем в других, то наблюдается либо образование сложных морфологических форм металла, покрытых углеродом, либо монокристаллических осадков металла лишь со следами углерода. Такое явление описано выше при MOCVD при термическом разложении паров пентакарбонила железа в присутствии паров 1,2-дибромэтана или бромистого аллила. Образование в первом случае этилена и небольшого количества углерода обеспечивает образование хорошо ограниченных монокристаллов α -железа. Присутствие же бромистого аллила, который имеет высокое сродство к карбонилу железа и образует аллильные карбонилы железа, приводит к очень сложным морфологическим образованиям железа в виде „многолепестковых цветов“, обусловленных наличием сильных связей атомов железа с остатками аллильных фрагментов (фрактальные структуры) [4].

Для устранения эффекта втягивания более чем одного атома железа в образующуюся углеродную структуру, была выбрана модельная двухслойная железная пластина с адатомом железа в ее центре ($Fe_{ad}-Fe_{64 \times 2}$).

Моделирование процесса самоорганизации методом молекулярной динамики при помещении центра конденсированной углеродной структуры на адатом железа, расположенный на верхней поверхности двухслойной железной пластины, при повышении температуры показывает чрезвычайно быстрое, спонтанное образование нанотрубок или фуллеренов с обрывом связи адатома

железа с поверхностными атомами железа пластины и рекомбинацией полиценовых „лент“ с образованием стенок нанотрубки или фуллерена. При этом конденсированная углеродная структура, расположенная на расстоянии суммы ван-дер-ваальсовых радиусов железа и углерода, легко и быстро соскальзывает по поверхности железной пластины. Одновременно происходит подъем незамкнутого снизу фуллереноподобного образования перпендикулярно пластине.

Этот эффект доказывает сильное взаимодействие QC-углеродной системы с железной системой (атом, кластер, поверхность), что свидетельствует об образовании устойчивых комплексов между ними.

Как известно, практически всегда скорость образования нанотрубок высока и несоизмерима со скоростями газофазных реакций, так же как и скорость роста нитевидных кристаллов [2] или скорость миграции металлических кластеров и частиц по поверхности молекулярного кристалла, например, бензола при криохимическом синтезе металлоорганических соединений с атомарными металлами [18] или по поверхности графита [22].

Оценка методами квантовой химии, молекулярной механики и молекулярной динамики таких взаимодействий атома железа и фрагментов квазикристаллического углерода и фуллереновых структур, их взаимопревращений и связи их строения с ферроценоподобными структурами рассматривается в следующем разделе.

6. Молекулярная и электронная структура комплексов экзо- и эндо-железа с фуллеренами, содержащими ковалентные полигапто-связи

В течение ряда лет в ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева исследовались стабильность, термическое и плазмо-химическое разложение ферроцена и его производных [1,2], а также структуры твердых продуктов распада, сформированных в этих процессах. Такие структуры обычно состоят из полимерного аморфного твердого продукта с элементным составом, близким к ферроцену без водорода. Кроме того, установлено образование твердого германия, покрытого углеродной оболочкой подобно углеродным нанотрубкам [16], при термическом разложении германийорганических соединений. Последние исследования некоторых иностранных ученых по созданию металлоценового пути [16] для синтеза углеродных нанотрубок [23], а также синтеза экзо-фуллереновых (Fln) производных переходных металлов [24] подтверждают наше мнение относительно возможности существования эндо- и экзо-комплексов типа Fe@Fln и Fln@Fe.

Этот раздел посвящен оценке молекулярной и электронной структуры различных типов железных комплексов с рядом фуллеренов, обладающих различными типами связи Fe–Fln, возможных путей их образования, их превращений и устойчивости.

Мы выбрали фуллерены C₂₀, C₆₀, C₈₀, C₁₈₀, C₂₄₀ и C₅₄₀ с параллельными пятичленными кольцами, образующими точечную группу симметрии D_{5d}, и C₇₀ с параллельными пятичленными кольцами, образующими точечную группу D_{5h}, а так же продолговатый C₁₃₂ с двумя коронеными колпаками („шапками“), образующими точечную группу D_{6h}.

Образование комплексов этих фуллеренов с экзо- или эндо-Fe-атомами изучалось методами MM+ и MD и модифицированным нами полуэмпирическим квантово-химическим методом INDO. Для вычисления параметров (весовых факторов перекрывания $\sigma-\sigma$ и $\pi-\pi$) метод INDO оптимизировали для определения энthalпий образования ферроценовых соединений из атомов. Точность расчета энthalпий атомизации была < 0.5% от измеряемой величины для ферроцена. Одновременно проводили самосогласование с минимизацией энергии и эффективных зарядов на атомах во всей молекуле [25].

Сначала вычислили структуры с изолированным экзо-Fe-атомом, присоединенным к фуллерену η^5 - и η^6 -типами или изолированным эндо-Fe-атомом, присоединенным к фуллерену η^5 - и η^6 -типами с внутренней стороны фуллерена. В обоих случаях атом Fe может образовывать сильные полигапто-связи с фуллереном и может координировать дополнительные лиганды к этому же атому железа типа η^5 -циклопентадиенил (Cp), η^6 -бензол, η^5 - или η^6 -фуллерен (Fln) (последний в случае экзо-Fe). Производные железа с фуллеренами и органическими полигапто-лигандами, (η^5 -Fln)₂Fe, (η^5 -Fln)(η^6 -Fln)Fe, (η^6 -Fln)₂Fe, (η^5 -Fln)Fe(η^5 -Cp), (η^6 -Fln)Fe(центро- η^6 -коронен) или (η^6 -Fln)Fe[центро- η^6 -три(орто-фенилен)] были изучены методом MD. Они имеют высокую термодинамическую и кинетическую устойчивость (рис. 8).

Соединение η^5 -FlnFe(η^5 -Cp) (рис. 8) так же, как подобные соединения с радикальными лигандами типа η^5 -FlnFe(η^5 -инденил), η^5 -FlnFe(η^5 -флуоренил), имеют парамагнитное состояние из-за нечетного числа водородных атомов в лиганде, обеспечивающем нечетное число электронов в целой системе. Однако, эти соединения обладают большой стабильностью, хотя имеют высоко находящийся несвязывающий уровень, занятый неспаренным электроном. HOMO–LUMO промежутков этих соединений очень узкий, и они могут быть интересны как металлоподобные вещества в твердой фазе.

Соединение η^5 -FlnFe(η^5 -Cp) имеет большую отрицательную энthalпию образования из атомов (около –9000 cal/mol). Оно подчиняется близкой к линейной зависимости энthalпии образования фуллеренов и их производных железа от числа атомов углерода.

η^6 -FlnFe(η^5 -Cp) и подобные смешанные соединения η^n -Fln с упомянутыми выше радикальными лигандами обладают так же высокой устойчивостью и имеют почти такую же электронную структуру, как в симметричных производных ($\eta^5 - \eta^5$). Различия между ними проявляются в несколько отличных Fe–C-расстояниях и в некоторых различных типах нарушения симметрии

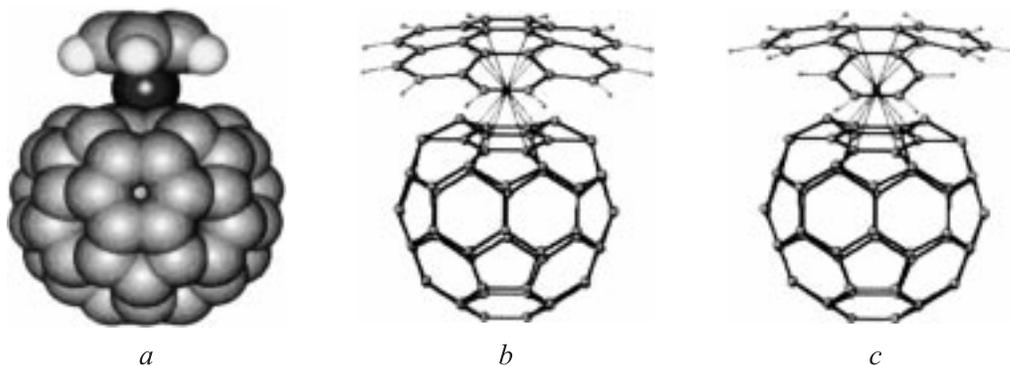


Рис. 8. Возможная молекулярная структура $(\eta^5\text{-циклопентадиенил})(\eta^5\text{-}[60]\text{фуллерен})\text{-экзо-железа}$ (a) (центро- $\eta^6\text{-коронен})(\eta^6\text{-}[60]\text{фуллерен})\text{-экзо-железа}$ (b) и (центро- $\eta^6\text{-три-орто-фенилен})(\eta^6\text{-}[60]\text{фуллерен})\text{-экзо-железа}$ (c), рассчитанная методами молекулярной механики и квантовой химии.

фуллереновой структуры в области связывания фуллерена с атомом железа (участие больше, чем n атомов углерода в $\eta^n\text{-Fln}$ -связывании с железом из-за „частичного сопряжения связей“ углеродного каркаса при его деформации).

Далее рассматривался другой ряд производных с экзо-атомом железа $\eta^m\text{-FlnFe}$ (η^m -лиганд), где m — четное число атомных орбиталей, участвующих в m -гапто-связях и заселенных четным числом электронов. Эти лиганды были выбраны из ряда полициклических, конденсированных ароматических углеводородов: η^6 -бензол и замещенные производные, η^6 -нафталин, η^6 - и η^5 -аценафтилен (рис. 8), η^6 -антрацен, η^6 -фенантрен, центро- η^6 -три-орто-фенилен, центро- η^6 -коронен (рис. 8) и центро- η^5 -кораннулен. Эти η^5 - и η^6 -производные фуллеренов с η^m -аренами (даже с пятичленными кольцами нерадикального типа), обладающими четным числом C-H-связей, образуют экзо-железные производные в синглетном многоэлектронном состоянии. Хотя энергетические различия между нулевым синглетом и первым триплетом невелики.

Все соединения рассмотренного ряда со смешанными ароматическими и фуллереновыми лигандами имеют большую отрицательную энтальпию образования из атомов подобно упомянутым выше радикальным производным.

Структуры соединений со связью Fln-Fe и η^n -лигандов имеют большое сходство со структурами ферроцена. Наиболее простое соединение $(\eta^5\text{-Fln})\text{Fe}(\eta^5\text{-Cr})$ имеет структуру Cr-лиганда, подобного таковому в ферроцене: водородные атомы отогнуты к железу и Cr-лиганд не является плоским. Большие конденсированные лиганды как флуоренил, аценафтилен, антрацен центро- η^6 -три-орто-фенилен, центро- η^6 -коронен изогнуты под влиянием связи Fe-лиганд в направлении железа, и внешние части лигандов располагаются вокруг атома железа и фуллерена, связанного с ним.

Последний ряд экзо-фуллереновых производных железа представлен бис-(фуллерен)железом(0). Можно рас-

смотреть возможные полигапто-изомеры этих соединений: $(\eta^5\text{-Fln})_2\text{Fe}$, $(\eta^5\text{-Fln})(\eta^6\text{-Fln})\text{Fe}$ и $(\eta^6\text{-Fln})_2\text{Fe}$. Все соединения в основном состоянии находятся в виде синглета и их молекулярные орбитали, энергетические уровни и молекулярное строение близки друг к другу. Единственное различие их молекулярных структур наблюдается только в несколько больших расстояниях $(\eta^6\text{-Fln})\text{-Fe}$, чем $(\eta^5\text{Fln})\text{-Fe}$. Различные типы искажения фуллереновой структуры в области Fe-связывания с фуллереном так же наблюдаются подобно упомянутому выше искажению плоской структуры ароматических лигандов (рис. 9, a).

Рассмотрение соединений со связями фуллерен-экзо-железо-лиганд (лиганд может быть так же фуллереном) приводит к заключению, что фуллерен является лигандом, способным образовывать устойчивую многоцентровую многоэлектронную связь с переходным металлом (что подтверждено экспериментально [24]). Эта связь не отличается специфической полигапто-характеристикой, но фуллерен выступает как лиганд с произвольными и большими полигапто-возможностями, реализация которых определяется металлом или фрагментами металл-лиганд, присоединенными к фуллерену. К сожалению, возможности современных методов квантовой химии не позволяют определить прочность связи полигапто-фуллерена с металлом, в частности железом, а термодимические экспериментальные определения энтальпии образования этих связей сопряжены с практической недоступностью таких комплексов в достаточных для исследований количествах.

Экзо-соединения железа с фуллереновыми лигандами устойчивы до 800–1300 К (как обнаружено при исследованиях методом молекулярной динамики). Но они распадаются при данных температурах статистически путем превращения в эндо-производные $\text{Fe}@\text{(Fln-}\eta^n\text{)}$ ($n = 5$ или 6) с „проскоком“ атома железа сквозь кольцо, с которым он связан с фуллерене, при этом разрывается связь с другим фуллереном (рис. 9, b и c). Этот скачок Fe-атома из экзо-положения исходного бис-

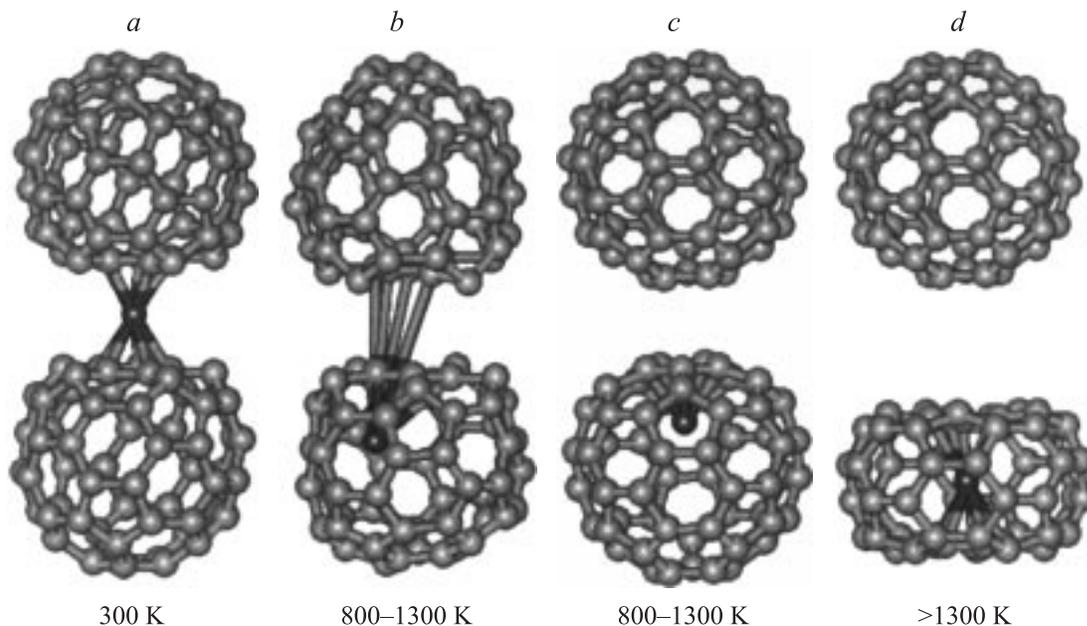


Рис. 9. Термический распад бис-(η^5 -[60]фуллерен)-экзо-железа (молекулярная динамика). *a* — бис-(η^5 -[60]фуллерен)-экзо-железо, *b* — обратимая изомеризация — „проскок“ атома железа, *c* — необратимая реакция изомеризации, завершенная распадом до эндо- η^5 -железо-[60]фуллерена и свободного [60]фуллерена, *d* — „проскок“ при температурах много выше 1300 К с захватом противоположной стенки фуллерена и образованием $\text{Fe}@C_{60}\text{-}\eta^{10}$ и C_{60} .

(фуллерен)железа(0) в эндо-положение внутри одной из молекул фуллерена происходит как в прямом, так и в обратном направлениях статистически, причем частота и амплитуда этих скачков увеличиваются с подъемом температуры. Этот процесс зависит от интенсивности и фаз валентных колебаний железо–кольцо, локализованных в центр фуллеренового кольца, связанного с Fe. Причем благоприятствует „проскоку“ совпадение фаз колебаний одного из колец, находящегося в состоянии совпадения фаз наибольшей части C–C-валентных мод внутри кольца (растяжение), с фазой асимметричной валентной моды Fe-кольцо (сжатие). Статистический характер этого процесса был подтвержден регистрацией обратимого „проскока“ и необратимого „проскока“, сопровождаемых разложением структуры Fln-Fe-Fln до Fln и $\text{Fe}@\text{Fln-}\eta^n$ ($n = 5$ и 6) в пикосекундной шкале времени. Интересно, что этот эффект, по-видимому, имеет резонансный характер, так как наблюдается лишь при некоторых кратных величинах „тепловых квантов“ при молекулярной динамике системы. В случае взаимодействия деформационных колебаний с изменением угла связи Fln-Fe-Fln с асимметричными колебаниями этой связи наблюдается разрушение структуры с элиминированием атома Fe от обеих молекул фуллерена и с образованием не содержащих железа молекул C_{60} . По-видимому, подобная реакция наблюдалась нами экспериментально при термораспаде металлоценов (Ni, Co) в присутствии фуллерена до чистых металлических фаз, так как ни при каких условиях в присутствии углерода металлоцены не образуют металлов [26].

В колебательной спектроскопии известен барьерный эффект тяжелого атома, связанного с легкими лигандами, приводящий к слабому взаимодействию и практически к независимости колебаний легких лигандов, разделенных тяжелым металлом, и вследствие этого к высокой характеристичности колебаний легких лигандов [27]. Иными словами, частоты колебаний лигандов не зависят от числа лигандов, а определяются лишь самим лигандом. При этом аддитивно изменяется интегральная интенсивность частот в спектре в зависимости от числа лигандов. Такой эффект, например, наблюдается в колебательном спектре тетраэтилсвинца и т.п.

В комплексах типа бис-фуллерен-железа(0) ситуация в специфике колебаний практически противоположная той, которая имеет место в случае легких лигандов. Вследствие того, что два фуллереновых лиганда имеют очень большую массу каждый, атом железа выступает как „легкий атом“. При валентных колебаниях системы Fln-Fe-Fln (симметричных и асимметричных) молекулы фуллерена не смогут участвовать с заметной амплитудой в движениях как единое целое. Поэтому для этой системы должны проявляться только асимметричные валентные и деформационные колебания. При этом основные движения будут локализованы на атоме железа и ближайших атомах углерода колец, с которыми он связан. Симметричные валентные колебания, связанные с одновременным растяжением и сжатием связей Fln-Fe-Fln , должны быть крайне мало интенсивными вследствие малой вероятности одновременного движения двух огромных лигандов в разные стороны. Аналогичная причина, по-видимому, кроется в очень высокой темпе-

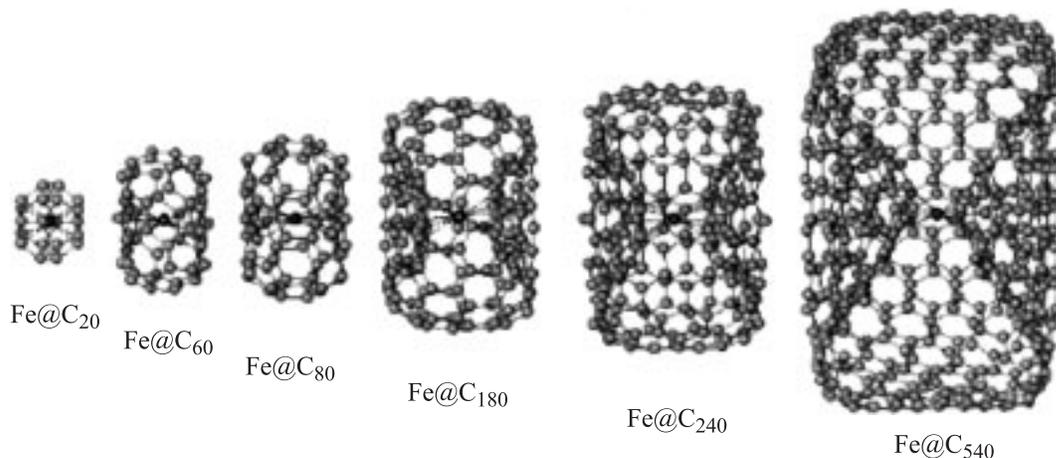


Рис. 10. Оптимизированные молекулярные структуры комплексов эндо-железа с фуллеренами, имеющими симметрию D_{5d} , $Fe@C_n-\eta^{10}$, $n = 20, 60, 80, 180, 240, 540$.

ратуре плавления фуллеренов вследствие практического отсутствия компонент поступательного движения огромных молекул фуллерена в его молекулярном кристалле в отличие от низких температур плавления большинства молекулярных кристаллов (для C_{60} температура плавления оценивается 1400 К) [28].

В процессе „проскока“ атом Fe, связанный с двумя молекулами фуллерена, которые не участвуют существенно в валентных колебаниях из-за коллективных мод, имеющих экстремально низкую частоту и интенсивность из-за присутствия слишком большого числа углеродных атомов в фуллеренах (60 и больше), вносит максимальный вклад в валентные колебания $Fln-Fe-Fln$. Это обстоятельство является главной причиной „проскока“ атома Fe, потому что единственный атом Fe имеет высокую интенсивность валентных движений при соответствующих температурах. Все это, а в основном активное участие в асимметричных валентных колебаниях, приводит к внедрению атома Fe в одну из молекул фуллерена (рис. 9, *b, c*). После внедрения атома Fe внутрь фуллерена расстояния $Fe-C$ (фуллерена) с включением Fe близки к 2.0–3.0 Å (в интервале температур 800–1300 К) и расстояния $Fe-C$ (фуллерена) без включения Fe превышают 5.5–6.5 Å. Последние значения свидетельствуют о разрыве $Fe-C$ связей с фуллереном без Fe-включения. После энергетической релаксации и оптимизации расстояния $Fe-C_{60-\eta^n}$ ($n = 5$ или 6) соединения имеет $Fe-C$ -расстояния точно такие же, как в ферроцене (2.06 Å).

Когда энергия и амплитуда асимметричных валентных колебаний высоки (при $T \gg 1300$ К), в процессе Fe-„проскока“ атом Fe имеет достаточно высокую амплитуду в противоположность обоим тяжелым фуллереновым лигандам. При этом он отрывается от внешнего фуллерена и становится связанным с внутренней стенкой фуллерена, через которую он проскочил. Атом Fe при достаточной инерции может приблизиться к противоположной внутренней стенке фуллерена на

некоторое расстояние. Если на нем проявляется сильное взаимодействие атома железа с противоположной стенкой фуллерена, то возможно образование η^n -эндо-связей железа ($n = 10-12$). Это приводит к разложению $Fln-Fe-Fln$ на свободный фуллерен и $Fe@Fln-\eta^n$ ($n = 10, 11$ или 12) (рис. 9, *d*).

Изучены эндо-Fe комплексы фуллерена с большим количеством гапто-орбиталей в фуллерене. Например рассмотрены комплексы $Fe@Fln-\eta^n$ ($n = 10, 11$ и 12) (рис. 10). Все комплексы такого типа при оптимизации геометрии преобразуются в устойчивые структуры, подобные „автомобильным или тракторным колесам“ в зависимости от величины фуллерена. Наиболее устойчивая структура — $Fe@C_{60-\eta^n}$ ($n=10, 11, 12$). Стабильность этого типа $Fe@Fln$ -соединений, образованных указанными выше высшими фуллеренами, зависит от незначительного напряжения при скелетной деформации высших сфер (C_{80}, C_{180}, C_{240} и C_{540} , также как $C_{70-\eta^{10}}$ или цилиндра с двумя η^6 -короненовыми „шапками“ $C_{132-\eta^{12}}$) вследствие их „эластичности“ по сравнению с низшими сферами.

Первые члены ряда $Fe@$ -фуллеренов были рассчитаны модифицированным INDO методом (до $n = 180$) в целом для всей молекулы (рис. 7) с параметрами, оптимизированными для ферроценовых производных, которые давали погрешность в расчете энтальпии образования 2 cal/mol [25]. Стабильность $Fe@C_{20-\eta^{10}}$ выше, чем свободного C_{20} , хотя для других более высоких членов ряда фуллеренов она несколько меньше, чем для свободного фуллерена C_n .

Высшие члены ряда $C_{180}, C_{240}, C_{540}$ были рассчитаны методом молекулярной динамики. В $Fe@$ -фуллеренах в зависимости от величины n в фуллеренах C_n , начиная с C_{80} , влияние числа атомов углерода на напряжение структуры проявляется слабо, особенно в последних членах ряда.

Большинство произвольных металлов и фуллеренов обладает большим числом заселенных парами электронов

очень близко расположенных молекулярных орбиталей и большим числом электронов, а самые верхние заселенные молекулярные орбитали подобно тому, как это наблюдается в металлоценах и бис(арен)металлах, являются слабо связывающими или несвязывающими орбиталями металла. Это создает предпосылки для низких потенциалов ионизации. Поэтому такие производные в твердом состоянии могут быть „фуллерен-металлами“. Для определения энергетического барьера „проскока“ атома металла необходимы дополнительные исследования.

Проведенные оценки возможной молекулярной и электронной структуры экзо- и эндо-железных производных различных фуллеренов показывают их большую аналогию их с полиалкилированными ферроценовыми производными [29,30], которые обладают низкими потенциалами ионизации, способностью образовывать комплексы с переносом электрона и ионные производные, сходной молекулярной структурой окружения атома железа и благодаря этому высокой термодинамической и кинетической устойчивостью. Способность претерпевать „проскоки“ атомов железа в структуре (экзо \rightleftharpoons эндо-изомеризация) при высоких температурах, обнаруженная при расчетах методом молекулярной динамики, открывает новые возможности для понимания каталитического действия комплексообразования с железом и, следовательно, возможность протекания реакции образования многослойных структур (фуллеренов и углеродных нанотрубок).

Работа докладывалась частями на International Workshops „Fullerenes and Atomic Clusters“ (1995, 1997, 1999, 2001), С.Петербург.

Список литературы

- [1] Г.А. Разуваев, Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.А. Саламатин. Металлоорганические соединения в электронике. Наука, М. (1972). 479 с.
- [2] Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.В. Жук, Б.С. Каверин, Б.И. Козыркин, В.В. Мельников, О.Н. Суворова. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. Наука, М. (1981). 322 с.
- [3] P.I. Gromov, G.A. Domrachev, E.G. Domracheva, B.S. Kaverin. *Mol. Mat.* **8**, 1–2, (1996).
- [4] G.A. Domrachev, E. Huipe Nava, A.I. Lazarev, A.A. Zakurazhnov, B.S. Kaverin, V.A. Kostenkov, E.G. Domracheva. *Memoria. XVI Simposio Nacional de Siderurgia „Ingenieria de Procesos“*. Instituto Tecnologico de Morelia, Mich., Mexico. (1994). P. 33.1.
- [5] G.A. Domrachev, B.S. Kaverin, A.I. Lazarev, E.G. Domracheva. The 3rd Int. Workshop in Russia «Fullerenes and Atomic Clusters» (IWFAC'97). Abstracts of invited lectures and contributed papers. St.Petersburg. Russia (1997). P. 0.3, 58.
- [6] G.A. Domrachev, E.G. Domracheva, E. Huipe Nava, B.S. Kaverin, A.I. Lazarev, E.V. Spivak, A.A. Zakurazhnov. XI Int. Symp. on Organosilicon Chemistry. Book of Abstracts. Univ. Montpellier II, France (1996). OC18.
- [7] А.И. Лазарев, А.Ю. Суханов, Г.А. Домрачев. Кристаллография **41**, 3, 798 (1996).
- [8] A.I. Lazarev. *Bull. Czech and Slovak Crystallographic Assoc. Abstracts.* **5**, Special issue B (ECM-18), 277 (1998).
- [9] А.И. Лазарев, Г.А. Домрачев. Кристаллография **39**, 5, 811 (1994).
- [10] O. Feron, F. Langlais, R. Naslain. *Chem. Vap. Deposit.* **5**, 1, 37 (1999).
- [11] W. Kraetschmer, D.R. Huffman. *Phil. Trans. Royal Soc. London A* **343**, 1667, 33 (1993).
- [12] Г.А. Домрачев, А.И. Лазарев. ФТТ **41**, 5, 799 (1999).
- [13] A.I. Lazarev, G.A. Domrachev. 4th Biennial Int. Workshop in Russia «Fullerenes and Atomic Clusters». Book of Abstracts (IWFAC'99). St.Petersburg, Russia (1999). P. 243, 317.
- [14] А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич. Изв. АН. Сер. хим. **9**, 1649 (1999).
- [15] C. Vahlas, A. Kacheva, M.L. Hitchman, P. Rocabois. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 7, 2752 (1999).
- [16] R. Sen, A. Govindaraj, C.N.R. Rao. *Chem. Phys. Lett.* **267**, 3–4, 367 (1997).
- [17] Г.А. Домрачев, Л.Н. Захаров, Ю.А. Шевелев. Успехи химии **54**, 8, 1260 (1985).
- [18] Г.А. Домрачев, Ю.А. Шевелев, Б.С. Каверин, В.Л. Карнацевич, И.Г. Андреев. В кн.: Химия низких температур и криохимическая технология. МГУ, М. (1987). С. 87.
- [19] E. Kowalska, Z. Kucharski, P. Byszewski. *Carbon* **37**, 877 (1999).
- [20] E. Kowalska, P. Byszewski, P. Dluzewski, R. Diduszko, Z. Kucharski. *J. Alloys and Compounds* **286**, 297 (1999).
- [21] A. Klotz, P. Marty, P. Boissel, D. de Caro, G. Serra, J. Mascetti, P. de Parseval, J. Derouault, J.-P. Daudrey, B. Claudret. *Planet. Space Sci.* **44**, 9, 957 (1996).
- [22] Е.П. Смирнов. В сб.: Направленный синтез твердых веществ. Межвуз. сб. Изд-во ЛГУ, Л. (1982). В. 1. С. 51.
- [23] L. Matija, D. Koruga. *Adv. Mat. Proc.* **282**, 2, 115 (1998).
- [24] P. Byszewski, R. Diduszko, E. Kowalska. In: Fullerenes. Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials / Ed. by D.M. Gulid et al. (1999). V. 7. P. 1392–1401.
- [25] Л.Г. Домрачева, Н.В. Карякин, Л.Г. Бочкарев, Г.А. Домрачев, Е.Г. Домрачева. В кн.: Актуальные проблемы реформирования химико-педагогического образования. VI Всерос. координац. совещ. Нижегород. пед. ун-т (1998). С. 185–187.
- [26] G.A. Domrachev, B.S. Kaverin, V.L. Karnatsevich, A.I. Kirillov, Yu.A. Kurskii, M.A. Lopatin, A.P. Matveev, S.N. Titova, K.K. Fukin, L.N. Zakharov, S.B. Zhuk, B.V. Zhuk. 3rd Int. Workshop in Russia «Fullerenes and Atomic Clusters». Abstracts of invited and contributed papers (IWFAC'97). St.Petersburg, Russia (1997). P. 14.5. P. 252.
- [27] А.Д. Петров, Ю.П. Егоров, В.Ф. Миронов, Г.Н. Никишин, А.А. Бугоркова. Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 50 (1956).
- [28] V.I. Zubov, N.P. Tretiakov, J.N. Teixeira Rabelo et al. *Phys. Lett. A* **194**, 223 (1994).
- [29] А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич. Изв. АН. Сер. хим. **2002**, 5, 770 (2002).
- [30] M. Sawamura, Y. Kuninobu, M. Toganoh, Y. Matsuo, M. Yamanaka, E. Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9354 (2002).