

17,09

## Фотополимеризация в слоях фуллерена молекулярного донорно-акцепторного комплекса $\{Pt(nPr_2dte)_2\} \cdot (C_{60})_2$

© К.П. Мелетов

Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Россия

E-mail: mele@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2018 г.)

Измерены спектры комбинационного рассеяния света в кристаллах молекулярных донорно-акцепторных комплексов фуллерена типа  $\{Me(nPr_2dte)_2\} \cdot (C_{60})_2$  ( $Me = Ni, Cu, Pt$ ). Показано, что в спектрах комплекса  $\{Pt(nPr_2dte)_2\} \cdot (C_{60})_2$  при длительном освещении лазером с  $\lambda = 532 \text{ nm}$  наблюдаются характерные для фотополимеризации фуллерена изменения, связанные с расщеплением вырожденных фононных Hg-мод и смягчением Ag-мод молекулы  $C_{60}$ . Изучена кинетика фотополимеризации в условиях слабого освещения при комнатной температуре. Установлено, что тепловое разрушение фотополимера при повышении температуры приводит к уменьшению его содержания в конечном продукте фотополимеризации. Кинетика теплового разрушения описывается уравнением Аррениуса, при этом энергия активации  $E_A$  равна  $(0.68-0.03) \text{ eV}$ , а разрушение димеров до 1% за 15 min происходит при  $\sim 114^\circ\text{C}$ .

Автор выражает благодарность ФАНО за базовое финансирование работы, а также программе Президиума РАН „Физика конденсированных сред и материалы нового поколения“ за частичную финансовую поддержку.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46539.119

### 1. Введение

Синтез донорно-акцепторных комплексов фуллерена и изучение их кристаллической структуры, электрических, магнитных и оптических свойств при нормальном и высоком давлении вызывает заметный интерес [1–7]. Комплексы имеют слоистую структуру, в которой слои фуллерена чередуются со слоями молекулярного донора, в качестве которого используются ароматические углеводороды, тетрагидрофульвалены, амины, металлопорфины, металлоцены и другие, а взаимодействие между молекулами в слоях и между слоями является ван-дер-ваальсовским. Заметный интерес вызывают исследования комплексов при высоком давлении, так как энергетический спектр и свойства кристаллов с ван-дер-ваальсовским взаимодействием очень чувствительны к изменению межмолекулярных расстояний. Перекрытие электронных облаков НОМО-уровня донора и ЛУМО-уровня акцептора возрастает с ростом давления и может привести к переносу заряда, особенно если комплексы при нормальных условиях близки к ионным. В то же время, уменьшение расстояний между молекулами фуллерена при высоком давлении может стимулировать образование ковалентных связей между ними, поскольку эти расстояния малы и при нормальном давлении.

Действительно, спектры комбинационного рассеяния света (КРС) молекулярных комплексов фуллерена при высоком давлении показывают скачкообразные изменения барической зависимости фононных мод [3–8]. Впервые такие изменения наблюдались в измерениях спектров КРС комплекса фуллерена с тетраметилтетраселенафульваленом  $\{C_{10}H_{12}Se_4(CS_2)_2\} \cdot C_{60}$  при 5 GPa, сопровождавшиеся расщеплением вырожденных

Hg и смягчением невырожденных Ag внутримолекулярных мод  $C_{60}$  [6]. Аналогичные изменения наблюдались и в спектрах КРС молекулярного комплекса  $C_{60} \cdot \{Fe(C_5H_5)_2\}_2$ , ( $Fe(C_5H_5)_2$  — ферроцен) при давлении  $\sim 5 \text{ GPa}$ , которые интерпретировались авторами как переносом заряда от молекулярного донора к фуллерену, так и образованием ковалентных связей между молекулами в слоях фуллерена [3,5]. Недавно в спектрах КРС этого комплекса наблюдались изменения и при давлении  $\sim 2.8 \text{ GPa}$ , при этом они зависели от интенсивности и времени облучения лазером и интерпретировались авторами как стимулированная давлением фотополимеризация в слоях фуллерена [4]. В наших исследованиях комплекса  $\{Hg(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$  ( $C_{20}H_{40}Hg_2N_4S_8 \cdot C_{60}$ , фуллерен с диэтил-дителиокарбаматом ртути) аналогичные изменения спектров КРС наблюдались вблизи  $\sim 2 \text{ GPa}$  [7]. Более детальные исследования барической зависимости фононных мод и кристаллической структуры при высоком давлении были выполнены для комплекса  $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$  [8]. Было установлено, что изменения в спектрах КРС комплексов при высоком давлении зависят от интенсивности и длительности освещения светом лазера и обусловлены фотополимеризацией в слоях фуллерена. Она имеет место только в диапазоне давлений от 2 до 6 GPa, при этом вне этого диапазона до давлений 17 GPa подобных изменений спектров нет. В то же время, данные рентгеноструктурного анализа (РСА) показывают, что расстояния между молекулами фуллерена в комплексе при этих давлениях больше межмолекулярных расстояний в кристаллических полимерах  $C_{60}$ , и сравнимые расстояния достигаются при давлениях  $> 17 \text{ GPa}$  [8]. В комплексе  $\{Cd(Edtc)_2\}_2 \cdot DABCO \cdot C_{60}$  ( $DABCO$ )<sub>2</sub> также наблю-

дались изменения в спектрах КРС при  $\sim 2$  GPa, однако они исчезали при изменении длины волны лазерного возбуждения с видимого  $\lambda = 514$  nm на инфракрасное с длиной волны  $\lambda = 785$  nm. Характер изменения спектров при длительном и интенсивном облучении видимым светом однозначно свидетельствуют о фотополимеризации в слоях фуллерена комплекса. Это подтверждается и данными РСА, согласно которым в этом диапазоне давлений ковалентные связи между молекулами  $C_{60}$  не образуются. Молекулы фуллерена достаточно сильно удалены друг от друга, а аппроксимация барической зависимости параметров кристаллической решетки уравнением состояния типа Марнагана показывает, что характерные для полимеров расстояния между ними достигаются только при давлении  $> 18$  GPa [9]. Наконец, в недавних исследованиях комплекса  $\{Pt(dbdtc)_2\} \cdot C_{60}$  была впервые обнаружена фотополимеризация в слоях фуллерена уже при нормальном давлении, при этом исследование устойчивости фотоолигомеров при высокой температуре показало, что они разрушаются при более низкой температуре, чем фото- и кристаллические полимеры  $C_{60}$  [10].

Полимеризация фуллерена происходит при образовании ковалентных связей между молекулами в кристаллах или пленках фуллерена и обусловлена наличием 30 ненасыщенных двойных  $C=C$ -связей в молекуле  $C_{60}$ . При облучении фуллерена интенсивным видимым светом образуются фотополимеры  $C_{60}$  [11]; упорядоченные полимерные структуры образуются при интеркалировании кристаллов  $C_{60}$  щелочными металлами [12] или при термобарической обработке фуллерена в условиях высокого давления и температуры [13,14]. Ковалентные связи между соседними молекулами фуллерена возникают в результате  $[2 + 2]$  цикло-аддитивной реакции при разрыве двойных  $C=C$ -связей и образовании одиночных  $C-C$ -связей между атомами углерода соседних молекул. В результате в молекуле фуллерена с  $SP^2$ -гибридизацией всех электронных орбиталей появляются два атома углерода с  $SP^3$ -гибридизацией. При этом понижение симметрии молекулы приводит к расщеплению вырожденных Hg-мод, а уменьшение жесткости каркаса молекулы из-за разрыва двойных связей — к смягчению полносимметричных Ag-мод [13–16]. В частности, частота наиболее интенсивной в спектрах КРС Ag(2)-моды, отвечающей синфазным тангенциальным колебаниям атомов углерода с одновременным сжатием углеродного пятиугольника и растяжением шестиугольника, постепенно уменьшается с увеличением числа  $SP^3$ -гибридизованных атомов углерода в молекуле  $C_{60}$ . Это обстоятельство широко используется для экспресс-анализа и определения типа кристаллических полимеров фуллерена методами оптической спектроскопии в дополнение к структурному анализу, а для фотополимеров фуллерена является единственным инструментом исследований.

В настоящей работе измерены спектры КРС в кристаллах молекулярных донорно-акцепторных комплексов фуллерена типа  $\{Me(nPr_2dtc)_2\} \cdot (C_{60})_2$  ( $Me = Ni,$

$Cu, Pt$ ) при нормальном давлении. Показано, что в комплексе фуллерена с бис(дипропилдитиокарбаматом) платины  $\{Pt(nPr_2dtc)_2\} \cdot (C_{60})_2$ , (химическая формула  $C_{14}H_{28}PtN_2S_4 \cdot C_{120}$ ), наблюдается фотополимеризация в слоях фуллерена при облучении видимым лазером, выраженная в расщеплении Hg(1), Hg(3), Hg(4), Hg(7) и Hg(8)-мод и смягчение Ag(1) и Ag(2)-мод, при этом подобные изменения не наблюдаются в спектрах КРС комплексов с Ni и Cu. Изучена кинетика фотополимеризации при минимально возможных для измерения спектров КРС мощностях лазера и температурах до  $110^\circ C$ . Показано, что активное разрушение фотополимера при высокой температуре приводит к уменьшению его содержания в конечном продукте, полученном в условиях насыщения фотополимеризации при длительном облучении. Кинетика теплового разрушения фотополимера описывается уравнением Аррениуса, при этом энергия активации  $E_A$  равна  $(0.68 \pm 0.03)$  eV, а его разрушение до 1% в течение 15 min происходит при  $\sim 114^\circ C$ .

## 2. Эксперимент

Молекулярные комплексы  $\{Me(nPr_2dtc)_2\} \cdot (C_{60})_2$  ( $Me = Ni, Cu, Pt$ ) (химическая формула  $C_{14}H_{28}MeN_2S_4 \cdot C_{120}$ ) синтезировались при медленном испарении раствора, содержащего фуллерен и бис(дипропилдитиокарбамат) металла по методу, описанному ранее в [17]. Образцы имеют вид тонких иглообразных кристаллов не очень хорошего качества и их точный структурный анализ затруднен. Структурный анализ подобных комплексов показывает, что они обладают слоистой структурой, в которой слои молекул фуллерена  $C_{60}$  чередуются со слоями молекулярного донора. Молекулы фуллерена в комплексе изолированы друг от друга и ковалентных связей между ними нет, однако наименьшие расстояния между ними меньше

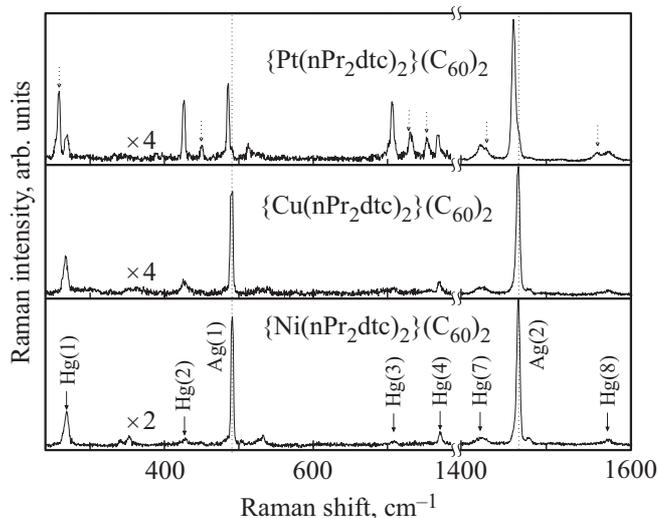
Ван-дер-ваальсовского диаметра молекулы  $C_{60}$  и имеются многочисленные  $C \dots C$ -контакты.

Спектры КРС измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до  $-70^\circ C$  детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus. Для возбуждения КРС использовался непрерывный твердотельный лазер  $\lambda = 532$  nm с диодной накачкой. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus  $10\times$  в пятно диаметром  $\sim 2.6 \mu m$ . Большое пятно необходимо для снижения плотности мощности лазерного излучения и уменьшения скорости фотополимеризации. Линия излучения лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью краевого фильтра для  $\lambda = 532$  nm с оптической плотностью  $OD = 6$  и сдвигом полосы пропускания  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ , а интенсивность лазерного возбуждения непосредственно перед образцом составляла  $\sim 100 \mu W$ . Измерения при высокой температуре проводились с использованием оптической ячейки, в которой в качестве датчика температуры использовался платиновый термометр Pt100, а электронный

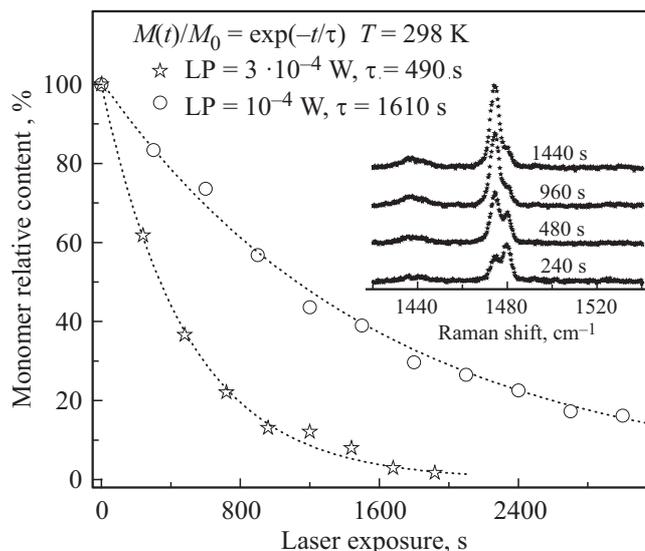
блок ТЕРМОДАТ-08МЗ стабилизировал температуру в требуемом диапазоне с точностью  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры КРС комплексов  $\{\text{Ni}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$ ,  $\{\text{Cu}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$  и  $\{\text{Pt}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$  в диапазоне  $240\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре и нормальном давлении. Все спектры сняты при одинаковых временах экспозиции, длине волны и мощности лазерного излучения. На нижней панели рисунка показан спектр  $\{\text{Ni}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$ . Интенсивность фоновых мод молекулярных доноров в спектрах КРС на порядки меньше, чем интенсивность фоновых мод фуллерена  $\text{C}_{60}$ , и они не проявляются в спектрах КРС комплексов, где всегда доминируют внутримолекулярные фоновые моды  $\text{C}_{60}$  [7]. Вертикальными стрелками на нижней панели показаны положения Hg(1), Hg(3), Hg(4), Hg(7), Hg(8), Ag(1) и Ag(2)-мод. На средней панели показан спектр КРС комплекса  $\{\text{Cu}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$ , который практически не отличается от спектра комплекса  $\{\text{Ni}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$ . На верхней панели приведен спектр КРС комплекса  $\{\text{Pt}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$ : он явно отличается от двух предыдущих как по числу полос, так и по их положению. Вертикальные линии показывают положение Ag(1) и Ag(2)-мод: на нижних двух спектрах они совпадают, а на верхнем спектре эти моды сдвинуты в сторону меньших энергий и справа от них видны слабые спутники. Кроме этого, вырожденные Hg(1), Hg(3), Hg(4), Hg(7) и Hg(8)-моды расщеплены, а пунктирные стрелки показывают положение новых компонент. Изменения в спектре КРС комплекса  $\{\text{Pt}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$  аналогичны тем, которые происходят в спектрах КРС



**Рис. 1.** Спектры КРС комплексов  $\{\text{Ni}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$ ,  $\{\text{Cu}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$  и  $\{\text{Pt}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$  в диапазоне энергий  $240\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре и нормальном давлении.



**Рис. 2.** Спектры КРС комплекса  $\{\text{Pt}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$  в области Ag(2) моды при комнатной температуре и экспозиции 240 s после 240, 480, 960 и 1440 s непрерывного облучения при мощности лазера  $300\text{ }\mu\text{W}$ . Зависимость относительной доли мономера от времени облучения при мощности возбуждения  $300\text{ }\mu\text{W}$  (звездочки) и  $100\text{ }\mu\text{W}$  (кружки), пунктир — аппроксимация экспериментальных данных функцией экспоненциального спада.

фото- и кристаллических полимеров фуллерена и связаны с образованием ковалентных связей между молекулами фуллерена в слоях комплекса [11,13,14].

На рис. 2 приведены спектры КРС комплекса  $\{\text{Pt}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$  в области Ag(2)-моды, зарегистрированные при комнатной температуре последовательно через 240, 480, 960 и 1440 s непрерывного облучения при мощности лазера  $300\text{ }\mu\text{W}$  и экспозиции 240 s. Как видно из рисунка, в начальном спектре Ag(2) мода представлена двумя полосами: первая полоса с частотой  $\sim 1469\text{ cm}^{-1}$  отвечает мономеру фуллерена  $\text{C}_{60}$ , а вторая полоса с частотой  $\sim 1464\text{ cm}^{-1}$  отвечает димеру фуллерена  $\text{C}_{120}$  [18–20]. С увеличением времени облучения интенсивность полосы мономера уменьшается, а интенсивность полосы димера возрастает и она доминирует в спектрах КРС при больших временах облучения. Зависимость относительной доли мономера от времени облучения, определенная по отношению интенсивности полосы  $1469\text{ cm}^{-1}$  к сумме интенсивностей обеих полос, приведена на рис. 2 звездочками, а пунктирная линия — аппроксимация экспериментальных данных функцией экспоненциального спада

$$M(t) = M_0 \cdot \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где  $M_0$  — полное число молекул  $\text{C}_{60}$  в пятне освещения на глубине полного поглощения лазерного излучения ( $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$  для  $\lambda = 532\text{ nm}$  [21]), а  $\tau = 490\text{ s}$  — постоянная времени. Кружками на рисунке показана аналогичная зависимость, полученная при вдвое меньшей мощности

лазера  $100 \mu\text{W}$ , при этом постоянная времени  $\tau = 1610 \text{ s}$  больше примерно в три раза. Скорость фотополимеризации должна быть прямо пропорциональна плотности лазерной мощности в пятне возбуждения, но небольшие отличия в фокусировке пучка и качестве поверхности могут привести к отклонениям от точной пропорциональности по световому потоку.

Как известно, у полимеров фуллерена свободная энергия ниже, чем у кристалла фуллерита, а состояния мономера и полимера разделены энергетическим барьером. Поэтому полимеры фуллерена устойчивы при комнатной температуре, однако они довольно быстро разрушаются при высокой температуре [22,23]. Процесс теплового разрушения полимеров ускоряется при повышении температуры, а в условиях постоянного освещения он вступает в конкуренцию с текущим процессом фотополимеризации. На рис. 3 звездочками и кружочками показана кинетика образования димеров при температурах  $44^\circ\text{C}$  и  $70^\circ\text{C}$ , соответственно, а пунктирные линии являются аппроксимацией этих данных функцией экспоненциального спада

$$M(t)/M_0 = A + B \cdot \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

где  $M_0$  — полное число молекул  $\text{C}_{60}$  в пятне освещения,  $A$  и  $B$  — остаточное количество мономера и димера при насыщении фотополимеризации,  $\tau$  — постоянная времени. На вставке рис. 3 приведены спектры КРС, измеренные при  $44^\circ\text{C}$  и  $70^\circ\text{C}$  после освещения образцов в течение  $5280 \text{ s}$  и  $4800 \text{ s}$ , из которых видно, что содержание димера в конечном продукте уменьшается с ростом температуры. Равновесие между образованием димеров и их тепловым разрушением наступает при условии

$$dD/dt = dM/dt = 0, \quad (3)$$

где  $D$  и  $M$  — это количество молекул димера и мономера, а их полное число в пятне возбуждения постоянно  $M_0 = 2D + M$ .

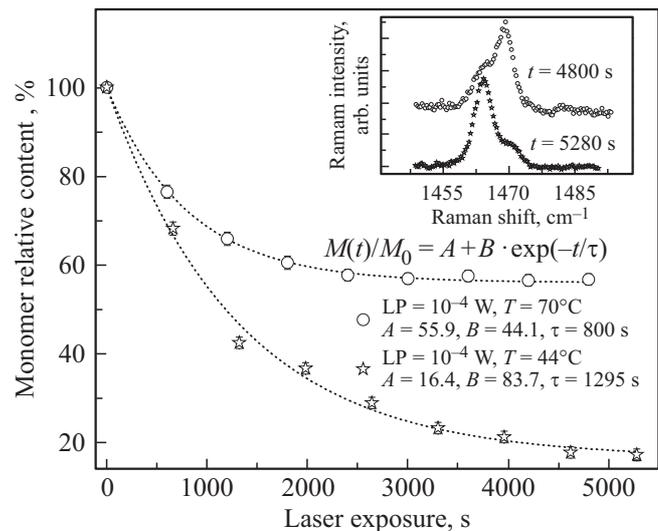
Тепловое разрушение фотополимеров в пленках фуллерена впервые изучалось методом КРС в [24], и далее в обсуждении наших результатов мы будем следовать предложенному в ней подходу. Изменение количества димеров и мономеров в пятне возбуждения от времени освещения определяется уравнениями

$$\begin{aligned} dD/dt &= 1/2 \cdot K_P \cdot M - K_T \cdot D; \\ dM/dt &= -K_P \cdot M + 2K_T \cdot D, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $K_P$  — вероятность фотополимеризации, пропорциональная световому потоку, а  $K_T$  — вероятность теплового разрушения димеров. Принимая во внимание условие равновесия (3) и постоянство числа молекул в пятне возбуждения, можно получить

$$\begin{aligned} I_M &= M_0 \cdot \Sigma_M \cdot K_T / (K_P + K_T); \\ I_D &= M_0 \cdot \Sigma_D \cdot K_P / 2 \cdot (K_P + K_T), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $I_M$  и  $I_D$  — интенсивность полос мономера и димера в спектрах КРС, а  $\Sigma_M$  и  $\Sigma_D$  — соответствующие сечения



**Рис. 3.** Кинетика фотополимеризации в слоях фуллерена комплекса  $\{\text{Pt}(n\text{Pr}_2\text{dte})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$  при температурах  $44^\circ\text{C}$  (звездочки) и  $70^\circ\text{C}$  (кружочки), пунктирные линии — аппроксимация данных эксперимента функцией экспоненциального спада  $M(t)/M_0 = A + B \cdot \exp(-t/\tau)$ . На вставке: спектры КРС комплекса при этих температурах после длительного освещения образцов в течение  $5280$  и  $4800 \text{ s}$ .

КРС. Мы полагаем, что разрыв двойной  $\text{C}=\text{C}$  связи в молекуле  $\text{C}_{60}$  не приводит к изменению сечения рассеяния КРС и  $\Sigma_M \approx \Sigma_D$ . Поэтому соотношение интенсивностей полос димера и мономера при насыщении фотополимеризации равно

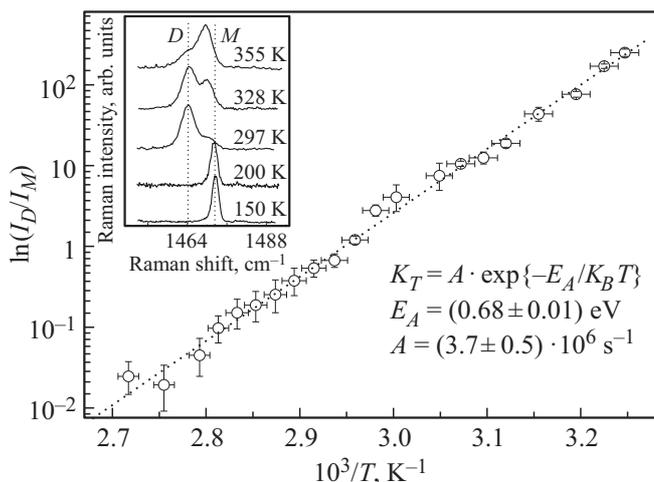
$$I_D/I_M = 1/2 \cdot K_P/K_T. \quad (7)$$

Вероятность фотополимеризации  $K_P$  можно оценить по экспериментальной зависимости доли мономера от времени освещения. Полимеры фуллерена практически не разрушаются при комнатной температуре  $295 \text{ K}$  и можно считать, что  $K_{295} \approx 0$ . В этом случае, уравнение (4) принимает вид  $dM/dt = -K_P \cdot M$  или  $M(t) = M_0 \cdot \exp(-K_P \cdot t)$ , а вероятность фотополимеризации  $K_P$  равна обратной величине постоянной времени  $1/\tau$  и составляет  $K_P = 6.21 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  при мощности лазера  $100 \mu\text{W}$ .

Разрушение полимеров фуллерена имеет активационный характер, а зависимость  $K_T$  от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$K_T = -A \cdot \exp(-E_A/K_B T), \quad (8)$$

где  $E_A$  — энергия активации,  $K_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура [10,23–25]. Поскольку из (7) следует, что  $\ln K_T = \ln(K_P/2) - \ln(I_D/I_M)$ , то температурную зависимость  $K_T$  можно определить из температурной зависимости относительной интенсивности полос димера и мономера  $I_D/I_M$  в условиях насыщения фотополимеризации. На рис. 4 кружочками приведена зависимость относительной интенсивности полос димера и



**Рис. 4.** Зависимость относительной интенсивности полос димера и мономера  $\ln(I_D/I_M) = \ln(K_P/2) - \ln K_T$  от обратной температуры  $1000/T$ , полученная из серии измерений спектров КРС в условиях насыщения фотополимеризации. Кружки — экспериментальные данные, пунктирная линия — аппроксимация линейной зависимостью. На вставке — спектры КРС комплекса при некоторых значениях температуры.

мономера от обратной температуры  $1000/T$ , полученная из серии измерений спектров КРС в условиях насыщения фотополимеризации при температурах от 35°C до 95°C. Эта зависимость в логарифмическом масштабе хорошо описывается линейной функцией (пунктирная линия). На вставке рис. 4 приведены спектры КРС комплекса при некоторых значениях температуры. Заметим, что ниже 200 К в спектрах представлена только полоса мономера, поскольку фотополимеризация при низких температурах, как и в кристаллах фуллерена, не наблюдается [18]. С другой стороны, при температуре выше 355 К в спектре также доминирует полоса мономера, что связано с быстрым разрушением димеров. Используя полученные экспериментальные данные, можно определить константы в уравнении Аррениуса (8), которые составляют  $A = (3.7 \pm 0.5) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  и  $E_A = (0.68 \pm 0.01) \text{ eV}$ . Они позволяют оценить вероятность разрушения фотополимеров при комнатной температуре  $K_{295} = 8.93 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Эта величина примерно в 70 раз меньше вероятности фотополимеризации  $K_P = 6.21 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , что подтверждает справедливость использованного нами приближения  $K_{295} \approx 0$ . Вычисленное из уравнения Аррениуса время разрушения фотополимера до 1% составляет  $5.16 \cdot 10^5 \text{ s}$  или примерно 6 суток. Отметим, что время жизни фото-олигомеров в комплексе  $\{\text{Pt}(\text{dbdtc})_2\} \cdot \text{C}_{60}$ , определенное нами ранее в работе [10], составляет при комнатной температуре примерно 326 суток. В то же время, эти величины на много порядков меньше, чем время жизни кристаллического орторомбического полимера фуллерена  $\text{C}_{60}$ , получаемого термобарической обработкой фуллерена при высоком давлении и температуре, которое составляет сотни миллионов лет [25].

Другим важным параметром, характеризующим устойчивость полимеров фуллерена, является температура их полного разрушения, то есть температура, при которой они разрушаются до 1% в течение 15 min. Разрушение кристаллических полимеров фуллерена в таком темпе происходит в экспериментах по дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Определенная методом ДСК температура полного разрушения составляет  $\sim 260^\circ\text{C}$  для линейных и планарных полимеров и  $\sim 180^\circ\text{C}$  для димеров фуллерена [22,23,26,27]. Поскольку содержание фотополимеров в кристаллах чистого фуллерена и в молекулярных комплексах фуллерена мало, то метод ДСК в этом случае неприменим, однако температуру полного разрушения можно оценить из уравнения Аррениуса. Температура полного разрушения фотополимеров в кристаллах и пленках фуллерена составляет примерно  $185\text{--}190^\circ\text{C}$  [24,28]. Для сравнения, для фотополимеров фуллерена в комплексе  $\{\text{Pt}(\text{dbdtc})_2\} \cdot \text{C}_{60}$  она составляет  $\sim 130^\circ\text{C}$  [10], а определенная в настоящей работе для комплекса  $\{\text{Pt}(\text{nPr}_2\text{dtc})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$  она составляет примерно  $114^\circ\text{C}$ . Таким образом, фотополимеры в кристаллах донорно-акцепторных комплексах фуллерена менее устойчивы, чем фото- и кристаллические полимеры чистого фуллерена, и разрушаются при более низких температурах. В большинстве исследованных комплексов (за исключением комплексов, в которых молекулярные доноры содержат платину), фотополимеризация в слоях фуллерена наблюдается только при высоком давлении, а снижение давления приводит к их мгновенному разрушению уже при комнатной температуре [3,4,6,8,28]. Низкая устойчивость фотополимеров в молекулярных комплексах фуллерена связана, на наш взгляд, с влиянием слоев молекулярных доноров, способствующих более эффективному разрушению межмолекулярных связей при нагреве.

#### 4. Заключение

В комплексе фуллерена с бис(дипропилдитиокарбаматом) платины  $\{\text{Pt}(\text{nPr}_2\text{dtc})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$  наблюдается фотополимеризация в слоях фуллерена при облучении видимым лазером при нормальном давлении. Исследована кинетика фотополимеризации при температурах от комнатной до  $110^\circ\text{C}$  и показано, что тепловое разрушение фотополимера при высокой температуре приводит к уменьшению его содержания в конечном продукте, полученном в условиях насыщения фотополимеризации при длительном облучении. Зависимость вероятности разрушения фотополимера от температуры описывается уравнением Аррениуса  $K_T = A \cdot \exp(-E_A/K_B T)$ , при этом энергия активации  $E_A = (0.68 \pm 0.03) \text{ eV}$ ,  $A = (3.7 \pm 0.5) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ , а его полное разрушение до 1% в течение 15 min происходит при  $\sim 114^\circ\text{C}$ . Фотополимеры  $\text{C}_{60}$  в донорно-акцепторных комплексах фуллерена менее устойчивы при высокой температуре, чем фото- и кристаллические полимеры фуллерена.

Автор выражает благодарность Д.В. Конареву за предоставленные образцы молекулярных комплексов фуллерена.

## Список литературы

- [1] D.V. Konarev, A.Y. Kovalevsky, S.S. Khasanov, G. Saito, D.V. Lopatin, A.V. Umrikhin, A. Otsuka, R.N. Lyubovskaya. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1881 (2006).
- [2] D.V. Konarev, S.S. Khasanov, A. Otsuka, M. Maesato, S. Gunzi, R.N. Lyubovskaya. *Angewandte Chem.* **49**, 4829 (2010).
- [3] W. Cui, M. Yao, D. Liu, Q. Li, R. Liu, B. Zou, T. Cui, B. Liu. *J. Phys. Chem. B* **116**, 2643 (2012).
- [4] K. Kato, H. Murata, H. Gonnokami, M. Tacibana. *Carbon* **107**, 622 (2016).
- [5] S. Sun, W. Gui, S. Wang, B. Liu. *Sci. Rep.* **7**, 10809 (2017).
- [6] K.P. Meletov, V.K. Dolganov, N.G. Spitsina, E.B. Yagubskii, J. Arvanitidis, K. Papagelis, S. Ves, G. Kourouklis. *Chem. Phys. Lett.* **281**, 360 (1997).
- [7] К.П. Мелетов. *ФТТ* **56**, 1636 (2014).
- [8] К.П. Мелетов, Д.В. Конарев, А.О. Толстикова. *ЖЭТФ* **147**, 1145, (2015).
- [9] A.V. Kuzmin, D.V. Konarev, S.S. Khasanov, K.P. Meletov. *Nanosystems: Phys. Chem. Mathem.* **9**, 33 (2018).
- [10] K.P. Meletov, G. Velkos, J. Arvanitidis, D. Christofilos, G.A. Kourouklis. *Chem. Phys. Lett.* **681**, 124 (2017).
- [11] F.M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, I.J. Amster. *Science* **259**, 955 (1993).
- [12] J. Winter, H. Kuzmany. *Solid State Commun.* **84**, 935 (1992).
- [13] P.W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro. *Nature*, **370**, 636 (1994).
- [14] Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberg, K.B. Lyons, H.L. Carter, A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Krajewski, G.A. Thomas, T. Yagi. *Science* **264**, 1570 (1994).
- [15] M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Bethoux, M. Perroux. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
- [16] K.P. Meletov, G.A. Kourouklis. *JETP* **115**, 707 (2012).
- [17] D.V. Konarev, S.S. Khasanov, D.V. Lopatin, V.V. Rodaev, R.N. Lyubovskaya. *Russ. Chem. Bull.* **56**, 2145 (2007).
- [18] Ping Zhou, Zheng-Hong Dong, A.M. Rao, P.C. Eklund. *Chem. Phys. Lett.* **211**, 337 (1993).
- [19] T. Wägberg, P.-A. Persson, B. Sundqvist, P. Jacobsson. *Appl. Phys. A* **64**, 223 (1997).
- [20] S. Lebedkin, A. Gromov, S. Giesa, R. Gleiter, B. Renker, H. Rietschel, W. Kräthmer. *Chem. Phys. Lett.* **285**, 210 (1998).
- [21] K.P. Meletov, V.K. Dolganov, O.V. Zharikov, I.N. Kremenskaya, Yu.A. Ossipyan. *J. Phys.* **I**, 2, 2097 (1992).
- [22] Y. Iwasa, K. Tanoue, T. Mitani, T. Yagi. *Phys. Rev. B* **58**, 16374 (1998).
- [23] P. Nagel, V. Pasler, S. Lebedkin, A. Soldatov, C. Meingast, B. Sundqvist, P.-A. Persson, T. Tanaka, K. Komatsu, S. Buga, A. Inaba. *Phys. Rev. B* **60**, 16920 (1999).
- [24] Ying Wang, J.M. Holden, Xiang-xin Bi, P.C. Eklund. *Chem. Phys. Lett.* **217**, 413 (1994).
- [25] K.P. Meletov, J. Arvanitidis, D. Christofilos, G.A. Kourouklis, Y. Iwasa, S. Yamanaka. *Carbon* **48**, 2974 (2010).
- [26] M.V. Korobov, A. G. Bogachev, A.A. Popov, V.M. Senyavin, E.B. Stukalin, A.V. Dzyabchenko, V.A. Davydov, L.S. Kasheva-rova, A.V. Rakhmanina, V. Agafonov. *Carbon* **43**, 954 (2005).
- [27] G.-Wu Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro. *Nature* **387**, 583 (1997).
- [28] K.P. Meletov, J. Arvanitidis, D. Christofilos, G. Kourouklis, V.A. Davydov. *Nanosystems: Phys. Chem. Mathem.* **9**, 29 (2018).

*Редактор Т.Н. Василевская*