

05:07

Структура ядро—оболочка в фуллеренсодержащих молекулярных комплексах

© В.А. Резников

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 4 марта 2003 г.)

Рассматривается оболочечная модель формирования молекулярных центров вокруг C_{60} при твердофазном взаимодействии порошков. Из анализа спектров поглощения следует, что реагирующей частицей является димер фуллерена.

Незначительное искажение симметрии C_{60} в составе ряда комплексных соединений, получаемых механическим взаимодействием порошков, предполагает фуллереноподобную организацию функциональных молекулярных групп на ван-дер-ваальсовой поверхности C_{60} . В комплексах состава C_{60} -KHal адсорбционный тип взаимодействия компонент — определяющий фактор получения колебательных спектров C_{60} . Фрактальная коралловая картина кристаллизации из водно-солевого раствора C_{60} -KHal [1] позволяет предположить, что комплексные молекулярные центры (КМЦ) выполняют функции затравочных центров и представляют собой структуры типа ядро—оболочка. Зависимость симметрии C_{60} от типа галогена в составе КМЦ и нивелирование этого фактора при адсорбции КМЦ в объеме аморфизированного KHal [2] или растворение в полярном растворителе [1] означает, что формирование второй и последующих координационных сфер уменьшает градиент потенциала на поверхности углеродной клетки. В частности, термостабильность КМЦ состава C_{60} -KJ и формирование из них октаэдрических кристаллов в порошкообразной прессовке указывает на высокую степень симметрии этих КМЦ и незначительное изменение кристаллической постоянной KJ в составе оболочечного кластера [3]. Напротив, разложение КМЦ состава C_{60} -KCl(NaCl) при 120–160°C предполагает аморфизированное состояние оболочки.

Дополнительная информация о структуре КМЦ C_{60} -KHal может быть получена из анализа спектров поглощения их растворов.

На рис. 1 представлены спектры поглощения солянокислого (HCl) раствора КМЦ состава KJ- C_{60} до (A) и после (B) селективного облучения раствора в области 3.0–3.5 eV. Спектры поглощения HCl растворов КМЦ иного щелочно-галогенидного состава не содержат существенных отличительных признаков. Для сравнения на рис. 1, C приведен спектр поглощения КМЦ состава C_{60} -KCl в неполярном (солянокислом) растворителе. В таблице приведены энергетические значения максимумов полос в спектрах растворов КМЦ различного Hal состава и величины смещений максимумов (cm^{-1}) относительно реперных значений для спектров C_{60} в неполярных растворителях и расчетных значений π -полосы

не сольватированного C_{60} [4,5]. Точность измерения максимумов УФ-полос 1.5–2.0 meV.

Из таблицы видно, что кроме исходного раствора C_{60} -KCl в остальных случаях максимумы полос смещены на характеристические колебательные состояния C_{60} . Пары полос 3.475–3.95 и 5.34–3.913 eV можно рассматривать как результат расщепления π -состояний сольватированного C_{60} (полосы с максимумами 3.712 и 3.626 eV, смещенные относительно расчетного значения 3.81 eV [4] на 776 и 1460 cm^{-1}).

Расщепление поверхностных плазмонов наблюдается для ультрадисперсных металлических частиц эллипсоидальной формы [6]. Аналогичные высокоэнергетические составляющие π -полосы в спектре высокосимметричных порфирина-фуллереновых комплексов C_{60} -H₂TPP- C_{60} [7] (TPP — тетрафинилпорфирин) связывались с кулоновским взаимодействием поляризованных π -состояний C_{60} с центральными H⁺ порфиринового макроцикла. Зависимость смещения π -полос от Hal состава КМЦ (≈ 0.2 и 0.24 meV) позволяет предположить, что функции h^+ -центра в них выполняют Bg^0 и J^0 , расположенные между парой C_{60} . В такой модели отсутствие высокоэнергетической составляющей π -полосы в спектре HCl

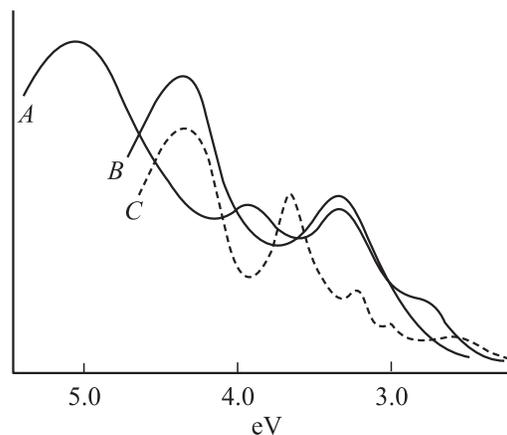


Рис. 1. Спектры поглощения комплексных молекулярных центров состава C_{60} -KJ в HCl растворе до (A) и после (B) селективного фотооблучения, C_{60} -KCl в неполярном растворителе (C).

Состав	Максимумы полос, eV				Смещения максимумов, cm^{-1}			
KJ–C ₆₀	5.025	3.913	3.34	2.8	1460,	776,	496,	172
	<i>hν</i>	4.592	—	3.4	—	1570,	272	
KBr–C ₆₀	5.063	3.95	3.475	2.83	1460,	496		
	<i>hν</i>	4.625	—	3.415	—	1570,	172	
KCl–C ₆₀	4.976	—	3.375	2.75	1570,	776,	1230	
	<i>hν</i>	5.04	—	3.435	—	1570,	172	
KCl–C ₆₀ непол. раств.	4.53	3.71	3.24	3.024	1570,	776,	172	
	C ₆₀	4.82	3.71	3.435	3.045			

раствора КМЦ с Cl составом оболочки может быть следствием относительно большой энергии сродства к электрону $E_a\text{Cl}^0 = 3.61 \text{ eV}$ или (и) иной структуры оболочки.

Низкоэнергетические полосы (НП) смещены относительно характеристической полосы 3.045 eV , которая связывается с электронным переходом в резонансно-возбужденном центре в составе димера C₆₀ [4,5]. Фотоиндуцированное тушение высокоэнергетических составляющих π -полос и НП соответствует разрушению димерного КМЦ, а батохромное (длинноволновое) смещение π - σ -полос на колебательные состояния C₆₀ в спектрах КМЦ состава C₆₀–KJ и C₆₀–KBr соответствует возбуждению двойных связей одномолекулярного C₆₀ в присутствии лиганда. Гипсохромное (коротковолновое) смещение полос на 496 cm^{-1} в спектре облученного раствора КМЦ состава C₆₀–KCl, в частности, совпадение максимума π -полосы с расчетным значением для не сольватированного C₆₀ указывает на повышение симметрии оболочки в сторону фуллереноподобного распределения электронной плотности при одновременном увеличении энергии связи (E_b) компонент КМЦ.

Смещение низкоэнергетических составляющих π -полосы на характеристические колебательные состояния C₆₀ относительно реперных значений сольватированной молекулы и расчетного значения той же молекулы в не сольватированном состоянии предполагает смешанный тип оболочки. Аналогично взаимосвязь высокоэнергетических составляющих π -полосы с сольватированным состоянием C₆₀ и большая полуширина НП в сравнении с электронно-колебательными полосами 3.024 или 3.01 eV в спектрах растворов тех же КМЦ в неполярном растворителе (рис. 1, C) указывают на включение компонент полярного растворителя в состав оболочки и их вытеснение при фотоиндуцированном повышении симметрии C₆₀. Батохромное смещение полосы 3.045 eV на колебательные состояния C₆₀ наблюдается для растворителей с полярными или легкополяризуемыми группами (метилпирролидон, сероуглерод). Согласно рис. 1, C, аналогичное смещение полосы 3.045 eV

возможно и для оболочек смешанного типа. Уширение НП в пределах 0.1 – 0.11 eV отвечает включению H⁺ в составе щелочно-галогидной оболочки и кулоновскому взаимодействию совокупности H⁺ с поляризованными π - и π - σ -состояниями C₆₀.

Максимумы π - σ -полос и соответствующих НП (см. таблицу) смещены на 2.225 eV . Те же НП эквидистантны относительно полос несольватированного C₆₀: 3.34 ($\omega = 776 \text{ cm}^{-1}$), 3.314 ($\omega = 172 \text{ cm}^{-1}$), 3.24 eV ($\omega = 1570 \text{ cm}^{-1}$) и виртуальной полосы 2.26 eV ($2.225 + 0.034 \text{ eV}$). В спектре поглощения раствора КМЦ C₆₀–H₂TPP–C₆₀ полоса 2.26 eV отвечает внутривалентному переходу между низкоэнергетическим уровнем центральных делокализованных H⁺ и коллективизированными π -состояниями [7], что соответствует $E_a\text{H}^+$. Тем самым смещение максимумов высокоэнергетических полос на 1.113 eV (см. таблицу) характеризует взаимосвязанные переходы в поле H⁺, делокализованных между поляризованными π - и π - σ -состояниями C₆₀. Суперпозиция возбужденных состояний КМЦ на энергетическом уровне $E_b2\text{C}_{60} = 3.045 \text{ eV}$ и $E_a\text{H}^+ = 2.26 \text{ eV}$ с точностью до $\approx 2.0 \text{ meV}$ соответствует $E_a\text{C}_{60} = 2.65 \text{ eV}$. Следовательно, в кислой среде возможно равновесное состояние H⁺ между двумя C₆₀ в составе КМЦ. В присутствии H⁺ величины $E_a\text{J}_2(\text{Br}_2) = 2.55 \text{ eV}$ [8] должны возрасти до $E_a\text{C}_{60}$ или $E_a\text{C}_{70} = 2.69 \text{ eV}$, при которых в парном КМЦ потенциальный минимум достигается при неискаженной симметрии углеродной клетки.

Энергия взаимодействия компонент КМЦ C₆₀–H₂TPP–C₆₀ оценивалась в 153 meV и совпадала с гипсохромным смещением π -полосы [7]. Правомерно допустить, что смещение высокоэнергетической составляющей π -полосы в спектрах HCl растворов КМЦ C₆₀–KNaI на 0.2 – 0.24 eV также отвечает энергии взаимодействия компонент КМЦ. Для КМЦ иодидного состава отношение предполагаемой величины $E_b = 203 \text{ meV}$ к таковой в порфириин-фуллереновом КМЦ совпадает с отношением $E_a\text{J}^0/E_a\text{H}^+ = 1.326$. Уменьшение отношения тех же энергетических величин для КМЦ с бромидной оболочкой в 1.04 раз, наиболее вероятно, связано с уменьшением постоянной решетки KBr в составе кластера. В КМЦ с хлоридной оболочкой смещение π - σ -полосы, а также виртуальной высокоэнергетической составляющей π -полосы при условии смещения ее максимума на 1.13 eV относительно НП (2.75 eV) совпадает с величиной энергии связи в порфириин-фуллереновом комплексе. Это означает, что оболочка совместно с растворителем формирует единую систему носителей заряда и фактически является сольватной оболочкой.

В соответствии с постоянными решеток KNaI на вандер-ваальсовой поверхности C₆₀ может разместиться 12 молекул KJ или KBr в виде икосаэдрических кластеров и 16 молекул KCl. В такой модели КМЦ именно уменьшение отношения ионных радиусов от KJ к KBr, а также

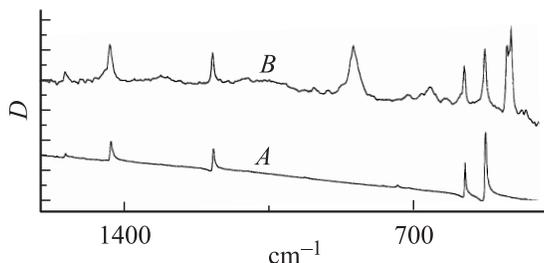


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения C_{60} : *A* — в матрице KBr; *B* — в серной матрице.

кристаллических постоянных является причиной всестороннего сжатия C_{60} в КМЦ с бромидным составом оболочки [2]. В КМЦ с хлоридным составом оболочки симметрия углеродной клетки сохраняется при расположении 32 атомов Cl над плоскостями циклических C—C-связей. Следовательно, в твердой фазе оболочка двухслойная, тогда как в HCl растворе может быть однослойной из Cl_2 статистически диссоциированных в поле H^+ .

Для подтверждения димерной модели КМЦ рассмотрен также результат твердофазного взаимодействия фуллерита C_{60} с черенковой серой. В сравнении с ИК спектром C_{60} в матрице KNaI ИК спектр C_{60} в серной матрице (рис. 2, *B*) отличается уширением полос и уменьшением относительной интенсивности полос 525 и 575 cm^{-1} . Сера представлена интенсивными полосами S_2 с максимумами 462 и 471 cm^{-1} и S_2^+ — 836 cm^{-1} [8].

Наличие в спектре полос S_2 указывает на взаимодействие S_8 с C_{60} , в результате которого его симметрия не меняется, что возможно при образовании связанной сетки $S^- - S^+$. На сфере радиусом 5.01 Å может разместиться 5 искаженных колец S_8 . Для организации фуллереноподобной оболочки необходимо 44 атома, а для организации икосаэдрического кластера — 42 атома при расстоянии $S-S$ 2.05 Å. Межмолекулярное расстояние в фуллерите C_{60} коррелирует с длиной S_2 и на поверхности димера C_{60} возможно размещение 10 молекул S_8 . В КМЦ состава $40S_2-2C_{60}$ отношение C/S удовлетворяет стехиометрическому составу квазикапли C_3S_2 , где уменьшение плотности $P = 1.27\text{ g/cm}^3$ в 1.5 раз по отношению к плотности серы достигается за счет межмолекулярного промежутка и свободного объема внутри C_{60} . В КМЦ состава C_3S_2 потенциальный минимум достигается на электронно-колебательном уровне несольватированного C_{60}

$$\bar{E}(E_b S^0, E_a^0 \text{ и } E_a C_{60}) = 3.401\text{ eV},$$

$$\bar{E}(E_b S_2^-, E_a S^0) = 3.013\text{ eV} \quad (\omega = 272\text{ cm}^{-1}),$$

где $E_b S^0 = 6.23\text{ eV}$ [9], $E_a S^0 = 2.077\text{ eV}$ и $E_b S_2^- = 3.95\text{ eV}$ [8].

Кулоновское взаимодействие совокупности — C^+ — углеродной клетки с димерами S_2^- согласуется с разрешением полосы CS_2 (657 cm^{-1}).

Для димера C_{60} как элементарной реагирующей частицы снимаются химические ограничения неполярной молекулы C_{60} . Димер C_{60} устойчив за счет обменного $\pi-\pi$ -взаимодействия и может рассматриваться как основная структурная единица фуллерита [4]. Формирование КМЦ типа ядро-оболочка осуществляется в рамках энергетической организации молекулярных кластеров однородного или смешанного состава на поверхности сорбента с гибкой геометрией, что в полной мере относится и к твердофазному взаимодействию фуллерен-полимер [5].

Автор признателен за методическую помощь Е.Н. Власовой.

Список литературы

- [1] Резников В.А., Суханов А.А. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 8. С. 45–49.
- [2] Суханов А.А., Резников В.А. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 9. С. 56–62.
- [3] Яловега Г.Э., Солдатов А.В., Новак К. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 10. С. 1889–1892.
- [4] Резников В.А., Полеховский Ю.С. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 15. С. 94–101.
- [5] Резников В.А., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С. // Выс. мол. соед. 2000. Т. 42. № 2. С. 229–235.
- [6] Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
- [7] Меленевская Е.Ю., Резников В.А., Литвинова Л.С. // Выс. мол. соед. 1999. Т. 41. № 5. С. 864–869.
- [8] Смирнов Б.М., Яценко А.С. // УФН. 1996. Т. 166. № 3. С. 230–252.
- [9] Щукарев С.А. Неорганическая химия. Т. 2. М.: Высшая школа. 1974. 382 с.