

PACS numbers: 61.48.-c, 68.37.Hk, 78.30.Na, 78.66.Tr, 78.67.Bf, 81.05.ub, 82.35.Np

## Комплексоутворення та полімеризація фуллеритів $C_{60}$ при легуванні металами

О. Л. Павленко, О. П. Дмитренко, М. П. Куліш, Ю. Є. Грабовський,  
В. А. Брусенцов, М. Є. Корнієнко, А. І. Момот, А. С. Ніколенко\*,  
В. М. Ткач\*\*, О. М. Рудь\*\*\*, Е. М. Шпілевський\*\*\*\*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64,  
01601 Київ, Україна*

*\*Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,  
просп. Науки, 41,  
03028 Київ, Україна*

*\*\*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,  
вул. Автозаводська, 2,  
04074 Київ, Україна*

*\*\*\*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

*\*\*\*\*Інститут тепло- та масообміну ім. А. В. Ликова НАН Білорусі,  
просп. П. Бровки, 15,  
220072 Мінськ, Білорусь*

За допомогою програмного пакета Gaussian-03 методом Гартрі–Фока здійснено геометричну оптимізацію комплексів фуллеренів  $C_{60}$  з металами Ti, Fe, Sn, Cu і атомами вуглецю, а також полімерних комплексів  $C_{60}$ –Ti– $C_{60}$ ,  $C_{60}$ –Sn– $C_{60}$ ,  $C_{60}$ –C– $C_{60}$ , виконано аналізу розподілу на них зарядів і розраховано коливні спектри. Виникнення стабільних комплексів молекул фуллеренів  $C_{60}$  з атомами нелужних металів і вуглецем вносить суттєві зміни в поведінку коливних спектрів у порівнянні з аналогічними спектрами чистих фуллеритів, що вказує на перебудову їх структури. Експериментально досліджено вплив легування атомами металів Ti, Fe, In, Bi, Sn, Cu на структурні, коливні, електронні властивості плівок  $C_{60}$ . Зміни Рентгенової дифракції, спектрів інфрачервоного (ІЧ) вбирання, комбінаційного розсіяння світла (КРС) та фотолюмінесценції вказують на виникнення Кулонової взаємодії між молекулами за рахунок утворення полімерних ланцюгів з металами.

Geometry optimization of the complexes of  $C_{60}$  fullerenes with metals (Ti, Fe, Sn, Cu) and carbon atoms as well as the  $C_{60}$ –Ti– $C_{60}$ ,  $C_{60}$ –Sn– $C_{60}$ ,  $C_{60}$ –C– $C_{60}$

polymer complexes is performed by the Hartree–Fock method using the Gaussian-03 program package. Analysis of charge distribution and vibrational spectra is carried out. Formation of stable complexes of C<sub>60</sub> fullerenes with non-alkaline metal atoms leads to changes in vibrational spectra. Influence of metal atoms (Ti, Fe, In, Bi, Sn, Cu) on the structural, vibrational, electronic properties of C<sub>60</sub> films is studied experimentally. Changes in x-ray diffraction, vibrational and infrared absorption spectra point on appearance of the Coulomb interaction between molecules due to formation of polymer chains with metals.

При помощи программного пакета Gaussian-03 методом Хартри–Фока осуществлена геометрическая оптимизация комплексов фуллеренов C<sub>60</sub> с металлами Ti, Fe, Sn, Cu и атомами углерода, а также полимерных комплексов C<sub>60</sub>–Ti–C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>–Sn–C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>–C–C<sub>60</sub>, выполнен анализ распределения на них зарядов и рассчитаны колебательные спектры. Возникновение стабильных комплексов молекул фуллеренов C<sub>60</sub> с атомами нещелочных металлов и углеродом вносит существенные изменения в поведение колебательных спектров по сравнению с аналогичными спектрами чистых фуллеренов, что указывает на перестройку их структуры. Экспериментально исследовано влияние легирования атомами металлов Ti, Fe, In, Bi, Sn, Cu на структурные, колебательные, электронные свойства плёнок C<sub>60</sub>. Изменения рентгеновской дифракции, спектров инфракрасного поглощения, комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции указывают на возникновение кулоновского взаимодействия между молекулами за счёт образования полимерных цепей с металлами.

**Ключові слова:** комплекси молекул з металами, полімеризація, коливні моди, комбінаційне розсіяння світла, інфрачервоне вбирання, фотолюмінесценція.

*(Отримано 1 червня 2011 р.)*

## 1. ВСТУП

Полімеризовані фуллерити викликають підвищений інтерес внаслідок значного покращення в цьому стані багатьох фізико-хімічних властивостей. Серед них важливими є виникнення електропровідності, поява надпровідності, нелінійних властивостей, суттєве зростання зміцнення, трибологічних характеристик [1–4]. Відомо кілька шляхів одержання полімеризованих структур, а саме стиснення при високих температурах, опромінення УФ-світлом, електронами, йонами, легування лужними металами, при яких утворення полімерів реалізується внаслідок реакції [2 + 2]-циклоприєднання [5–9]. Більш складна міжмолекулярна взаємодія реалізується при збудженні C<sub>60</sub> в результаті опромінення низькоенергетичними електронами, коли формуються полімери типу «земляного горіха» [10].

Ефективною методою полімеризації фуллеритів може бути їх легування нелужними металами, наприклад, перехідними *d*-елемен-

тами Fe, Ti, Cu, *p*-елементами In, Sn, Bi, а також атомами вуглецю C. Проте дослідження впливу нелужних металів і атомів вуглецю на полімеризацію фуллеритів C<sub>60</sub> недостатньо вивчено, оскільки залишаються невідомими механізми їх взаємодії з молекулами C<sub>60</sub>. Крім того, невизначеною також є можливість утворення стабільних комплексів металів з молекулами C<sub>60</sub>, що можуть бути основою для формування полімерних ланцюгів.

Метою даної роботи є експериментальне дослідження структурних, коливних та електронних властивостей плівок C<sub>60</sub>, легованих залізом, титаном, міддю, циною, індієм та бисмутом, розрахунок геометрії і коливних властивостей стабільних комплексів C<sub>60</sub> з Ti, Fe, Sn, Cu, C, а також моделювання механізмів взаємодії C<sub>60</sub> з цими елементами.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Утворення плівок фуллеритів C<sub>60</sub>, легованих атомами Fe, Ti та Cu відбувалося шляхом їх одночасного вакуумного випаровування та осадження на підложжя кремнію Si(100) і скла. Вміст Ti та Fe в плівці становив 1% ваг. при товщині 2.5 мкм. Для плівки C<sub>60</sub>-Fe на склі вміст Fe дорівнював 20% ваг. при її товщині 2,5 мкм. У випадку плівки C<sub>60</sub>-Cu вміст Cu відповідав 20% ваг. при товщині плівки 1 мкм.

Для виготовлення плівки з циною C<sub>60</sub>-Sn використовувалося пошарове напорошення. Спочатку на підложжя Si(100) наносився шар цини товщиною 600 нм, на який осаджувався шар фуллериту товщиною 1200 нм. Цей двошаровий стан плівки після осадження розглядався вихідним. Для покращення дифузії атомів Sn плівка C<sub>60</sub>-Sn відпалювалася при температурі  $T = 473$  К на протязі  $t = 10$  годин. Не виключається, що вже в процесі осадження шару C<sub>60</sub> можливою є дифузія атомів металу в плівку фуллериту.

У випадку утворення плівок з рідкісноземельними елементами In, Bi спочатку на кремнійову підкладку наносився шар фуллериту товщиною 1200 нм, на який було напорошено тонкий шар індію або бисмуту товщинами 10 нм. Крім досліджень цих плівок у вихідному стані напорошення, вони також вивчалися після відпалу при  $T = 373$  К протягом 10 годин, який використовувався для підсилення дифузії атомів індію та бисмуту в плівку C<sub>60</sub>.

Морфологія, фазовий склад та хемічний склад вивчалися з використанням сканівного електронного мікроскопа (SEM) Zeiss Evo 60. Кристалічна структура осаджених плівок досліджувалася методом дифракції Рентгенових променів за допомогою Рентгенового дифрактометра ДРОН-ЗМ із застосуванням довжин хвилі кобальтової ( $\lambda = 1,7902$  Å) та мідної ( $\lambda = 1,54$  Å) анод. Коливні спектри і фотолюмінесценція плівок визначалися на мікрорамановому спектрометрі Jobin Yvon T 64000 при використанні довжини хвилі збудження

аргонового лазера  $\lambda = 514,5$  нм. Одержані спектри аналізувалися за допомогою чисельного розкладу експериментальних контурів на Фойхтові елементарні складові. Кількість компонент відповідала числу мінімумів другої похідної спектральних контурів.

Моделювання взаємодії молекул фуллеренів з атомами металів і вуглецю, а також розрахунки геометрії розподілу зарядів, дипольних моментів, коливних спектрів, активних при ІЧ-вбиранні і комбінаційного розсіяння світла (КРС) для комплексів молекул з атомами металів і вуглецю  $C_{60}$ -Ti,  $C_{60}$ -Fe,  $C_{60}$ -C- $C_{60}$ ,  $C_{60}$ -Cu,  $C_{60}$ -Sn,  $C_{60}$ -In,  $C_{60}$ -Bi,  $C_{60}$ -C, а також полімерних комплексів  $C_{60}$ -Ti- $C_{60}$ ,  $C_{60}$ -Sn- $C_{60}$  виконувалися із застосуванням програмного пакета Gaussian-03 методом Гартрі-Фока (RHF) з використанням валентно-розщепленого базису 3-21G, що являє собою лінійні комбінації атомових функцій Гавсового типу. На першому етапі було здійснено геометричну оптимізацію, тобто операцію знаходження мінімумів на поверхні потенціальної енергії. Таким чином було встановлено рівноважні структури комплексів фуллеренів з металами і атомом вуглецю, визначено їх енергетичні характеристики, розподіл зарядів та дипольні моменти. У подальшому було виконано розрахунки частот коливань комплексів молекул  $C_{60}$  з атомами металів і вуглецю та виконано їх систематизацію. Підтвердженням правильності розрахунку програмою стаціонарних точок у процедурі геометричної оптимізації є відсутність уявних частот коливань. Для всіх розрахованих комплексів уявні частоти були відсутні.

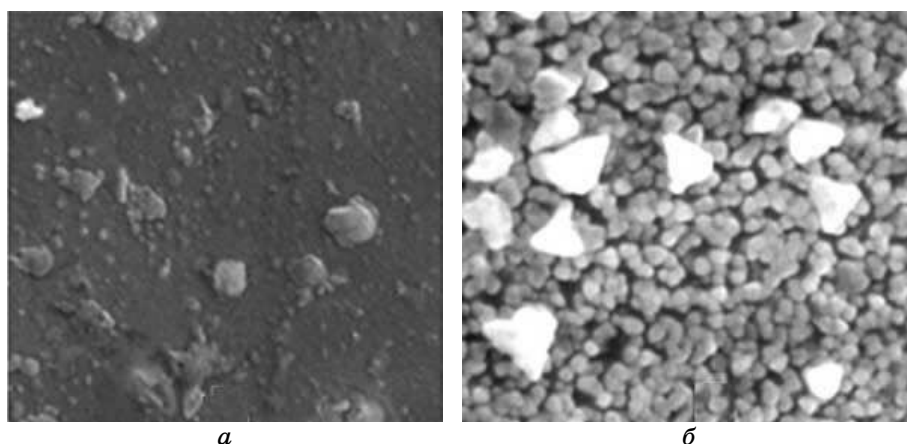
Енергія зв'язку комплексів визначалася за формулою  $E_{зв} = E_{\Sigma} - E$ , де  $E_{\Sigma}$  — сума енергій фрагментів оптимізованої структури комплексу,  $E$  — повна енергія (кДж/моль).

Метода Гартрі-Фока (RHF) та базис вибиралися, виходячи з найкращого узгодження теоретичних та експериментальних значень частот коливних мод молекул фуллеренів  $C_{60}$ . В спектрах ІЧ-вбирання та КРС розраховані частоти для коливань молекул  $C_{60}$  методом RHF мають систематичні похибки внаслідок нехтування електронними кореляціями, що виявляється в зсуві теоретично визначених частот коливних мод на 10–12% відносно їх експериментальних значень.

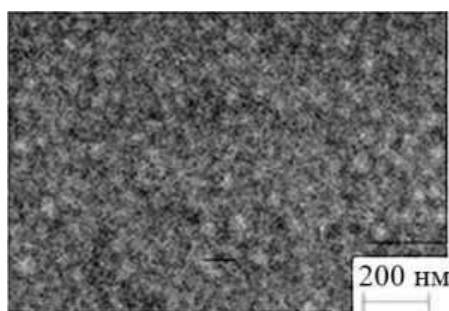
### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

При одночасному напорошенні фуллеренів  $C_{60}$  з залізом, міддю, титаном формуються гранульовані плівки з розмірами кристалітів фуллеритів 50–150 нм та включеннями металів від 100 до 1500 нм. Це видно з рис. 1, на якому наведено зображення СЕМ для плівок  $C_{60}$ -Fe і  $C_{60}$ -Cu.

Хемічна аналіза для різних областей зразків показала, що атоми Fe, Ti, Cu при одночасному їх напорошенні з молекулами  $C_{60}$  не ли-



**Рис. 1.** Зображення СЕМ для плівок  $C_{60}$  з Fe (товщина плівки  $d = 2500$  нм, скляне підложжя) (а), Cu ( $d = 1500$  нм, підложжя — Si(100)) (б). Прикладена напруга — 20 кВ, збільшення в 15000 разів, область поверхні —  $10 \times 10$  мкм.



**Рис. 2.** Зображення СЕМ відпаленої двошарової плівки  $C_{60}$ -In. Температура відпалу  $T = 373$  К, час відпалу  $t = 10$  год., підложжя — Si(100).

ше формують кристаліти металів різних розмірів, а вже в процесі осадження, в результаті інтенсивної дифузії однорідно розміщуються в кристалічній та аморфній фазах фуллериту  $C_{60}$ .

Такий розподіл атомів Fe, Ti, Cu в плівці фуллеритів  $C_{60}$  може супроводжуватися утворенням їх комплексів з молекулями  $C_{60}$  і таким чином впливати на взаємодію між цими молекулями. Характер такої взаємодії між атомами металів і фуллеренами, а також між самими молекулями  $C_{60}$  буде різним залежно від розташування молекул  $C_{60}$  відносно кристалітів металів або ізольованих атомів.

Для плівок  $C_{60}$  з In, Bi на відміну від двошарової плівки  $C_{60}$ -Sn і спільно осаджених плівок  $C_{60}$  з Fe, Ti, Cu великі кристаліти металів не спостерігаються (рис. 2).

Хемічна аналіза вказує на розподіл індію та бісмуту, вміст яких

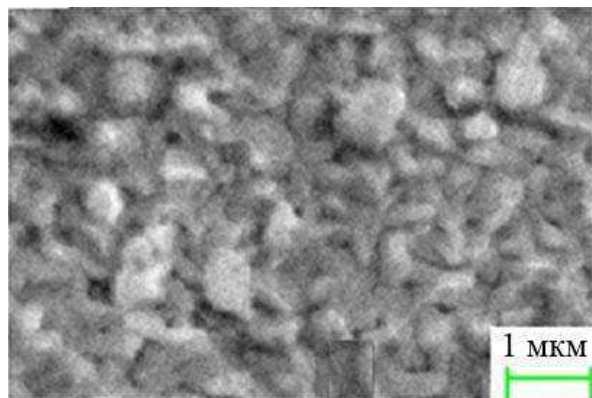
по зразку змінюється від 0,5 до 1,5% ваг. Таким чином, вже в процесі осадження атомів спостерігається їх активна дифузія в плівку фуллериту, що призводить до майже гомогенного розподілу легувальних елементів у міжвузловинному просторі молекул  $C_{60}$  без утворення металічних гранул. При такому однорідному розподілі атомів рідкісноземельних елементів можна очікувати значну роль цих металів у формуванні полімерних ланцюгів за умови утворення комплексів цих металів з молекулами  $C_{60}$ .

Нанесення шару фуллериту  $C_{60}$  на плівку цини та наступний відпал зразка, як і у випадку одночасного напорошення  $C_{60}$  і атомів Fe, Ti, Cu, також призводить до появи гранульованих плівок з утворенням кристалітів різних розмірів (рис. 3).

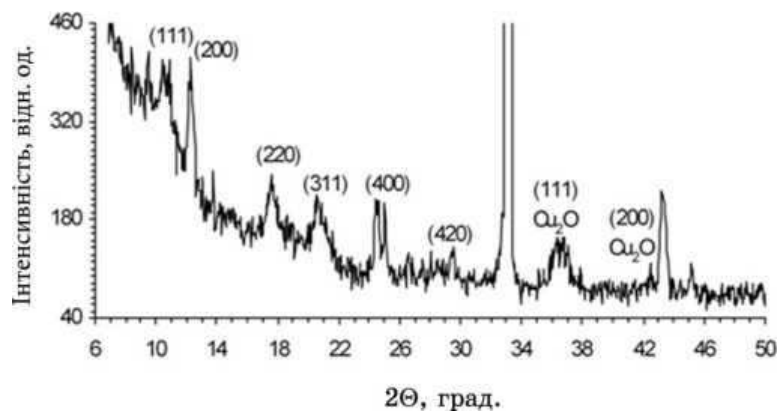
Як показує фазова аналіза вмісту Sn, з відпалом спостерігається зростання проникнення атомів цини в шар фуллеритів і вирівнювання їх концентрації. Власне двошарова плівка перетворюється на одношарову.

Очевидно, що значні розміри кристалітів Sn у плівці  $C_{60}$  свідчать про значну дифузію атомів цини. Ця дифузія призводить не лише до появи кристалітів Sn, а також до майже однорідного розподілу атомів у плівці фуллериту, як у випадку термічного легування атомами In і Bi. Кристали цини на поверхні фуллеритів для системи  $C_{60}$ -Sn з'являються вже в процесі осадження. Це пояснюється дислокаційним механізмом, джерелом енергії якого є внутрішні механічні напруги. Проникнення атомів цини в міжвузловинний простір фуллеритів, як і у випадку використання інших легувальних атомів, також може призводити до змін у взаємодії між молекулами  $C_{60}$ , за рахунок виникнення їх полімерних ланцюгів.

Результати дифракції Рентгенових променів показують, що залежно від типу лігандів і умов осадження з'являються різні структури



**Рис. 3.** Зображення СЕМ відпаленої двошарової плівки  $C_{60}$ -Sn. Температура відпалу  $T = 473$  К, час відпалу  $t = 10$  год., підложжя — Si(100).



**Рис. 4.** Рентгенодифракційне зображення: (а) плівки фуллериту C<sub>60</sub>, допованої атомами міді (20 ваг.%) (товщина плівки  $d = 100$  нм, довжина хвилі  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154$  нм), та (б) відпаленої двошарової плівки C<sub>60</sub>-Sn (температура відпалу  $T = 473$  К, час відпалу  $t = 10$  год., довжина хвилі  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154$  нм). Підложжя — Si(100).

плівок. Так, у випадку плівки з міддю C<sub>60</sub>-Cu молекули фуллеренів формують кристалічну ГЦК-ґратницю, а для плівок C<sub>60</sub>-Fe (C<sub>60</sub>-Ti) фуллерени перебувають в аморфному стані (рис. 4). Подібним до плівки C<sub>60</sub>-Cu є дифракційне зображення для системи C<sub>60</sub>-Sn.

У випадку цих плівок характерною є поява значної інтенсивності піка (200), який відсутній в дифракційній картині C<sub>60</sub> внаслідок швидкого обертання фуллеренів при кімнатних температурах. Зникнення такого обертання вказує на виникнення значної міжмолекулярної взаємодії, яка суттєво перевищує Ван дер Ваальсову. Така взаємодія безумовно пов'язана з впливом легувальних атомів металів, які забезпечують утворення комплексів з молекулами C<sub>60</sub>, а можливо і полімерних ланцюгів. Крім того, кристаліти металів призводять до появи дифракційних піків, які відповідають структурам даних металів або їх оксидів. У випадку плівки C<sub>60</sub>-Sn, крім розглянутих дифракційних максимумів, мають місце додаткові інтерференційні лінії, які, можливо, належать сполукам C<sub>60</sub>-Sn<sub>x</sub>.

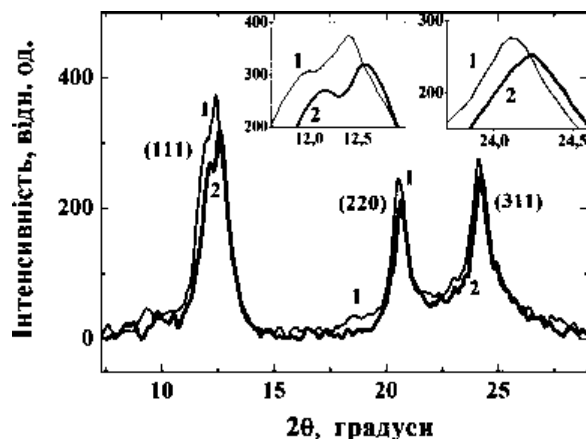
Легування фуллеритів атомами міді та цини призводить до змін в їх кристалічній структурі. Як відмічалось, крім формування металічних фаз у процесі осадження має місце дифузія атомів металів, в першу чергу, в октаедричні та тетраедричні пори ґратниці фуллериту. Внаслідок міграції атомів металів параметер ГЦК-структури фуллериту зростає. При легуванні атомами міді він становить 1,45 нм, а у випадку легування атомами цини параметер ґратниці збільшується до 1,47 нм, що значно вище за параметер ґратниці ГЦК-фази C<sub>60</sub>, який дорівнює 1,417 нм. Про спотворення ґратниці C<sub>60</sub> свідчить поява асиметрії для всіх дифракційних максимумів кубічної фази Іх

виникнення супроводжується ускладненням дифракційної картини внаслідок накладання інтерференційних піків, властивих різним фазам. До таких фаз може належати ГЦК-фаза фуллеритів, а також орторомбічна (О), тетрагональна (Т), стиснена ГЦК-структури [8, 9]. Розгляд окремих компонент дифракційних піків показує, що легування атомами Sn та Cu сприяє утворенню полімеризованої орторомбічної фази з параметрами ґратниці  $a = 0,123$  нм,  $b = 0,154$  нм,  $c = 0,164$  нм. Очевидно, що в створенні такої фази основну роль відіграють втілені атоми цини й міді. При наявності великої кількості ґранул кристалів Sn та Cu додаткову роль в об'єднанні молекул  $C_{60}$  також відіграє хемічна взаємодія фуллеренів з атомами металів на поверхні металічних наноструктур.

Для плівок  $C_{60}$ -Ti,  $C_{60}$ -Fe, що перебувають в аморфній фазі, атоми металів також дифундують у кристалічний простір між молекулами  $C_{60}$ , внаслідок чого можуть виникати комплекси цих металів з молекулами  $C_{60}$  і полімерні ланцюги.

Аналіза піків дифракції вихідного стану плівкового зразка  $C_{60}$ -In (рис. 5) при порівнянні з плівками, легуваними іншими металами, показує на формування фуллериту, для якого максимум (200) відсутній. Це свідчить про слабку міжмолекулярну взаємодію, а відтак про неможливість полімеризації структури  $C_{60}$ -In. Разом з тим, розклад піків на компоненти вказує на те, ще у випадку легування In кристалічну структуру можна описати лише ГЦК-ґратницею, в той час як для існування полімеризованого стану фуллериту необхідно припустити наявність інших фаз, в тому числі з ГЦУ- і тетрагональною ґратницями.

Параметри ґратниці для ГЦК-структури у вихідному стані після



**Рис. 5.** Рентґенова дифрактограма двошарової плівки  $C_{60}$ -In у вихідному стані (1) та після відпалу (2) (температура відпалу  $T = 373$  К, час відпалу  $t = 10$  год., підложжя — Si(100),  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,7902$  Å).



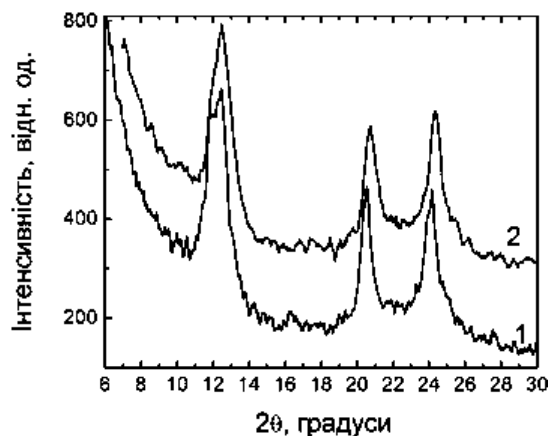
напорошення становлять 1,143 нм, для ГЦУ-фази вони дорівнюють  $a = 0,97$  нм та  $c = 1,653$  нм, для тетрагональної структури  $a = 1,418$  нм і  $c = 1,507$  нм. При відпалі зразка, коли атоми індію дифундують у ґратницю, параметри ґратниці значно зменшуються. Так, для ГЦК-фази він дорівнює  $a = 1,412$  нм, для ГЦУ  $a = 0,981$  нм та  $c = 1,630$  нм, для тетрагональної фази  $a = 1,401$  нм та  $c = 1,290$  нм. Цікавим фактом є те, що атоми індію індукують зменшення параметрів ґратниці, а не збільшення, як у випадку легування атомами цини та міді. Можливо, що це є наслідком відсутності комплексів  $C_{60}$  з In, тобто утворення хемічної взаємодії між атомами In і молекулами, які призводять до зростання віддалей між фуллеренами, зв'язаних атомами металу.

При нанесенні плівки бисмуту на фуллерити  $C_{60}$  подібних змін у кристалічній структурі ГЦК-ґратниці не спостерігається (рис. 6). Параметер ГЦК-ґратниці як до, так і після відпалу, не змінюється і становить для вихідного так і відпаленого стану  $a = 1,42$  нм.

Така поведінка, можливо, зумовлена особливостями електронної будови атомів індію і бисмуту, яка в тому числі сприяє формуванню кластерів на поверхні плівки  $C_{60}$  [11].

Дані припущення про комплексоутворення та полімеризацію фуллеритів з окремими металами підтверджуються першопринципними розрахунками.

Суттєвою особливістю фуллеренів, яка визначається їх електронними властивостями і сприяє формуванню зв'язків між молекулами, є чергування одинарних і подвійних зв'язків між атомами вуглецю; відомо, що в молекулі  $C_{60}$  кожен атом С зв'язаний з трьома найближчими сусідами двома одинарними і одним подвійним



**Рис. 6.** Рентгенова дифракція двошарової плівки  $C_{60}$ -Bi (у вихідному (1) та відпаленому (2) станах; температура відпалу  $T = 375$  К, час відпалу  $t = 10$  год., підложжя — Si(100),  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,7902$  Å).

зв'язком. Зв'язки, якими об'єднуються 2 сусідні шестикутники ([6-6]-зв'язки), подвійні і коротші (довжина зв'язку  $0,1391 \pm 0,0009$  нм) за одинарні зв'язки на межі п'ятикутника і шестикутника ([5-6]-зв'язки, довжина зв'язку  $0,1455 \pm 0,0005$  нм), що обумовлено особливостями заселеності молекулярних орбіталей. В утворенні зв'язку між атомами вуглецю приймають участь електрони, які знаходяться в  $2s$ - та  $2p$ -станах. З 240 електронів молекулі  $C_{60}$  180 електронів за рахунок гібридизації атомових  $sp^2$ -орбіталей утворюють  $\sigma$ -зв'язки, яких на кожний атом вуглецю припадає три. Інші 60  $p$ -електронів утворюють  $\pi$ -зв'язки. При цьому  $\sigma$ -зв'язки локалізовані на поверхні фуллерену, а  $\pi$ -зв'язки перпендикулярні до неї. [1]. Чотиривалентний титан Ti(IV), дво- або тривалентне залізо Fe(II, III), чотиривалентна цина Sn(IV), дво- або чотиривалентний вуглець C(II, IV), одно- або двовалентна мідь Cu(I, II) (в дужках вказано валентності) потенційно можуть під'єднуватися на межі двох шестикутників (подвійний (6, 6)-зв'язок) та на межі шестикутника та п'ятикутника (одинарний (5, 6)-зв'язок) [12].

Як показують розрахунки, атоми металів Ti, Fe, Sn можуть приєднуватися до молекул як на межі двох шестикутників (6, 6), тобто до подвійних зв'язків, так і на межі п'ятикутник-шестикутник (5, 6), тобто до одинарних зв'язків. Виключенням є атом міді Cu, для якого вдалося одержати лише геометричну конфігурацію (5, 6), що, можливо, обумовлено слабкими відновними властивостями даного елемента та тим, що його максимальна валентність дорівнює 2, на відміну від атомів Ti, Fe, Sn. Одержані комплекси  $C_{60}$ -Ti(6-6) та  $C_{60}$ -Ti(5-6) для прикладу показано на рис. 7. Виявляється, що крім вказаних комплексів, для Ti можливим є також утворення полімерного комплексу  $C_{60}$ -Ti- $C_{60}$ . Такі полімерні комплекси були також одержані для Sn. Водночас, для атомів Cu та Fe вони не спостерігалися. Очевидно, це обумовлено їх низькою валентністю, і тому умови формування полімерних комплексів погіршуються, що, втім, не виключає їх появу.

Для атомів In та Bi розрахунки не вказують на утворення комплексів з молекулами  $C_{60}$ . Першопринципні розрахунки показують, що для атомів вуглецю відбувається не лише утворення комплексів  $C_{60}$ -C(6,6),  $C_{60}$ -C(5, 6), а також з'являються полімерні комплекси  $C_{60}$ -C- $C_{60}$ .

Приєднаний атом металу або вуглецю та сусідні атоми вуглецю молекулі  $C_{60}$ , що вступили в хемічний зв'язок, як на межі двох шестикутників, так і на межі п'ятикутник-шестикутник, утворюють рівнораменний трикутник, довжини сторін, кут при вершині, в якій знаходиться ліганд, та решта кутів якого змінюється залежно від типу приєданого атома, який визначає величини перенесеного заряду. Довжини зв'язків між атомами вуглецю молекулі  $C_{60}$  і приєднаним атомом ліганду, довжина зв'язку між атомами вуглецю в

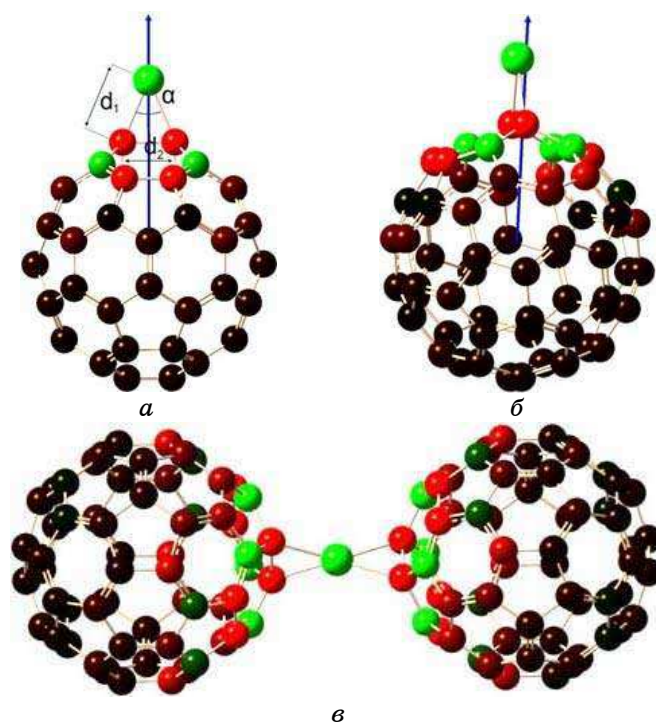


Рис. 7. Комплекси фуллеренів з титаном  $C_{60}$ -Ti: (6, 6) (а), (5, 6) (б), а також полімери  $C_{60}$ -Ti- $C_{60}$  (в) та позначення довжин  $d_1$ ,  $d_2$  і кута між зв'язками  $\alpha$ .

місці приєднання елементів, кут між зв'язками при вершині, в якій розташований ліганд, змінюються як від типу приєданого атома, так і від типу зв'язку фуллерену, до якого відбувається приєднання. Дані параметри зв'язків представлені в табл. 1 згідно з позначеннями на рис. 7.

Для обох типів комплексів  $C_{60}$ -Ti та  $C_{60}$ -Fe, як для (6, 6), так і для (5, 6) довжини зв'язків  $d_1$  більші у випадку приєднання атомів титану. Найбільші віддалі між атомом металу та молекулою фуллерену  $d_1$  мають місце для цини, найважчого атома з розглянутих елементів. До речі, для обох типів комплексів з Ti і Sn віддалі  $d_2$  відрізняються мало, в той час, коли для Fe ця відмінність між обома комплексами зростає. Для комплексу з міддю  $d_1$  найменше серед інших комплексів з металами. Віддаль  $d_1$  ще більше зменшується для комплексів з атомами С.

Довжини зв'язків між атомами вуглецю  $d_2$  для всіх комплексів, крім  $C_{60}$ -С, є меншими за довжини зв'язків  $d_1$ . При цьому значення  $d_2$  для обох типів комплексів значно перевищують довжини подвійних і одинарних зв'язків у молекулі  $C_{60}$ . Для комплексів з Ti при рівних  $d_1$  величина  $d_2$  у випадку зв'язку (5, 6) значно вища в порів-

**ТАБЛИЦЯ 1.** Довжини зв'язків між атомами вуглецю молекулі  $C_{60}$  та атомом ліганду ( $d_1$ ) та між атомами вуглецю в молекулі  $C_{60}$  в місці приєднання атома металу ( $d_2$ ), а також кут між зв'язками при вершині, в якій знаходиться приєднаний елемент ( $\alpha$ ).

Система і тип зв'язку між $C_{60}$ і приєднаним елементом	$d_1$ , Å	$d_2$ , Å	$\alpha$ , град
$C_{60}$ -C(6, 6)	1,456	1,521	62,97
$C_{60}$ -C(5, 6)	1,463	2,187	96,76
$C_{60}$ -Cu(5, 6)	1,843	1,55	49,8
$C_{60}$ -Sn(6, 6)	2,21	1,567	41,55
$C_{60}$ -Sn(5,6)	2,22	1,61	42,47
$C_{60}$ -Ti(6, 6)	2,04	1,59	45,9
$C_{60}$ -Ti(5, 6)	2,04	1,65	47,83
$C_{60}$ -Fe(6, 6)	1,91	1,646	50,9
$C_{60}$ -Fe(5, 6)	1,88	1,55	48,69
$(C_{60})_2$ -Ti(6,6)	2,056	1,55	44,31
$(C_{60})_2$ -C(6, 6)	1,468	1,61	66,33
$(C_{60})_2$ -Sn(6, 6)	2,13	1,64	45,29

нянні зі зв'язком (6, 6). Значення  $d_2$  для комплексу  $C_{60}$ -Fe(5, 6), навпаки, перевищує аналогічну величину для комплексу  $C_{60}$ -Fe(6, 6). При цьому, незважаючи на менші значення  $d_1$ , величина  $d_2$  для комплексу  $C_{60}$ -Fe(6, 6) значно вища в порівнянні з таким саме комплексом  $C_{60}$ -Ti(6, 6), а значення  $d_2$  для комплексу  $C_{60}$ -Fe(5, 6), навпаки, суттєво менше за таке в аналогічному комплексі з Ti. У системах зі Sn, як і для комплексів з Ti, довжини зв'язків  $d_1$  майже однакові, хоч і вищі за величини  $d_1$  для систем з Ti. Значення  $d_2$  для комплексів  $C_{60}$ -Sn менші за відповідні величини  $d_2$  для комплексів  $C_{60}$ -Ti, але, як і для останніх,  $d_2$  для зв'язку (6, 6) менше, аніж для зв'язку (5, 6). У випадку комплексу  $C_{60}$ -Cu(5, 6)  $d_1$  і  $d_2$  найменші в порівнянні з комплексами з іншими металами.

В порівнянні з приєднанням металів, в комплексах з атомами вуглецю значення  $d_1$  є найменшими і близькими до віддалей між атомами C в молекулі  $C_{60}$ , об'єднаних одинарними зв'язками. Водночас, має місце сильне зростання довжини зв'язку  $d_2$ , особливо для комплексу  $C_{60}$ -C(5, 6), в якому вона є найбільшою.

Залежно від поведінки довжин зв'язків  $d_1$  і  $d_2$  відповідним чином змінюються кути при вершині  $\alpha$ . Так, для комплексів з вуглецем його значення найбільше, і для комплексу  $C_{60}$ -C(5, 6)  $\alpha = 96,76^\circ$ . Його величина для комплексів з металами більша у випадку приєднання атомів Cu і Fe, для яких наявність димерних комплексів не встановлено. Варто також відмітити, що приєднання Fe до зв'язку

(6, 6), відповідального за формування полімерних комплексів, вносить найбільше спотворення молекулі C<sub>60</sub>, оскільки величина  $d_2$  зростає найбільше (до значення 1,646 Å) в порівнянні з іншими легувальними елементами.

У димерних комплексах C<sub>60</sub>-Ti-C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>-Sn-C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>-C-C<sub>60</sub> міжвузловинні атоми приєднуються до подвійних зв'язків молекулі C<sub>60</sub>. При цьому молекулі розгортаються одна відносно іншої на 90°. Віддал між приєднаним атомом вуглецю та атомом вуглецю фуллерену становить  $d_1 = 0,1468$  нм. Для комплексів з титаном і циною довжини даного зв'язку дорівнюють  $d_1 = 2,05$  Å.

Зміна довжин зв'язків C<sub>60</sub> у місці новоутвореного зв'язку повинна супроводжуватися зміною решти зв'язків молекулі. Приєднання елементів до молекулі C<sub>60</sub> призводять до зміни не лише довжини зв'язку  $d_2$ , а і решти довжин зв'язків між іншими атомами C фуллерену. На рисунку 8 показано позначення номерів зв'язків між різними атомами вуглецю молекулі C<sub>60</sub> у випадках приєднання окре-

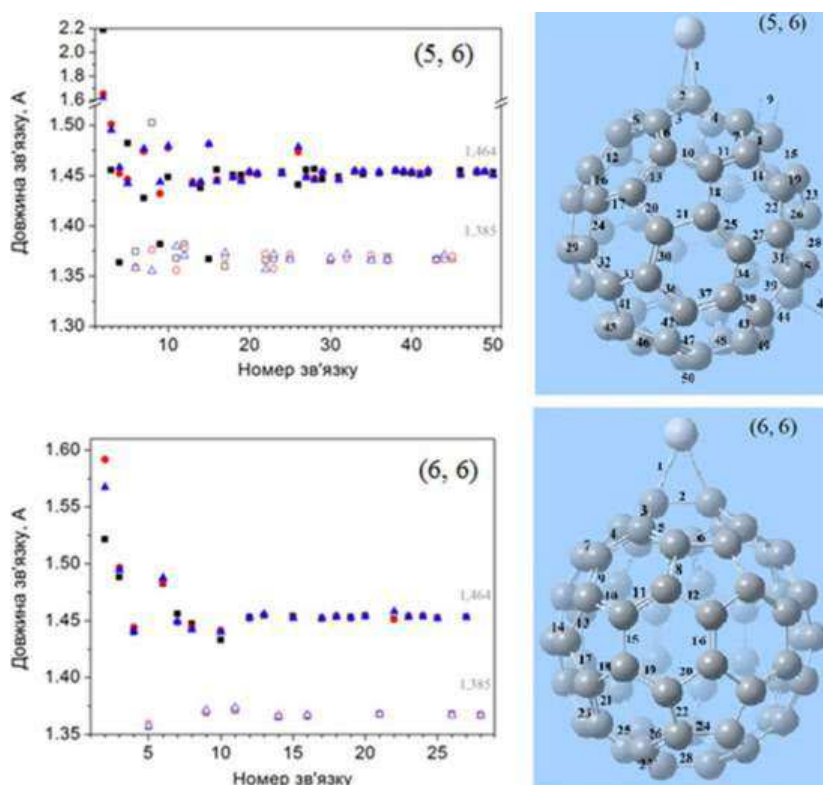


Рис. 8. Довжини зв'язків для комплексів (5, 6) (а) і (6, 6) (б) молекул фуллеренів з атомами Ti (●, ○), Sn (▲, △) і C (■, □) (чорні та білі символи відповідають одинарним та подвійним зв'язкам молекулі).

мих елементів з утворенням комплексів (6, 6) і (5, 6) та довжини цих зв'язків.

Оскільки комплекси (6, 6) є більш симетричними, то зв'язки в них пронумеровано від 1 до 28 для менш симетричних комплексів (5, 6) вони пронумеровані від 1 до 50.

Усі вказані довжини зв'язків для молекулі  $C_{60}$  згідно розрахунків становлять відповідно, 1,464 Å та 1,385 Å. При утворенні комплексів видно, що всі віддалі змінюються. Вони збільшуються в області новоутвореного хемічного зв'язку та зменшуються по мірі віддалення від нього. Характер зміни довжин зв'язків подібний у всіх системах. Для комплексів (5, 6) відхил довжин має більший розкид, що пов'язано з тим, що дані комплекси більш асиметричні. Для полімерних комплексів  $C_{60}-C-C_{60}$  та  $C_{60}-Ti-C_{60}$  зміни довжин зв'язків такі ж, як і для комплексів (6, 6).

Очевидно, що зміна довжин зв'язків зумовлена виникненням перерозподілу електронної густини в молекулі за рахунок утвореного хемічного зв'язку з приєднаним атомом. Енергія основного стану фуллерену становить  $E = -2273,52$  Гартрі, дипольний момент рівний нулю. При взаємодії молекулі фуллерену з атомами металів та вуглецю енергія системи зменшується, що свідчить про те, що утворення даних комплексів є енергетично вигідним для всіх розглянутих атомів металів. Енергетичні характеристики наведено в табл. 2. Енергія основного стану атомів становить для Ti -847,192, Fe -1259,077, Sn -5999,7294, Cu -1633,9932, Si -289,6866, C -37,3914 а.о.

ТАБЛИЦЯ 2. Енергетичні характеристики комплексів фуллеренів.

Система і тип зв'язку приєднання	$-E$ , а.о.	$E$ зв'язку, кДж/моль	Величина перенесеного заряду	Дипольний момент
$C_{60}$	-2273,522			0
$C_{60}-C(6, 6)$	-2296,538	419,6436	+0,450	0,9971
$C_{60}-C(5, 6)$	-2296,536	419,6873	+0,322	1,0483
$C_{60}-Cu(5, 6)$	-3889,952	512,6867	+0,657	2,7216
$C_{60}-Sn(6, 6)$	-8255,734	511,3631	+0,977	6,1024
$C_{60}-Sn(5, 6)$	-8255,696	512,48	+0,972	5,8617
$C_{60}-Ti(6, 6)$	-3103,273	509,1279	+1,086	10,8451
$C_{60}-Ti(5, 6)$	-3103,2365	510,2032	+1,066	9,6781
$C_{60}-Fe(6, 6)$	-3515,194	508,0632	+1,415	13,6319
$C_{60}-Fe(5, 6)$	-3515,099	510,8333	+0,792	3,8439
$(C_{60})_2Ti(6, 6)$	-5362,412	929,00875	+2,059	0
$(C_{60})_2C(6, 6)$	-4555,7098	838,56487	+0,323	0
$(C_{60})_2Sn(6, 6)$	-10514,7264	933,74	+1,738	0

Видно, що енергія в межах кожної пари, крім С–С комплексів усіх металів менша для комплексів типу (6, 6), що свідчить про їх підвищену стабільність відносно комплексів (5, 6). Більше значення енергії комплексу C<sub>60</sub>–Fe в порівнянні з комплексом C<sub>60</sub>–Ti обумовлено більшим значенням енергії основного стану атома заліза в порівнянні з атомом титану. Аналогічно для комплексів C<sub>60</sub>–Sn та C<sub>60</sub>–Cu, для яких енергія основного стану цини більш ніж утричі перевищує енергію основного стану атома міді.

Приєднання атомів металу до молекулі фуллерену зумовлює перенесення заряду від атома металу до атомів молекулі, на яких відбувається перерозподіл даного заряду. Залежно від типу приєданого атома кількість заряджених позитивно та негативно атомів вуглецю змінюється. Для елементів, які віддають найменшу серед інших величину заряду (вуглець, мідь), більшість атомів вуглецю заряджені позитивно, а для заліза, титану, цини, навпаки, більшість цих атомів мають негативний заряд. Такий перерозподіл заряду на атомах вуглецю призводить до виникнення дипольних моментів, напрямок яких залежить від симетрії розподілу зарядів по атомах молекулі (табл. 2). Максимальне значення дипольних моментів має місце для комплексів (6, 6) заліза, титану, цини внаслідок більш симетричного розподілу зарядів ніж у випадку комплексів (5, 6). Це свідчить про високу реакційну здатність таких комплексів.

Подвійні полімерні комплекси C<sub>60</sub>–Ti–C<sub>60</sub> та C<sub>60</sub>–C–C<sub>60</sub> внаслідок скомпенсованості зарядів мають нульовий дипольний момент. Видно, що крім атомів С, і в меншій мірі Cu, величина перенесеного заряду від металів близька до одиниці, а для Fe навіть 1,415. Для комплексів C<sub>60</sub>–Ti–C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>–Sn–C<sub>60</sub> вона близька до 2. Очевидно, що таке суттєве перенесення заряду забезпечує створення значних енергій взаємодії для всіх комплексів, особливо для полімерних. Так, енергія зв'язку димерного комплексу (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Ti(6, 6) дорівнює 929 кДж/моль, для (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>Sn(6, 6) вона становить 933,74, а у випадку системи (C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>C(6, 6) відповідає 838 кДж/моль.

Очевидно, що перенесення зарядів до молекулі C<sub>60</sub> від приєднаних атомів, яке призводить до зміни довжини зв'язків між атомами вуглецю, а також до погіршення симетрії фуллеренів, буде супроводжуватися суттєвою перебудовою коливних спектрів комплексів у порівнянні з аналогічними спектрами самих молекул або фуллеритів.

Внаслідок високої симетрії молекулі C<sub>60</sub> (точкова група I<sub>h</sub> її 174) типи коливань за рахунок виродження можна представити 46 фундаментальними модами. Лише окремі з них є активними в спектрах інфрачервоного вбирання та комбінаційного розсіяння світла. Спектер інфрачервоного вбирання включає тільки чотири фундаментальні моди F<sub>1u</sub> з частотами коливань 527, 576, 1183, 1429 см<sup>-1</sup>, а спектер комбінаційного розсіяння світла складається з десяти фун-

даментальних мод, з яких дві активні моди  $A_g$  мають частоти коливань  $497\text{ см}^{-1}$  і  $1469\text{ см}^{-1}$ , а вісім активних мод  $H_g$  описуються частотами коливань  $270, 433, 709, 773, 1103, 1253, 1424, 1576\text{ см}^{-1}$ . Моди  $F_u$  є трикратно, а  $H_g$  п'ятикратно виродженими, у той час як  $A_g$ -моди є повносиметричними невиродженими коливними модами. Решта фундаментальних мод є оптично «мовчазними» [13].

Виродження коливних мод створює високу чутливість коливних спектрів фуллеренів до впливу відносно слабких збурень, які призводять до зниження симетрії молекул. Причиною таких збурень, як відмічалось, можуть бути, наприклад, приєднані до фуллеренів атоми металів або вуглецю. В результаті такого впливу виродження коливних і електронних станів може зніматися, що виявляється у розщепленні та зміщенні відповідних коливних рівнів, внаслідок чого спостерігається трансформація електронних і коливних спектрів. Крім того, зниження симетрії молекул призводить до появи в оптичних спектрах нових активних коливань, що може суттєво збагачувати спектри ІЧ-вбирання і КРС у порівнянні зі спектрами для молекул  $C_{60}$  і фуллеритів.

Як видно з рис. 9, квантово-хімічні розрахунки правильно відображають число активних коливних мод у спектрах ІЧ-вбирання та комбінаційного розсіяння світла для фуллеренів.

Дійсно, теоретичний розрахунок підтверджує присутність у спектрі ІЧ-вбирання чотирьох коливних мод  $F_u(1-4)$ , а також двох  $A_g$  і вісьмох  $H_g$  коливних мод у спектрі КРС. Водночас, теоретичні значення частот цих мод внаслідок наближень, обумовлених неврахуванням електрон-електронних кореляцій, суттєво відрізняються

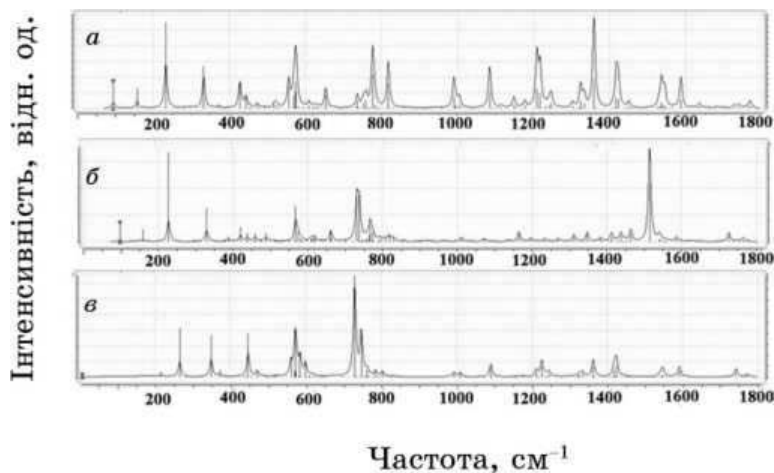


Рис. 9. Спектри інфрачервоного вбирання (а) та комбінаційного розсіяння світла (б) молекулі  $C_{60}$ .



від їх експериментальних величин. Так, одержано, що коливні моди  $F_u$  знаходяться при частотах 575, 615, 1245 і 1550  $\text{cm}^{-1}$ , коливні моди  $A_g$  при частотах 520 і 1610  $\text{cm}^{-1}$ , а моди  $H_g$  відповідають частотам 290, 475, 770, 825, 1180, 1325, 1550, 1775  $\text{cm}^{-1}$ . Незважаючи на такі відмінності в значеннях частот, очевидно, що теоретичні розрахунки дозволяють правильно відтворити вигляд коливних спектрів, обумовлений появою нових коливних мод в результаті зміни симетрії молекулі, зв'язаної з утворенням комплексів і полімерних ланцюгів, при легуванні фуллеритів, у тому числі нелужними металами і атомами вуглецю. Залежно від типу лігандів, можливостей їх приєднання до молекул C<sub>60</sub>, вигляд коливних спектрів має відрізнятися не лише від відповідних спектрів фуллеренів, а також між собою, оскільки можна очікувати, що різні прояви взаємодії між молекулами і легувальними атомами будуть складним чином впливати на зниження симетрії фуллеренів C<sub>60</sub>, а відтак і на коливні спектри вказаних систем.

Дійсно, у розрахованих спектрах ІЧ-вбирання (рис. 10), для комплексів C<sub>60</sub> з Ti в порівнянні зі спектром для молекули C<sub>60</sub> (рис. 9, а) спостерігається перерозподіл інтенсивностей коливних мод.

У випадку приєднання атома титану до подвійного зв'язку (рис. 9, а) відбувається розщеплення всіх трикратно вироджених мод  $F_u(1-4)$ . Крім того, з'являється додаткова мода з частотою 160  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає власному валентному коливанню атома Ti. Багато коливних смуг, що для молекули C<sub>60</sub> активні в спектрі КРС, після розщеплення стають активними в спектрі ІЧ-вбирання. Аналогічно, у випадку приєднання атома титану до одинарного зв'язку (рис. 10, б) також спостерігається розщеплення всіх мод  $F_u$ . В цьому спе-

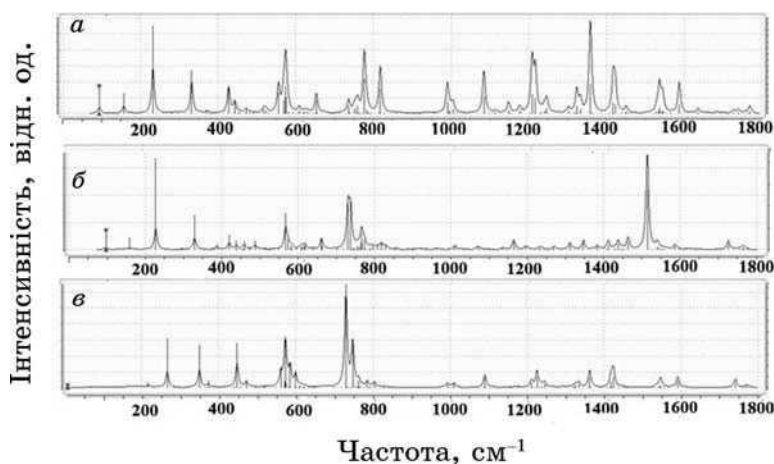


Рис. 10. Спектри інфрачервоного вбирання для комплексів C<sub>60</sub>-Ti(6, 6) (а), C<sub>60</sub>-Ti(5, 6) (б) та полімера C<sub>60</sub>-Ti-C<sub>60</sub> (в).

ктрі моди, активні при КРС, виявляються з малою інтенсивністю. Такий перерозподіл коливної енергії в різних комплексах можна пояснити вищою симетрією молекул  $C_{60}$ , що встановлюється в комплексі  $C_{60}Ti(6, 6)$ , а також складною взаємодією коливань, тобто їх взаємним підсиленням та гасінням, резонансами, взаємодією з електронними станами.

Для полімера  $C_{60}-Ti-C_{60}$  має місце прояв інтенсивних смуг коливань лише в низькочастотній області. Ці смуги, подібно до комплексів  $C_{60}-Ti(6, 6)$  та  $C_{60}-Ti(5, 6)$ , відповідають як підсиленням коливанням розщеплених станів мод типу  $F_u$ , так і станам  $H_g$ . Видно, що поява полімеризації більш помітно виявляється на поведінці радіальної моди  $F_u(1)$ , а також моди  $F_u(2)$ . Відносна інтенсивність коливної моди  $F_u(2)$  зростає в порівнянні з модою  $F_u(1)$ , у той час як для молекул  $C_{60}$ , навпаки, інтенсивність  $F_u(1)$  перевищує її значення для  $F_u(2)$ . Така поведінка інтенсивностей є також характерною для комплексів  $C_{60}-Ti(6, 6)$ . Очевидно, що приєднання атома, в першу чергу, впливає на радіальну моду коливань молекулі фуллерену.

При приєднанні атома титану до подвійного зв'язку (рис. 11, а) більшість інтенсивних мод молекулі  $C_{60}$  в спектрі КРС затухає.

Лише в області  $600-900\text{ см}^{-1}$ , в якій зосереджені максимуми КРС для коливних мод  $H_g(3)$ ,  $H_g(4)$ , виявляються розщеплені стани п'ятикратно вироджених коливань  $H_g$ -типу. Разом з тим, спостерігаються зміни для всіх коливних мод. Так, внаслідок розщеплення мод, розширення піків становить:  $H_g(1)$   $51\text{ см}^{-1}$ ,  $H_g(2)$   $40\text{ см}^{-1}$ , моди  $H_g(3)$   $24\text{ см}^{-1}$ , моди  $H_g(4)$   $50\text{ см}^{-1}$ , моди  $H_g(5)$   $60\text{ см}^{-1}$ , моди  $H_g(6)$   $20\text{ см}^{-1}$ , моди  $H_g(8)$   $4\text{ см}^{-1}$ . Крім суттєвого розширення максимумів,

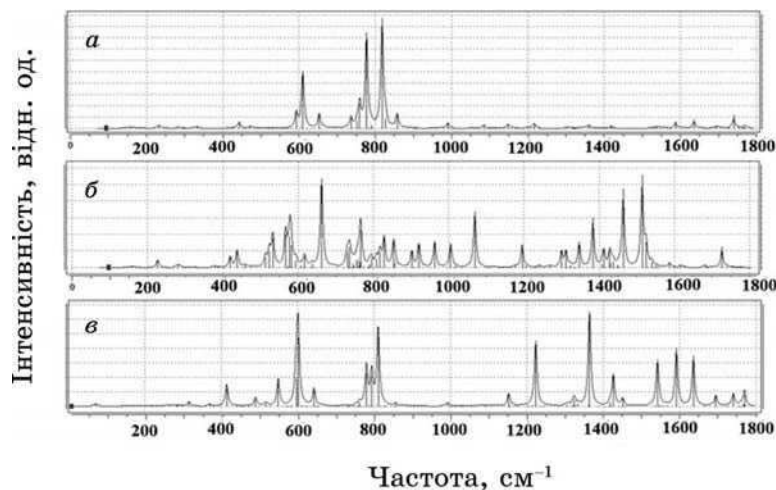


Рис. 11. Спектри комбінаційного розсіяння світла комплексів  $C_{60}-Ti(6, 6)$  (а),  $C_{60}-Ti(5, 6)$  (б) та полімера  $C_{60}-Ti-C_{60}$  (в).

особливо для коливних мод  $H_g(2)$ ,  $H_g(4)$ ,  $H_g(5)$  має місце зміщення їх положення та виникнення нових мод, неактивних в КРС. Так, поблизу частоти  $600\text{ см}^{-1}$  з'являються інтенсивні піки, характерні для коливань  $F_u(1)$ ,  $F_u(2)$ , активних при ІЧ-вбиранні. Важливо, що розсіяння поблизу максимумів коливних мод  $A_g(1)$  і  $A_g(2)$ , які є чутливими до структури фуллеритів, є малими.

У випадку утворення менш симетричного комплексу C<sub>60</sub>-Ti(5, 6) картина КРС сильно ускладнюється внаслідок появи розщеплення станів усіх активних коливних мод молекулі C<sub>60</sub>, а також появи нових коливних мод (рис. 11, б). Крім того, в спектрі КРС виникають три власні коливання атомів Ti. Так для комплексу C<sub>60</sub>-Ti(5, 6) одне валентне та два деформаційні коливання, які є активними у спектрі КРС, знаходяться в низькочастотній області. Піки цих коливань мають малу інтенсивність і відповідають частотам 96,96, 158,78, 226,9 см<sup>-1</sup>.

Внаслідок високої симетрії полімерного комплексу C<sub>60</sub>-Ti-C<sub>60</sub> з 357 активних коливань у спектрі КРС виявляється близько 30 розщеплених станів. Інші коливання, які є наслідком коливально-електронної взаємодії, мають малу інтенсивність (рис. 10, в). Малоінтенсивна мода в спектрі КРС при  $70\text{ см}^{-1}$  відповідає симетричним валентним коливанням молекул C<sub>60</sub> від спільного центру, а при  $349$  та  $266\text{ см}^{-1}$  — повздовжньому та поперечному антисиметричним коливанням молекул.

Спектер КРС для полімерного ланцюга C<sub>60</sub>-Ti-C<sub>60</sub> подібний до аналогічного спектру C<sub>60</sub>-Ti(6, 6) в області частот  $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$ . Водночас, особливо у високочастотній області, спостерігаються суттєві відмінності. Вони відносяться до вигляду розсіяння в області піків коливних мод  $H_g(5)$ ,  $H_g(6)$ ,  $H_g(7)$ . Крім того, з'являються інтенсивні максимуми поблизу частот коливних мод  $A_g(1)$ ,  $A_g(2)$ , а також нові піки в діпазоні більш високих частот між положеннями мод  $A_g(2)$  і  $H_g(8)$ . Таким чином, чутливий до структури фуллеритів пік  $A_g(2)$  у спектрі КРС для полімерних ланцюгів зберігається, що відрізняє вигляд цього спектру від картини КРС для звичайних комплексів C<sub>60</sub>-Ti. Водночас, при утворенні полімерних ланцюгів C<sub>60</sub>-Ti-C<sub>60</sub> спостерігається суттєва перебудова всього спектру КРС в порівнянні з аналогічним спектром молекул C<sub>60</sub> як для низьких, так і для високих частот.

При легуванні фуллеритів іншими металами Fe, Sn, Cu коливні спектри їх комплексів з молекулами C<sub>60</sub> змінюються в порівнянні зі спектрами фуллеренів і комплексів з Ti. На рисунку 12 показано розраховані спектри ІЧ-вбирання для обох типів приєднання вказаних металів до молекул C<sub>60</sub>.

При порівнянні цих спектрів з аналогічними спектрами для комплексів C<sub>60</sub>-Ti (рис. 10) видно подібність спектрів для всіх лігандів у випадку їх приєднання (6, 6), незважаючи на відмінності інтенси-

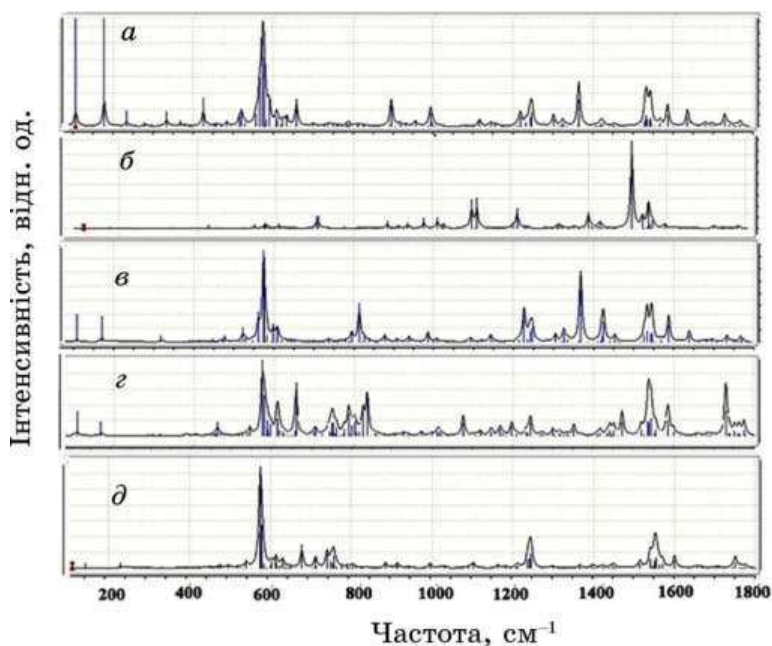
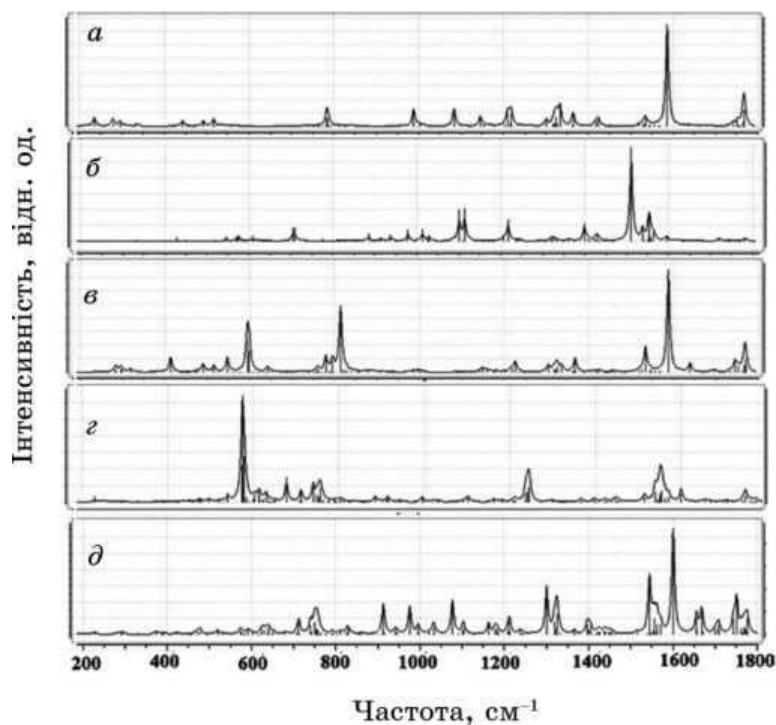


Рис. 12. Спектри інфрачервоного вбирання для комплексів  $C_{60}$ -Fe(6, 6) (а),  $C_{60}$ -Fe(5, 6) (б),  $C_{60}$ -Sn(6, 6) (в),  $C_{60}$ -Sn(5, 6) (г)  $C_{60}$ -Cu(5, 6) (д).

вностей різних піків. Водночас, для таких комплексів з Fe, Sn у порівнянні зі спектром  $C_{60}$ -Ti(6, 6) (рис. 10), спостерігається відсутність додаткових максимумів в області частот 700–800  $\text{cm}^{-1}$ , поблизу положення 1100  $\text{cm}^{-1}$  мають місце зміни для розглянутих спектрів. Таким чином, для комплексів (6, 6) з Fe, Sn, які значно відрізняються від аналогічних спектрів для молекул  $C_{60}$  зміни в спектрах ІЧ-вбирання також зберігаються для комплексів розглянутих металів у порівнянні з молекулами  $C_{60}$  у випадку їх приєднання по типу (5, 6).

Трансформація спектрів для комплексів з різними металами також зберігається при розгляді розрахованих спектрів КРС (рис. 13). Спектр КРС комплексу  $C_{60}$ -Fe(6, 6) сильно відрізняється від такого ж спектру комплексу  $C_{60}$ -Ti(6, 6) (рис. 11), але є близьким до спектру КРС молекул  $C_{60}$  (рис. 9). Водночас, по відношенню до останнього спектру мають місце значні відмінності, які виявляються в появі додаткових піків поблизу положень 450, 980, 1080, 1300, 1370, 1420  $\text{cm}^{-1}$ . З іншого боку не спостерігаються смуги КРС, яка належить моді  $H_g(4)$ , незважаючи на те, що розщеплені і зміщені піки для інших коливних мод, що мають місце для  $C_{60}$ , зберігаються.

Спектр КРС комплексу  $C_{60}$ -Sn(6, 6), навпаки, більш подібний до спектру КРС комплексу  $C_{60}$ -Ti(6, 6) (рис. 11), особливо біля поло-



**Рис. 13.** Спектри комбінаційного розсіяння світла комплексів  $C_{60}$ -Fe(6, 6) (а),  $C_{60}$ -Fe(5, 6) (б),  $C_{60}$ -Sn(6, 6) (в),  $C_{60}$ -Sn(5, 6) (г)  $C_{60}$ -Cu(5, 6) (д).

жень максимумів коливних мод  $F_u(1)$ ,  $F_u(2)$ ,  $H_g(3)$  і  $H_g(4)$ .

Разом з тим, поблизу смуг  $H_g(7)$ ,  $A_g(2)$ ,  $H_g(8)$  молекуль  $C_{60}$  має місьце більший збіг цього спектру зі спектром комплексу  $C_{60}$ -Fe(6, 6), і, відповідно, зі спектром КРС фуллерену. В області існування мод  $F_u(1)$ ,  $F_u(2)$ ,  $H_g(3)$ ,  $H_g(4)$  спостерігаються відмінності між спектрами КРС для обох комплексів (6, 6) з Fe та Sn.

У випадку комплексів (5, 6) спектри з різними приєднаними металами мають суттєві особливості. Так для комплексу  $C_{60}$ -Fe(5, 6) спектер КРС відрізняється від аналогічного спектру для комплексу (6, 6) з Fe. У ньому з'являються сильні максимуми поблизу положень  $F_u(4)$ ,  $H_g(7)$  і відсутні смуги  $A_g(2)$ ,  $H_g(8)$ . В спектрі цього комплексу велику інтенсивність має розщеплена і зміщена смуга поблизу максимуму коливної моди  $H_g(5)$ , яка майже не виявляється для комплексу  $C_{60}$ -Fe(6, 6). Суттєві відмінності спектру КРС комплексу  $C_{60}$ -Fe(5, 6) спостерігаються в порівнянні зі спектром комплексу  $C_{60}$ -Ti(5, 6) (рис. 11), особливо в околі смуг коливних мод  $H_g(2)$ ,  $A_g(1)$ ,  $F_u(1)$ ,  $F_u(2)$ ,  $H_g(3)$ ,  $H_g(4)$ ,  $H_g(8)$ . Водночас, в області високих частот деякі зі смуг біля положень 1000, 1075, 1200, 1400, 1520  $cm^{-1}$  майже співпадають. Для комплексів  $C_{60}$ -Sn(5, 6) і  $C_{60}$ -Cu(5, 6) ха-

рактерною є присутність у спектрах КРС смуг коливних мод  $A_g(2)$ ,  $H_g(8)$ , які чутливі до структури фуллеритів. Разом з тим, між спектрами цих комплексів мають місце значні відмінності. Так, для комплексу  $C_{60}-Cu(5, 6)$  у більшій мірі виявляється смуга коливної моди  $H_g(3)$ , в той час, коли для комплексу  $C_{60}-Sn(5, 6)$  більш інтенсивною є смуга моди  $H_g(4)$ . До речі, для комплексу  $C_{60}-Ti(5, 6)$  обидві вказані смуги мають значну інтенсивність. Якщо для комплексу  $C_{60}-Cu(5, 6)$  смуги  $H_g(6)$  і  $H_g(7)$  інтенсивні і сильно розщеплені, то для комплексу  $C_{60}-Sn(5, 6)$  вони майже відсутні.

Таким чином, картини коливних спектрів для комплексів є складними за рахунок розщеплення і зміщення вироджених коливних станів і мало нагадують спектри коливань для фуллеренів  $C_{60}$ . При цьому спектри для комплексів обох типів з різними металами суттєво відрізняються між собою. Водночас, спектри для полімерних комплексів з металами є більш подібними до спектрів фуллеренів.

Крім металів представляє інтерес можливість утворення комплексів і полімерних ланцюгів з молекулами  $C_{60}$  атомів вуглецю, поява яких у міжвузловинному просторі можлива в результаті їх зміщення з каркасу молекул. На відміну від вигляду спектру ІЧ-вбирання для фуллеренів, відносна інтенсивність піків розщеплених коливних мод  $F_u(3)$  і  $F_u(4)$  для симетричного комплексу  $C_{60}-C(6, 6)$  (рис. 14, а), відповідно, близька і навіть перевищує інтенсивність смуги  $F_u(1)$ . Крім смуг, властивих молекулі  $C_{60}$ , в спектрі ІЧ-вбирання з'являються додаткові максимуми, як поблизу коливань  $F_u$ , так і в проміжку між ними, включаючи пік поблизу частоти  $200\text{ см}^{-1}$ , який відповідає власним коливанням приєднаного атома вуглецю. Спектер коливань для несиметричного комплексу  $C_{60}-C(5, 6)$

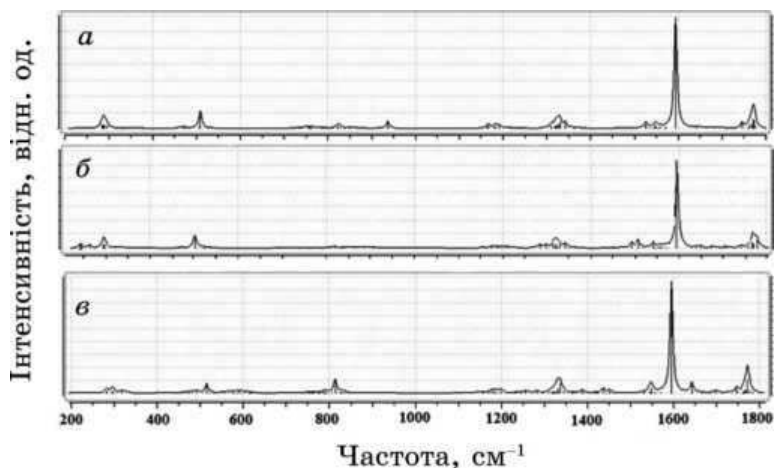


Рис. 14. Спектри ІЧ-вбирання комплексів  $C_{60}-C(6, 6)$  (а),  $C_{60}-C(5, 6)$  (б) та полімера  $C_{60}-C-C_{60}$  (в).

також близький до спектру молекул  $C_{60}$  (рис. 14, б). Для нього характерно розщеплення всіх мод  $F_u$  і збільшення числа додаткових смуг у порівнянні зі спектром для комплексу  $C_{60}-C(6, 6)$ . У випадку полімерного комплексу  $C_{60}-C(6, 6)$  (рис. 14, в), симетрія молекул порушується в меншій мірі, що виявляється в збереженні виродження коливних станів  $F_u$ . Водночас спостерігається поява додаткових смуг, що відповідають коливанням  $H_g(3)$  і  $H_g(4)$ , які характерні для спектру КРС. Таким чином, для полімерного комплексу  $C_{60}-C-C_{60}$  в спектрі ІЧ-вбирання має місце узгодження коливань, які призводять до відсутності розщеплення коливних станів  $F_u$ .

При приєднанні атома вуглецю С до молекулі  $C_{60}$  спостерігається незначна зміна в поведінці спектрів ІЧ-вбирання в порівнянні з такими ж спектрами комплексів фуллеренів з металічними лігандами. Це є наслідком співрозмірності всіх атомів у комплексі та довжини зв'язку  $d_1$  з довжиною подвійного зв'язку молекулі, що сприяє синфазності коливань. Про це також свідчить удвічі менша ширина розщеплень вироджених коливних станів для комплексів з С у порівнянні, наприклад, з аналогічними станами комплексу  $C_{60}-Ti(6, 6)$ . Дійсно, як видно з рис. 14, спектр ІЧ-вбирання включає в себе набір коливань, які з'являються в результаті розщеплення коливних мод  $F_u$  і зосереджені поблизу положень цих мод для молекулі  $C_{60}$  (рис. 9).

З цієї причини спектри КРС для всіх комплексів з атомом вуглецю (рис. 15), також є подібними до аналогічного спектру молекулі  $C_{60}$  (рис. 9) і суттєво відрізняються від спектрів КРС комплексів з металами (рис. 13). З іншого боку, спектри КРС для різних комплексів з атомом С відрізняються мало. При цьому, що розщеплення

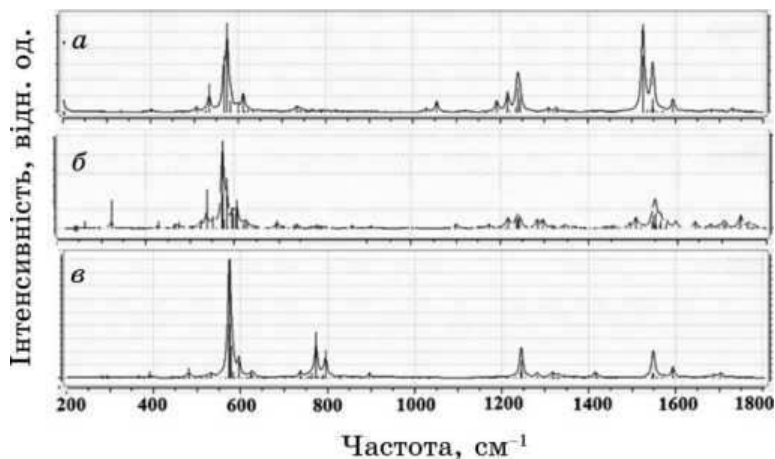


Рис. 15. Спектри комбінаційного розсіяння світла для комплексів  $C_{60}-C(6, 6)$  (а),  $C_{60}-C(5, 6)$  (б) та полімера  $C_{60}-C-C_{60}$  (в).

всіх піків для полімерного комплексу  $C_{60}-C-C_{60}$ , крім коливних мод  $H_g(1)$ ,  $H_g(8)$  менше в порівнянні з розщепленням для інших максимумів комплексів. Крім того, для полімерного комплексу з'являється додатковий пік поблизу коливної моди  $A_g(2)$ . Як видно з порівняння спектрів ІЧ-вбирання і КРС, синфазність коливань для всіх розглянутих комплексів з С у більшій мірі виявляється для спектрів КРС. Разом з тим, варто відмітити, що для полімеризаційно чутливої моди  $A_g(2)$  суттєвий зсув, що характерно для полімеризованих фуллеритів, не спостерігається.

Таким чином, для КРС спектрів усіх розрахованих комплексів, можна відмітити більше розщеплення вироджених коливних мод для менш симетричних систем (5, 6) у порівнянні з більш симетричними комплексами (6, 6). Крім того, спостерігається зростання інтенсивності розщеплених мод за рахунок їх взаємного підсилення та резонансів, зростання коливально-електронної взаємодії. Три власні частоти коливання атомів металів, що відповідають поперечним та повздовжньому коливанням, знаходяться в низькочастотній області  $50-250\text{ см}^{-1}$ . Водночас, ці коливання не завжди виявляються в спектрах ІЧ-вбирання та КРС. Для обох типів спектрів у порівнянні з відповідними спектрами для молекули  $C_{60}$ , виникає багато нових коливних мод, у створенні яких приймають участь як молекули  $C_{60}$ , так і приєднаний атом. Присутність додаткового атома металу ускладнює або цілком змінює типові форми коливань молекул  $C_{60}$ .

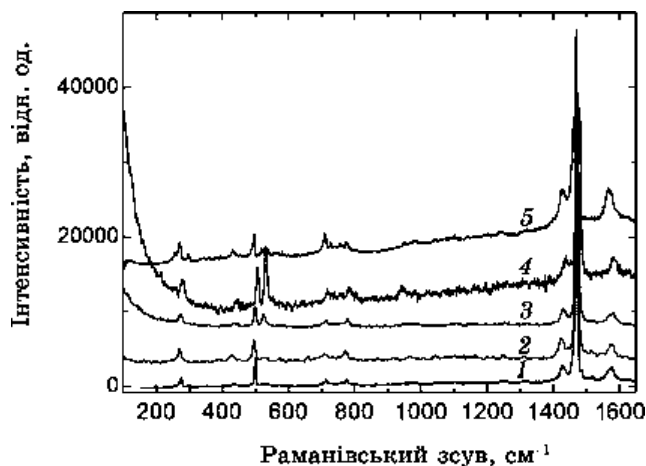
Важливо відмітити, що поведінка експериментальних спектрів КРС для плівок, легованих нелужними металами, співпадає з теоретичними спектрами КРС. Їх вигляд ближчий до розрахованих спектрів для полімерних комплексів, а не звичайних комплексів. Разом з тим, мають місце суттєві відмінності. У першу чергу це відноситься до складної поведінки КРС в області існування повносиметричної коливної моди  $A_g(2)$ , що не спостерігається в теоретичних спектрах.

На рисунку 16 наведено експериментальні спектри КРС для плівок фуллериту  $C_{60}$ , а також плівок, легованих різними металами.

Відомо, що молекули фуллеренів  $C_{60}$  у конденсованому стані формують молекулярний кристал. Внаслідок слабкої Ван дер Ваальсової взаємодії між молекулами  $C_{60}$  спектер КРС фуллеренів у твердому стані відповідає спектру молекул у розчині або газоподібному стані. Видно (рис. 16, крива 1), що для плівок  $C_{60}$  усі коливні моди є симетричними. Частоти радіальної  $A_g(1)$  та пентагональної піч-моди  $A_g(2)$  дорівнюють  $487$  і  $1469\text{ см}^{-1}$  відповідно.

Для плівок з малими концентраціями металів In (рис. 16, крива 2) спостерігаються всі смуги коливних мод, характерних для  $C_{60}$  і лише незначне збільшення асиметрії цих смуг у порівнянні з аналогічними піками від плівки фуллеритів, що зумовлено незначним





**Рис. 16.** Спектри комбінаційного розсіяння світла для нелегованої плівки  $C_{60}$  (1) і плівок, легованих атомами металів: In (2), Cu (3), Ti (4), Sn (5). (Довжина хвилі збудження  $\lambda_{36} = 514,5$  нм, температура  $T = 300$  К.)

розщепленням цих мод. Це свідчить про мале зниження симетрії молекулі  $C_{60}$  внаслідок зростання міжмолекулярної взаємодії за рахунок наявності металу. Більш суттєві зміни в спектрі КРС, при збереженні спектру, властивого молекулям  $C_{60}$ , з'являються для плівок з іншими легувальними металами, особливо Sn. Це виявляється у зростанні асиметрії всіх, крім  $A_g(1)$ , піків коливних мод.

Для плівки із Sn має місце не лише асиметрія піків, а спостерігається суттєве розщеплення смуг коливних мод  $H_g$ . Водночас, як і для інших металів, загальний вигляд спектру КРС зберігається і залишається подібним до плівок  $C_{60}$ . Як показують теоретичні спектри (рис. 13), така трансформація спектрів КРС відповідає виникненню полімерних комплексів.

Тип полімеризованої структури залежить від геометрії приєднання молекул  $C_{60}$  за рахунок ковалентної взаємодії і визначається величиною заряду, який переноситься до фуллерену. Виникнення полімеризації призводить до зміщення смуги  $A_g(2)$ , яке обумовлено величиною перенесеного заряду, а відтак, для різних полімеризованих структур величина зміщення змінюється. Так, зміщення смуги  $A_g(2)$  від положення  $1469 \text{ cm}^{-1}$  до частоти  $1466 \text{ cm}^{-1}$  вказує на появу димерів, до частоти  $1460 \text{ cm}^{-1}$  — орторомбічної структури, до положення  $1445 \text{ cm}^{-1}$  — тетрагональної полімеризованої фази, до частоти  $1434 \text{ cm}^{-1}$  — ромбодрічної фази [15]. Як видно з рис. 17, при розкладі смуги коливної моди  $A_g(2)$  на компоненти спостерігається її зміщення, яке відрізняється залежно від типу металу.

Видно, що для плівок  $C_{60}$  і  $C_{60}$ -In компоненти розкладу відсутні, в той час як у випадку легування атомами інших металів вони

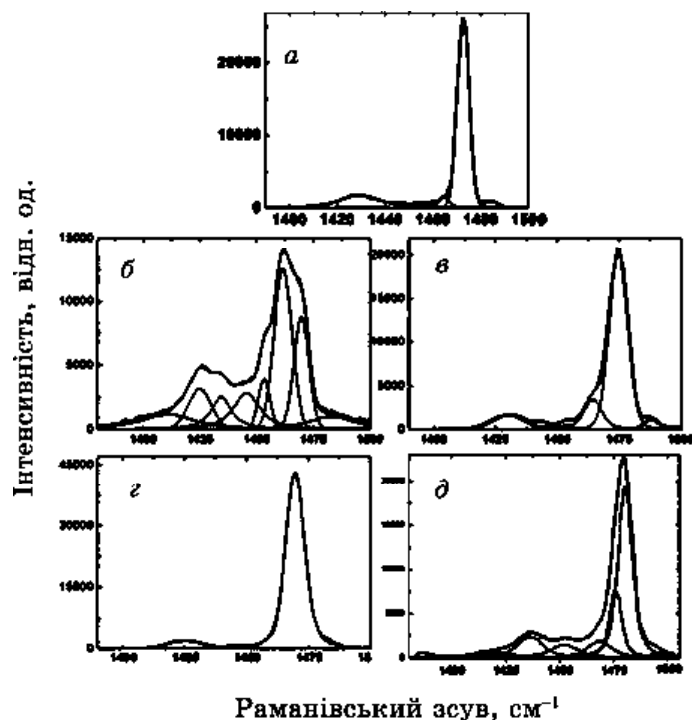


Рис. 17. Розклад смуги коливної моди  $A_g(2)$  на компоненти для плівок  $C_{60}$  (а),  $C_{60}$ -Sn (б),  $C_{60}$ -Cu (в),  $C_{60}$ -In (г),  $C_{60}$ -Ti (д).

з'являються. Це підтверджує неможливість утворення комплексів, а тим більше полімерних ланцюгів за рахунок приєднання атомів In до молекулі  $C_{60}$  за рахунок ковалентної взаємодії, що було показано при теоретичних розрахунках. При легуванні атомами міді основна смуга відповідає частоті  $1469\text{ см}^{-1}$ , властивій коливній моді  $A_g(2)$  молекул  $C_{60}$ . Така поведінка коливної смуги  $A_g(2)$  відповідає відсутності комплексів для основної частини молекул  $C_{60}$  у плівці.

Разом з тим, поряд з основною смугою з'являється додаткова зміщена смуга  $A_g(2)$  біля положення  $1466\text{ см}^{-1}$ , яка вказує на можливість утворення ланцюгової полімеризованої фази з орторомбічною структурою, яка не була одержана при теоретичних розрахунках. Варто звернути увагу і на компоненту, яка знаходиться при частоті  $1490\text{ см}^{-1}$  і спостерігалася при теоретичних розрахунках для комплексів  $C_{60}$ -Cu(5, 6). Зовсім інша картина розкладу на компоненти смуги  $A_g(2)$  має місце при легуванні фуллеритів  $C_{60}$  атомами Sn. Видно, що в цьому випадку з'являється ціла сукупність компонент, які вказують на можливість утворення в системі  $C_{60}$ -Sn, крім полімеризованої фази  $C_{60}$ , низки різних полімеризованих фаз, властивих полімеризованим структурам  $C_{60}$  [14]. Водночас, не виключе-

но, що компоненти при частотах, вищих за 1469 см<sup>-1</sup>, вказують на утворення хемічних сполук Sn<sub>x</sub>C<sub>60</sub>, які спостерігалися при дифракційних дослідженнях.

#### 4. ВИСНОВКИ

Легування фуллеритів нелужними металами призводить у фуллеритах C<sub>60</sub> до фазових перетворень, які можуть розглядатися як результат полімеризації. На відміну від полімеризації нелегованих плівок, яка з'являється як наслідок ковалентної взаємодії між молекулами C<sub>60</sub> за рахунок [2 + 2]-циклоприєднання, полімерні ланцюги у випадку легування нелужними металами виникають як результат об'єднання молекул фуллеренів легувальними металами, які зв'язують фуллерени внаслідок обмінної взаємодії. Ковалентна взаємодія між молекулами C<sub>60</sub> і металевими лігандами має два типи зв'язків, які призводять до утворення комплексів двох різновидів C<sub>60</sub>-Me(6, 6) і C<sub>60</sub>-Me(5, 6) (Me — метал). Такі комплекси теоретично одержано для Fe, Ti, Sn, а також атомів вуглецю, у той час як для атомів Cu виникають лише комплекси C<sub>60</sub>-Cu(5, 6), а для атомів In та Bi вони не утворюються. Крім вказаних комплексів, при легуванні фуллеритів C, Ti, Sn з'являються полімерні комплекси C<sub>60</sub>-Ti-C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>-C-C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>-Sn-C<sub>60</sub>.

Зазначені комплекси складним чином впливають на спектри коливальних, активних при ІЧ-вбиранні і КРС. Спостерігається розщеплення і зміщення коливних мод  $F_u$  і  $H_g$ , поява нових і оптично мовчазних у спектрі фуллеритів C<sub>60</sub> коливних мод. При цьому розраховані спектри найбільш наближені до спектру фуллеритів C<sub>60</sub> у випадку утворення полімерних комплексів. Експериментальні спектри КРС для плівок C<sub>60</sub> з металами показують, що у випадку легування атомами Cu, Ti, Sn виникає складна структура спектрів КРС в околі смуги  $A_g(2)$ , яка вказує на утворення в цих системах полімерних фаз. Характерно, що теоретичні розрахунки коливних спектрів свідчать про можливість появи несиметричних комплексів C<sub>60</sub>-Cu(5, 6) і полімерних комплексів з Ti, Sn, але вони не відображають складний вигляд смуги  $A_g(2)$ , який пов'язаний з виникненням полімеризованих фаз у плівках фуллеритів і спостерігається в спектрах КРС.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Т. Л. Макарова, *ФТП*, **35**, № 3: 257 (2001).
2. P. A. Troshin and R. N. Lubovskaya, *Rus. Chem. Rev.*, **77**: 305 (2008).
3. Э. М. Шпилевский, Л. В. Баран, Г. П. Окатова и др., *Алмазные пленки и пленки родственных материалов* (Харьков: 2003), с. 265.
4. Э. М. Шпилевский, *Алмазные пленки и пленки родственных материалов* (Харьков: 2003), с. 242.

5. C. S. Sundar, P. Ch. Sahu, V. S. Sastry et al., *Phys. Rev. B*, **53**, No. 13: 8180 (1996).
6. K.-A. Wang, Y. Wang, P. Zhou et al., *Phys. Rev. B*, **45**, No. 4: 1955 (1992).
7. J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono et al., *J. Phys. Chem. of Solids*, **65**: 343 (2004).
8. R. Roding, T. Wagberg, B. Sundqvist et al., *J. of Phys. and Chem. of Solids*, **65**: 355 (2004).
9. A. Yogo, T. Majima, and A. Itoh, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **193**: 299 (2002).
10. J. Onoe, T. Hara, and K. Takeuchi, *Synth. Metals*, **12**: 1141 (2001).
11. T. R. Ohno, Y. Chen, S. E. Harvey et al., *Phys. Rev. B*, **47**, No. 4: 2389 (1993).
12. G. Orlandi and F. Negri, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**: 289 (2002).
13. A. M. Rao, P. C. Eklund, J.-L. Hodeau et al., *Phys. Rev. B*, **55**, No. 7: 4766 (1997).
14. W. Zhao, T. Zhao, J. Yue et al., *Solid State Communications*, **84**: 323 (1992).
15. М. В. Карачевцев, А. Ю. Гламазда, В. А. Пашињская, *Физика низких температур*, **33**, № 8: 923 (2007).