

PACS numbers: 61.05.Qr, 61.48.De, 76.60.-k, 78.30.Na, 81.05.ub, 82.56.-b, 88.30.R-

## О состоянии молекулы $\text{CH}_4$ в октапоре фуллерита $\text{C}_{60}$

Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, Е. М. Анохин\*,  
А. В. Максимычев\*, Г. Л. Гуцев\*\*, Д. В. Щур\*\*\*

*Институт проблем химической физики РАН,  
ул. Академика Семёнова, д. 1,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия*

*\*Московский физико-технический институт (госуниверситет),  
ул. Керченская, 1А, корп. 1,*

*142432 Долгопрудный, Московская область, Россия*

*\*\*Department of Physics,  
Florida A&M University,  
FL 32307 Tallahassee, U.S.A.*

*\*\*\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03142 Киев, Украина*

Методом низкотемпературного осаждения из раствора получен фуллерит, интеркалированный метаном  $(\text{CH}_4)_{0,56}\text{C}_{60}$ . Установлено, что переход молекулы метана из газовой фазы в октапоре фуллерита сопровождается «покраснением» нормальных колебаний (на 19 и 8  $\text{см}^{-1}$  для  $\nu_3$ - и  $\nu_4$ -колебаний). В  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектре при подавлении взаимодействия с протонами метан проявляется в виде одиночного пика с максимумом при  $-0,42$  м.д., что на 10 м.д. выше положения этого пика метана в газовой фазе. Квантово-химические расчёты показали, что образование ассоциатов  $\text{CH}_4\cdot\text{C}_{60}$  в газовой фазе энергетически невыгодно при любой взаимной ориентации молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_{60}$ .

Методом низкотемпературного осаждения з розчину одержано фуллерит, інтеркальований метаном  $(\text{CH}_4)_{0,56}\text{C}_{60}$ . Встановлено, що перехід молекули метану з газової фази в октапоре фуллеріту супроводжується «почерво-нінням» нормальних коливань (на 19 і 8  $\text{см}^{-1}$  для  $\nu_3$ - та  $\nu_4$ -коливань). У  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектрі з пригніченням взаємодії з протонами метан виявляється у вигляді одинокого піка з максимумом при  $-0,42$  м.д., що на 10 м.д. вище положення цього піка метану в газовій фазі. Квантово-хімічні розрахунки показали, що утворення асоціатів  $\text{CH}_4\cdot\text{C}_{60}$  у газовій фазі енергетично невигідне за будь-якої взаємної орієнтації молекул  $\text{CH}_4$  і  $\text{C}_{60}$ .

The fullerite intercalated with methane  $(\text{CH}_4)_{0,56}\text{C}_{60}$  is fabricated from a solu-

tion by the low-temperature deposition method. As revealed, the transition of methane molecule from the gaseous phase to the octahedral pores of fullerite is accompanied with ‘flushing’ of normal oscillations (by 19 and 8  $\text{cm}^{-1}$  for  $\nu_3$  and  $\nu_4$  vibrations). In the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum, under suppression of methane interaction with protons, methane manifests itself as a single peak with a maximum at  $-0.42$  ppm that is 10 ppm above the position of this peak of methane in the gaseous phase. The quantum-chemical calculations show that the formation of  $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{60}$  associates in the gaseous phase is unfavourable by energy at any mutual orientation of the  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_{60}$  molecules.

**Ключевые слова:** фуллерит  $\text{C}_{60}$ , интеркаляция, метан, ИК-спектроскопия, ЯМР, квантово-химические расчёты.

*(Получено 16 января 2012 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Допирование фуллеритов является одним из способов изменения их свойств. Так, при допировании фуллерита  $\text{C}_{60}$  атомами щелочных металлов были получены сверхпроводники  $\text{A}_3\text{C}_{60}$ , где  $\text{A}$  — атом щелочного металла (см., например, [1]). Даже инертные газы, внедренные в решетку фуллерита  $\text{C}_{60}$ , увеличивают параметр его ГЦК-решетки и уменьшают температуру ориентационного фазового перехода (ОФП) [2, 3].

В последнее время интеркалирование фуллеритов рассматривают как перспективный способ хранения редких газов [4, 5].

Фуллерит  $\text{C}_{60}$ , интеркалированный метаном, описан в ряде работ [6–10]. В работе [6] было установлено, что при температуре 296 К молекулы  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_{60}$  сферически неупорядочены (т.е. они совершают свободное некоррелированное вращение). Температура ОФП уменьшается с 260 К (у чистого фуллерита) до 241 К у  $(\text{CH}_4)_x\text{C}_{60}$  и до 235 К у  $(\text{CD}_4)_x\text{C}_{60}$ . При 200 К молекулы  $\text{C}_{60}$  в решетке фуллерита, в том числе и у фуллерита, интеркалированного метаном, упорядочиваются, в то время как молекулы  $\text{CD}_4$  полностью разориентированы и продолжают свободно вращаться [6]. В статье [7] описываются результаты низкотемпературного (ниже 40 К) исследования системы  $\text{CH}_4/\text{C}_{60}$  методом неупругого рассеяния нейтронов, что позволило сделать вывод о торможении вращения молекулы  $\text{CH}_4$  углеродными каркасами  $\text{C}_{60}$  при низких температурах.

В нашей работе [8] было показано, что метан из  $(\text{CH}_4)_x\text{C}_{60}$  выделяется в диапазоне температур от комнатной до  $500^\circ\text{C}$ , причем наибольшее давление метана над фуллеритом достигается в диапазоне температур  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ , когда с уже заметной скоростью происходит сублимация молекул фуллерена.

Термическое расширение образцов  $(\text{CH}_4)_x\text{C}_{60}$  и  $(\text{CD}_4)_x\text{C}_{60}$  при температурах жидкого гелия изучали в работах [9] и [10] соответственно.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Материалы

В работе использовался фуллерен  $\text{C}_{60}$ , содержащий 99,5 масс.% основного вещества. В качестве растворителя был выбран 1,2-дихлорбензол (ДХБ), а в качестве осадителя (высаливателя) использовался высокочистый изопропиловый спирт (ИПС). Растворители и осадитель непосредственно перед выполнением опытов дополнительно очищали путем перегонки.

Эксперимент по осаждению фуллерита из раствора заключался в следующем. Раствор фуллерита (10 мг/мл) насыщали метаном путем пробулькивания в течение нескольких часов. Затем в раствор добавлялся ИПС, объем которого приблизительно в 5 раз превышал объем первичного раствора. ИПС также предварительно насыщали метаном. Процесс высаливания продолжался до тех пор, пока раствор не становился светлым. Затем образовавшуюся взвесь отфильтровывали. Собранный на фильтре порошок фуллерита сушился на воздухе в течение 5–10 часов.

### 2.2. Методы исследования

Структуру полученного осадка определяли из анализа ИК-спектров и рентгеновских дифрактограмм. ИК-спектры регистрировали спектрометром Perkin-Elmer Spectrum 100 с приставкой UATR. Рентгенограммы были получены с помощью дифрактометра ДРОН АДП-1, используя монохроматическое  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение.

Спектры ЯМР высокого разрешения на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали при комнатной температуре с использованием ЯМР-спектрометра Varian Unity Inova 500M WB с рабочей частотой для протонов 500 МГц. Для получения спектров высокого разрешения твердых препаратов фуллерита применяли вращение образцов под магическим углом (MAS) с частотой 5 кГц.

### 2.3. Детали расчетов

Наши расчеты по ассоциатам  $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{60}$  выполнены с использованием комплекса программ Gaussian 03 [11]. Предварительная оптимизация геометрии и расчет частот гармонических колебаний для пробных структур синглетных и триплетных состояний выполнены с использованием сравнительно небольшого базиса 6-31G [12]. Структуры, соответствующие локальным минимумам полной энергии, были оптимизированы с использованием большого базиса 6-311G\* (11s5p1d)/[4s3p1d].

В качестве обменно-корреляционного функционала  $V_{xc}$  был выбран BPW91-функционал, состоящий из обмена по Веске [13] и корреляции, предложенной Perdew и Wang [14]. В целом, результаты [15–17], полученные для фуллеренов с использованием метода функционала плотности и методов, использующих гибридные функционалы, включающие хартри–фоковский обмен, различаются незначительно. Поскольку при расчете с гибридными функционалами необходимо вычисление нескольких обменов в каждой точке численного интегрирования, BPW91-метод, как правило, требует меньшего времени расчетов.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные образцы представляли собой блестящие порошки черного цвета. Исследования с помощью оптического микроскопа показали, что порошки состоят из достаточно крупных (до нескольких мкм) разнообразных по форме частиц с неровными краями, слоистой поверхностью и, в некоторых случаях, зеркальными плоскостями, характерными для монокристаллов. Имеется также некоторое количество мелких частичек микронного и субмикронного размеров. На дифрактограмме образца, полученного осаждением, присутствуют основные пики, характерные для фуллерита  $C_{60}$  с ГЦК-решеткой. При этом параметр его ГЦК-решетки ( $a_0$ ) составляет  $14,22 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , тогда как для исходного фуллерита  $a_0 = 14,16 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

Две наиболее интенсивные полосы поглощения ( $nn$ ) в ИК-спек-

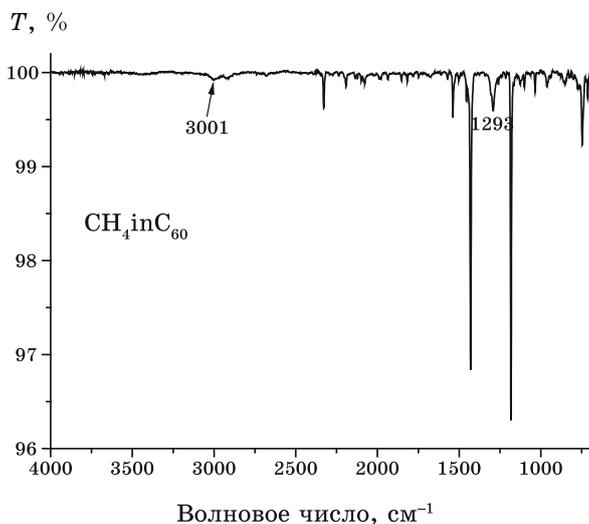
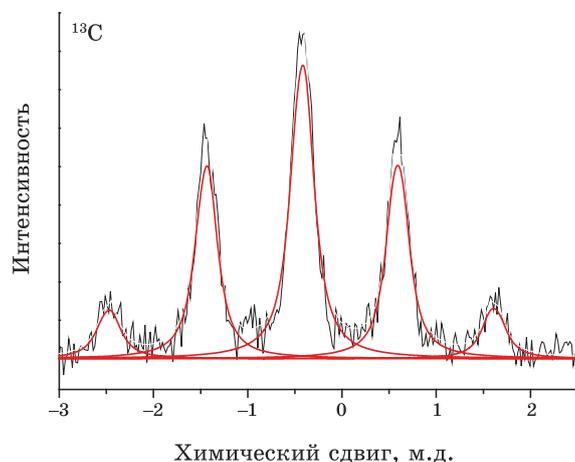


Рис. 1. ИК-спектр фуллерита  $(CH_4)_x C_{60}$ .

трах, как исходного фуллерита, так и полученного осаждением (рис. 1), совпадают по своему положению с ИК-активными модами ( $F_{1u}$ ) высокосимметричной ( $I_h$ ) молекулы  $\text{C}_{60}$  (1182,7 и 1429,7  $\text{cm}^{-1}$ ) [18]. ДХБ (дихлорбензол) проявляется в ИК-спектрах в виде нескольких  $nn$ , наиболее интенсивные из которых располагаются при 746,2 и 1034,4  $\text{cm}^{-1}$ . Появление этих полос в ИК спектре свидетельствовало о неудачном синтезе. Образцы из таких синтезов далее не исследовались. Метан в ИК-спектре проявляется в виде двух  $nn$ : при 3001 и 1297  $\text{cm}^{-1}$ . ИК-спектр газообразного метана хорошо известен (см., например, [19]). Вследствие высокой симметрии метана, частоты нормальных колебаний совпадают с положением максимума  $Q$  ветви в спектре газа ( $\nu_3 = 3020$ ,  $\nu_4 = 1305$   $\text{cm}^{-1}$  соответственно [19]). Таким образом, переход молекулы метана из газовой фазы в октапору фуллерита сопровождается «покраснением» нормальных колебаний (на 19 и 8  $\text{cm}^{-1}$  для  $\nu_3$ - и  $\nu_4$ -колебаний).

Наиболее интенсивный пик в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР фуллерита, интеркалированного метаном, расположен при 143,6 м.д., что находится в хорошем соответствии с литературными данными (143,6 м.д. для фуллерита  $\text{C}_{60}$ , интеркалированного инертными газами, [2] и 143,7 м.д. для чистого фуллерита  $\text{C}_{60}$  [20]). Этот пик связан с резонансом высокосимметричной молекулы  $\text{C}_{60}$ , которая вращается в твердом теле с высокой скоростью (коэффициент вращательной диффузии составляет  $\approx 2 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  [21]). Ширина пика на спектре  $(\text{CH}_4)_x\text{C}_{60}$ , полученном при вращении образца под магическим углом, составляет всего 0,11 м.д.

Молекула метана представлена в спектре  $^{13}\text{C}$  пятью хорошо разрешенными пиками (рис. 2). Положение максимумов отдельных



**Рис. 2.** Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР соединения  $(\text{CH}_4)_x\text{C}_{60}$  в области сигнала от молекул метана.

**ТАБЛИЦА 1.** Химический сдвиг ( $\delta$ ), ширина на полувысоте (FWHM) и относительная интегральная интенсивность ( $I_r$ ) пиков метана в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР фуллерита  $(\text{CH}_4)_x\text{C}_{60}$ .

Пик	$\delta$ , м.д.	$I_r$ , отн. ед.*	FWHM, м.д.
1	-2,46 (-1,5)	1,01 (1)	0,33
2	-1,44 (-1,9)	3,08 (4)	0,25
3	-0,43 (-2,3)	4,80 (6)	0,26
4	0,60 (-2,7)	3,15 (4)	0,25
5	1,60 (-3,1)	0,97 (1)	0,30

*Примечание:* в скобках представлены теоретические значения интенсивностей при расщеплении на 4-х эквивалентных протонах.

пиков, их полуширины и интенсивности представлены в табл. При подавлении взаимодействия с протонами метан проявляется в виде одиночного пика с максимумом при  $-0,42$  м.д. Отметим здесь, что метан в газовой фазе над метан-гидратом при давлении 1–3 МПа (10–30 атм.) проявляется в виде пика при  $-10,6$  м.д. [22]. Таким образом, переход из газовой фазы в октапору фуллерита приводит к смещению положения резонанса от метановой молекулы на 10 м.д.! Интересно отметить, сигнал молекулы метана, помещенной в маленький каркас ( $5^{12}$ ) метан-гидрата, находят при  $-3,8$  м.д. [22] или  $-4,3$  м.д. [23], а в большой каркас ( $5^{12}6^2$ ) — при  $-6,9$  м.д. [22] или  $-6,7$  м.д. [23]. Поскольку во всех случаях размер полости превышает размер молекулы метана, наблюдаемый сдвиг напрямую связывать с размером нельзя.

Из соотношения интегральных интенсивностей пиков метана ( $-0,42$  м.д.) и фуллерена (143,6 м.д.) было определено соотношение числа атомов углерода метана и фуллерена (1,0:33,6). Таким образом, состав исследуемого образца можно записать как  $(\text{CH}_4)_{0,56}\text{C}_{60}$ .

Расчеты показали, что энергетически образование ассоциатов  $\text{CH}_4\cdot\text{C}_{60}$  невыгодно при любой взаимной ориентации молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_{60}$ . Тем не менее, при комнатной температуре метан удерживается решеткой фуллерита длительное время практически без потери массы [6], а при повышении температуры выделяется из  $(\text{CH}_4)_x\text{C}_{60}$  вплоть до начала сублимации фуллерена [8]. Из этих данных следует, что только энтропийный фактор и диффузионные затруднения препятствуют метановой разрядке  $(\text{CH}_4)_x\text{C}_{60}$ . Однако окончательный ответ на этот вопрос может дать только прямое моделирование октапоры фуллерита.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переход молекулы метана из газовой фазы в октапору фуллерита

сопровождается «покраснением» нормальных колебаний (на 19 и 8  $\text{см}^{-1}$  для  $\nu_3$ - и  $\nu_4$ -колебаний). В  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектре при подавлении взаимодействия с протонами метан проявляется в виде одиночного пика с максимумом при  $-0,42$  м.д., что на 10 м.д. выше положения этого пика метана в газовой фазе. Квантово-химические расчеты показали, что образование ассоциатов  $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{60}$  в газовой фазе энергетически невыгодно при любой взаимной ориентации молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_{60}$ .

Эта работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 09-03-00579-а).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **3**: 262 (1991).
2. G. E. Gadd, S. Moricca, S. J. Kennedy et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **58**: 1823 (1997).
3. Y. M. Shul'ga, V. M. Martynenko, S. N. Polyakov et al., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **54**: 341 (2009).
4. G. E. Gadd, M. Blackford, S. Moricca et al., *Science*, **277**: 933 (1997).
5. G. E. Gadd, P. J. Evans, S. Kennedy et al., *Fullerene Sci. Technol.*, **7**: 1043 (1999).
6. B. Morosin, R. A. Assink, R. G. Dunn et al., *Phys. Rev. B*, **56**: 13611 (1997).
7. G. H. Kwei, F. Trouw, B. Morosin et al., *J. Chem. Phys.*, **113**: 320 (2000).
8. Ю. М. Шульга, В. Е. Мурадян, В. М. Мартыненко и др., *Масс-спектрометрия*, **2**: 41 (2005).
9. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo et al., *Low Temp. Phys.*, **33**: 1068 (2007).
10. A. V. Dolbin, N. A. Vinnikov, V. G. Gavrillo et al., *Low Temp. Phys.*, **35**: 226 (2009).
11. M. J. Frisch et al., *Gaussian 03, Revision E.01* (Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc.,: 2003).
12. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger et al., *J. Chem. Phys.*, **72**: 650 (1980).
13. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**: 3098 (1988).
14. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**: 13244 (1992).
15. Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **109**: 5656 (2005).
16. S. P. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos et al., *J. Phys. Chem. A*, **111**: 10439 (2007).
17. G. Zhang and C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. A*, **111**: 1554 (2007).
18. D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang et al., *Chem. Phys. Lett.*, **179**: 181 (1991).
19. К. Накамото, *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений* (Москва: Мир: 1966).
20. R. A. Assink, J. E. Shirber, D. A. Loy et al., *J. Mater. Res.*, **7**: 2136 (1992).
21. C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer et al., *J. Phys. Chem.*, **95**: 9 (1991).
22. S. F. Dec, K. E. Bowler, L. L. Stadterman et al., *J. Phys. Chem. A*, **111**: 4297 (2007).
23. Y.-T. Seo and H. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**: 1085 (2003).