

HEXAGONAL MODIFICATION OF FULLERITE C₆₀: MECHANISM OF FORMATION AND PHASE TRANSITIONS

**Arkhangelskii I.V., Skokan E.V. *, Shakirzyanova E.B., Tamm N.B., Chelovskaya N.V.,
Velikodnyi Yu.A., Nikulin M.M., Petrov V.G., Spiridonov F.M.**

Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119992, Russia

Since the synthesis of crystalline fullerite C₆₀, the question arose of whether a fullerite modification with the hexagonal closed-packed structure (h.c.p.), which is less stable than the face-centered cubic (f.c.c.) structure, is really existed. Some solvates and clathrates of C₆₀ were found to crystallize to form the hexagonal sublattice [1] that can transform into the h.c.p. structure after removing a solvent. It was established (see, for example, Ref. 2) that the h.c.p. phase of fullerite can be obtained by thermolysis of some clathrates of C₆₀. However, earlier methods provided only microscopic quantities of the hexagonal modification of C₆₀ that made it difficult to study its physico-chemical properties. We have developed the procedure of bulk synthesis of the h.c.p. modification of C₆₀ – so called cryosynthesis, which was further modified in cryoextraction.

The aim of this work was to underline the mechanism of formation of h.c.p. precursors under cryosynthesis conditions and to study the h.c.p.-f.c.c. transition in detail.

X-ray diffraction analysis (XRD) of cryogranules at low temperatures indicated that layers of X-ray amorphous, highly-dispersed fullerene C₆₀ (probably, in the form of nanoclusters) occur between large crystallites of an aromatic solvent.

To study crystallization of C₆₀ under cryosynthesis conditions, two series of samples were used: I (C₆₀-benzene-hexane) and II (C₆₀-benzene-acetone). They were synthesized using the following procedure. A saturated solution of C₆₀ in benzene was sprayed into a large volume of liquid nitrogen; the cryogranules obtained were placed into extractant (n-hexane or acetone) cooled to 255 K. The mixture was allowed to stand until solidified aromatic solvent was completely dissolved. The precipitate formed was filtered off, washed, dried in air, and thermally treated.

The mechanism of formation of fullerite C₆₀ at cryoextraction is different for series I and II. When n-hexane was used as an extractant (series I), a

rather stable suspension was formed at once after cryogranules were dissolved. The XRD pattern of isolated material indicated poorly crystallized h.c.p. phase with great number of defects. After continued extraction, fine crystals precipitated, which were identified as the clathrate of C₆₀ with n-hexane.

Extraction with acetone (series II) led to the formation of poorly crystallized precipitates of the h.c.p. phase independent of the extraction time.

In addition to XRD, thermal analysis (TD and DSC) and IR and mass spectrometry were used to study the samples of both series. When crystalline matrix of solvent is destroyed, C₆₀ species make effort to form more stable f.c.c. phase. In the first stage, f.c.c. structure has great number of defects due to a high rate of crystallization. However, the solubility of fullerene in n-hexane is not equal to zero; therefore, the clathrate is formed in the saturated solution-solid phase system, which likely is less soluble than fullerite. Owing to this clathrate, the hexagonal sublattice of fullerene is formed. The solubility of C₆₀ in acetone is close to zero; therefore, the formation of clathrate is impossible, and the h.c.p. structure with defects is conserved. The thermal treatment of these samples under dynamic vacuum at 750 K for several hours leads predominantly to h.c.p. phase when n-hexane was used, while with acetone, the defected h.c.p. phase was formed. No phase transitions were observed upon heating the sample until degradation of the fullerene framework (ca. 1200 K).

The h.c.p. structure was found to transform into f.c.c. structure under mechanical treatments with shearing deformations (grinding, compression in one-axis direction etc.). However, this transition was not observed under hydrostatic compression. The regularities revealed allow one to suggest the martensite type of the transition. Disordered polytypic phases are likely to occur in the samples under study.

* Fax: (095) 939 12 40

E-mail: skokan@phys.chem.msu.ru

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, projects no. 01-03-32994.

References

1. Dyachenko OA, Graja A. Crystal structure of C₆₀ and C₇₀ compounds. *Fullerene Science and Technology* 1999;7(3):317-385.
2. Ceolin R, Tamarit JL, Barrio M, Lopez DO, Toscani S, Allouchi H, Agafonov V, Szwarc H.

Solid-State studies on a cubic 1:1 solvate of C₆₀ grown from dichloromethane and leading to another hexagonal C₆₀ polymorph. *Chem Mater* 2001;13:1349-1355.

3. Arkhangel'skii I, Skokan E, Velikodnyi Yu, Chernyshev V, Sidorov L. Synthesis of Hexagonal Close-Packed Phase of C₆₀ fullerite. *Dokl Phys Chem* 1998;363(4-6):413-415.

ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ФУЛЛЕРИТА C_{60} – МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

**Архангельский И.В., Скокан Е.В. *, Шакирзянова Э.Б., Тамм Н.Б., Человская Н.В.,
Великодный Ю.А., Никулин М.М., Петров В.Г., Спиридонов Ф.М.**

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119992, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Россия

Введение

С момента получения фуллерита C_{60} кристаллизацией из ароматических растворителей возник вопрос о существовании гексагональной плотноупакованной (ГПУ) фазы этого фуллерита – менее стабильной, чем гранецентрированная кубическая (ГЦК). Некоторые сольваты и клатраты фуллерита C_{60} образуют при кристаллизации гексагональную подрешетку молекул фуллерена [1], что может привести к образованию ГПУ фазы после удаления растворителя. В серии работ (см. напр. [2]) показана возможность образования ГПУ фазы фуллерита C_{60} в процессе термолита некоторых сольватов на основе фуллерита C_{60} . Методы синтеза, использованные в этих работах, позволяют получать микроколичества ГПУ фазы, что делает проблематичным дальнейшие, детальные исследования физико-химических свойств этой фазы. В нашей работе [3] использован метод криосинтеза, позволяющий получать представительные количества препарата. В дальнейшем этот метод был трансформирован в метод криоэкстракции как более простой и удобный в реализации.

Вопрос о механизме образования прекурсоров ГПУ фазы в условиях криосинтеза не рассматривался, а особенности перехода ГПУ – ГЦК детально не изучались. Целью настоящей работы является анализ условий образования прекурсоров ГПУ фазы при криосинтезе и исследование фазового перехода ГПУ – ГЦК.

Низкотемпературные дифракционные исследования криогранул показали, что фуллерен C_{60} в криогранулах находится в аморфном состоянии. Ароматический растворитель находится в кристаллическом состоянии. На месте наиболее интенсивной линии C_{60} ГЦК (111), на которую не накладываются линии бензола (п-ксилола), наблюдается область диффузного рассеяния. То

есть между большими кристаллитами ароматического растворителя находятся слои рентгеноаморфного, высокодисперсного фуллерена C_{60} (скорее всего, в виде нанокластеров).

Для исследования процессов кристаллизации C_{60} на стадии криоэкстрагирования были рассмотрены две серии образцов: I (C_{60} -бензол/н-гексан); II (C_{60} -бензол/ацетон), синтезированные по следующей методике. В большой объем жидкого азота распылялся насыщенный раствор C_{60} в бензоле, полученные криогранулы переносили в охлажденный до 255 К экстрагент. В качестве экстрагентов использовали н-гексан или ацетон. Смесь выдерживалась до полного растворения твердого ароматического растворителя. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали, сушили на воздухе, затем подвергали термической обработке.

При криоэкстракции образование фуллерита C_{60} протекает различным образом для серий I и II. При экстракции н-гексаном (серия I) сразу после растворения криогранул образуется достаточно устойчивая взвесь. РФА выделенных частиц фиксирует плохо закристаллизованную, сильно дефектную ГЦК фазу. Если продолжить экстракцию, образуется мелкокристаллический осадок представляющий собой клатрат фуллерита C_{60} с н-гексаном. При экстрагировании ацетоном (серия II) образуются только плохо фильтрующиеся слабо закристаллизованные осадки, представляющие ГЦК фазу вне зависимости от времени экстракции. Кроме РФА образцы обеих серий изучались термоаналитическими методами (ТГ и ДСК), ИК- и масс-спектроскопией. При разрушении кристаллической матрицы растворителя наночастицы C_{60} стремятся образовать наиболее устойчивую - ГЦК фазу. Из-за высокой скорости кристаллизации на первом

* Факс: (095) 939 12 40

E-mail: skokan@phys.chem.msu.ru

этапе получается сильно дефектная ГЦК упаковка. Но поскольку растворимость фуллерена в н-гексане не нулевая, то в системе насыщенный раствор – твердая фаза происходит образование клатрата, который, по-видимому, менее растворим, чем сам фуллерит. Образование клатрата ведет к формированию гексагональной подрешетки фуллеренов. Для ацетона растворимость C_{60} практически нулевая и образование клатрата не происходит, т.е. сохраняется дефектная ГЦК структура. Термическая обработка этих продуктов в динамическом вакууме при температуре ~ 750 К в течение нескольких часов приводит к образованию преимущественно ГПУ фазы при экстракции н-гексаном и дефектной ГЦК фазы при использовании ацетона. Дальнейший нагрев до температуры распада углеродного каркаса C_{60} (~ 1200К) не выявил никаких фазовых переходов.

Механическое воздействие на образцы ГПУ фазы фуллерита C_{60} со сдвиговой деформацией – растирание, одноосное сжатие приводит к превращению ГПУ в ГЦК решетку. А гидростатическое сжатие не приводит к фазовому превращению. Выявленные

закономерности протекания превращения дают основание полагать, что оно имеет мартенситный характер. Вероятно существование в исследуемых образцах разупорядоченных политипных фаз.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 01-03-32994).

Литература

1. Dyachenko OA, Graja A. Crystal structure of C_{60} and C_{70} compounds. Fullerene Science and Technology 1999;7(3):317-385.
2. Ceolin R, Tamarit JL, Barrio M, Lopez DO, Toscani S, Allouchi H, Agafonov V, Szwarc H. Solid-State studies on a cubic 1:1 solvate of C_{60} grown from dichloromethane and leading to another hexagonal C_{60} polymorph. Chem Mater 2001;13:1349-1355.
3. Arkhangel'skii I, Skokan E, Velikodnyi Yu, Chernyshev V, Sidorov L. Synthesis of Hexagonal Close-Packed Phase of C_{60} fullerite. Dokl Phys Chem 1998;363(4-6):413-415.