

ХИМИЯ

УДК 593.194

ДОПИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА
(ТФДП)(C₆₀)₂(CS₂)₄ ИОДОМ

© 1996 г. Д. В. Конарев, Р. Н. Любовская, Ю. М. Шульга

Представлено академиком А.Е. Шиловым 13.09.95 г.

Поступило 13.09.95г.

В настоящее время активно исследуются молекулярные комплексы C₆₀ с органическими донорами [1, 2]. Использование различных типов органических молекул открывает широкие возможности для синтеза соединений с разнообразной упаковкой C₆₀ в кристалле. Эти соединения могут быть получены в виде прочных, устойчивых HS воздухе и достаточно больших монокристаллов. Как правило, перенос электронной плотности с донора на молекулу C₆₀ в молекулярных комплексах незначителен [2]. Однако особенности строения этих соединений таковы, что их свойства можно существенно менять допированием.

Известно, что допирование кристаллов C₆₀ щелочными металлами привело к получению сверхпроводников A_xC₆₀ (A - щелочной металл, x = 3) [3], в которых допант занимает пустоты между сферами C₆₀. Допирование монокристаллов C₆₀ иодом может приводить к получению соединений различной структуры [4], в том числе таких, в которых молекулы иода расположены между слоями C₆₀ [5]. Появилось также сообщение о допировании щелочными металлами молекулярных комплексов на основе C₆₀ [6].

В настоящем сообщении представлены результаты первой работы по газофазному допированию иодом кристаллов молекулярного комплекса (ТФДП)(C₆₀)₂(CS₂)₄, где ТФДП - органический донор тетрафенилдипиридилден (C₃₄H₂₄O₂). Комплекс был получен упариванием эквимольных растворов C₆₀ и ТФДП в сероуглероде CS₂ [7]. Полученные ромбовидные черные кристаллы с блестящей поверхностью имели линейные размеры 1-2 мм. Термогравиметрическое исследование показало, что кристаллы полностью теряют сероуглерод при 125°C. Для допирования использовали кристаллы комплекса (ТФДП)(C₆₀)₂(CS₂)₄, как содержащие, так и не содержащие растворитель. Допирование проводили насыщенными парами I, при 20°C в течение недели.

Изменения, происходящие при допировании, исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной (РФ) спектроскопии. Спектры возбуждали MgKα-излучением (hν = 1253.6 эВ). Подготовка образцов для исследования РФ-спектров описана в работе [8].

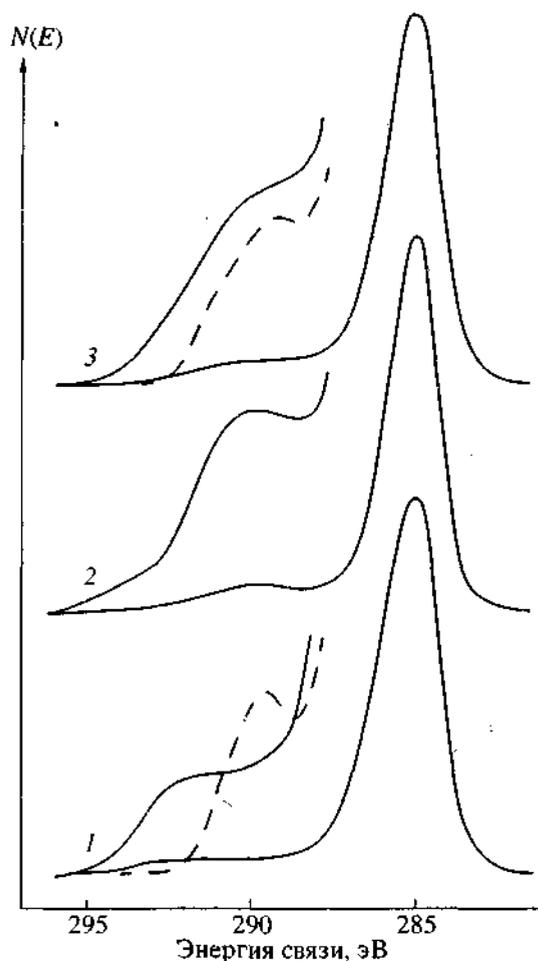


Рис. 1. РФ-спектры C1s кристаллов ТФДП (1), C₆₀ (2) и (ТФДП)(C₆₀)₂(CS₂)₄ (3). Пунктирной линией показана также сателлитная структура, сопровождающая пик C1s, для (ТФДП)I₃ (внизу) и (ТФДП)(C₆₀)₂I₁₀ (вверху). Все спектры нормированы на интенсивность основного пика C1s.

Институт химической физики в Черноголовке
Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.

Таблица 1. Данные, полученные с помощью РФ-спектроскопии

№ образца	Состав кристалла (хим. анализ)	dC1s, эВ	hw_p , эВ	$I3d_{5/2}$, эВ	a' , эВ	n^{pbc}
1	(ТФДП)(C ₆₀) ₂ (CS ₂) ₄	1.9	25.5	—	—	—
2	(ТФДП)(C ₆₀) ₂ I ₃	1.9	22.8	619.3	1136.0	31.0
5	(ТФДП)(C ₆₀) ₂ I ₁₀	2.0	20.3	619.4	1136.0	—
4	C ₆₀	1.8	26.1	—	—	—
5	ТФДП	2.2	21.3	—	—	—
6	(ТФДП)I _{5,0}	2.0	18.3	619.7	1136.3	7.0
7	ET ₂ I ₃	не изм.	не изм.	619.0	1136.0	20.7
8	[Au(dddt) ₂]I ₇	не изм.	не изм.	619.5	не изм.	не изм.
9	[(ТФФ) ₂ (C ₆₀) ₂]I	2.1	не изм.	617.7	не изм.	214

Примечания. ТФДП - тетрафенилдипиралиден; ET - бис-(этилендитио)тетраиофульвален; dddt - 5,6-дигидро-1,4-дитиин-2,3-дитиол; [ТФФ] - катион тетрафенилфосфония. Образцы 2 и 3 получены при допировании иодом соответственно кристаллов (ТФДП)(C₆₀)₂(CS₂)₄ и кристаллов (ТФДП)(C₆₀)₂(CS₂)₄, из которых путем прогрева предварительно были удалены молекулы растворителя CS₂. Образцы 7-9 предоставлены Э.Б. Ягубским и Н.Г. Спицыной.

Из табл. 1 видно, что энергия связи (E_{cb}) $I3d_{5/2}$ в иодированных кристаллах (образцы 2, 3 и 6) меньше аналогичной величины для ионов I⁻ (образец 9) и I₃⁻ (образец 7), о том, что сдвиг пика $I3d_{5/2}$ связан с зарядом атомов иода, а не с релаксационными процессами при фотоионизации, свидетельствует приблизительное равенство модифицированного оже-параметра a' ($a' = E_{cb}(I3d_{5/2}) - E_{кин} - [I(M_4N_{4.5}N_{4.5})]$) для всех приведенных в табл. 1 солей. Согласно [9], $da' = 2dR_{ex}$, где R_{ex} - энергия внеатомной релаксации. Следовательно, $dE_{cb}(I3d_{5/2})$ равно приблизительно $e(I3d_{5/2})$, где e - значение орбитальной энергии, рассчитанное методом Хартри-Фока [10], и может быть использовано для оценки заряда или состава иона I_k⁻. С учетом этого обстоятельства экспериментальные данные по E_{cb} (табл. 1) можно рассматривать как свидетельство того, что при допировании формируются ионы I_k⁻, где $k > 5$.

Атомное отношение $[C/I]^{pbc}$, рассчитанное из измеренных интегральных интенсивностей пиков C1s и $I3d_{5/2}$ с учетом фотоэлектронных сечений ионизации [11], находится в хорошем соответствии с данными химического анализа. Так, для образца № 3 числа атомов иода, приходящиеся на одну молекулу комплекса, равны 10.0 и 10.5 при расчете из данных химического анализа и РФ-спектров соответственно. В этом смысле процесс внедрения иода в кристалл более корректно называть не допированием, а иодированием.

На рис. 1 приведен РФ-спектр C1s кристалла (ТФДП)(C₆₀)₂(CS₂)₄. Со стороны более высоких энергий от основного пика в увеличенном масштабе показана сателлитная структура, сопровождающая основной пик C1s. На рис. 1 также показана сателлитная структура для C₆₀, ТФДП и

иодированных кристаллов. Для иодированных образцов основные пики на рисунке не приведены, поскольку они мало отличаются от пиков исходных образцов (табл. 1). Для более наглядного сравнения все спектры нормированы на пиковую интенсивность линии C1s. Происхождение сателлитного пика в случае фуллерена однозначно связывается с плазменными осцилляциями р-электронов [12]. Для других образцов, помимо потерь на возбуждение р-плазмона, в этом диапазоне могут наблюдаться потери, связанные с электронными переходами из занятых в свободные состояния.

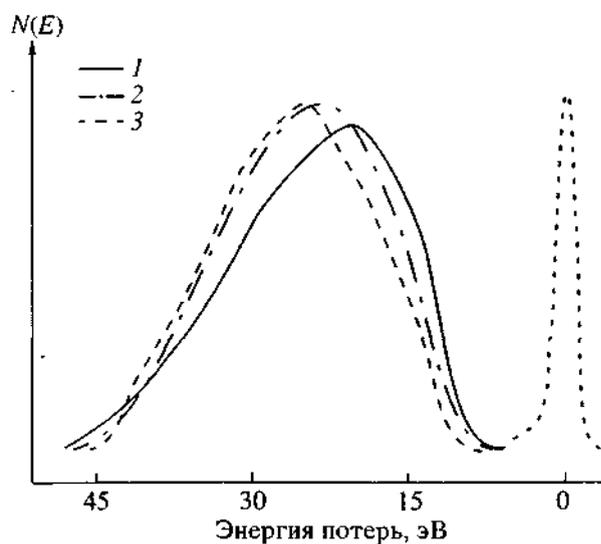


Рис. 2. Спектры потерь (в области плазменных колебаний всевалентных электронов), сопровождающие пик C1s, для кристаллов (ТФДП)(C₆₀)₂(CS₂)₄ до и после допирования. Номер спектра на рисунке соответствует номеру образца в табл. 1. Пунктиром показан РФ-пик C1s (в уменьшенном по шкале интенсивностей масштабе). Фон вычтен по методике, описанной в [13].

Из рисунка видно, что по своему положению сателлитные пики для (ТФДП)(C₆₀)₂(CS₂)₄ и фуллерена достаточно близки, что в общем-то понятно, так как основной вклад в спектр C1s в обоих случаях дают атомы углерода фуллерена. После допирования происходит смещение основного сателлитного пика в сторону меньших энергий потерь. Это смещение означает существенное влияние процесса иодирования на функцию потерь и, следовательно, на электронную структуру исследуемых кристаллов.

На рис. 2 представлены спектры потерь в области возбуждения плазменных осцилляций всех валентных электронов для комплекса (ТФДП)(C₆₀)₂(CS₂)₄ до и после допирования. Из рис. 2 видно, что, энергия основного плазмона (обозначенная как hw_p в табл. 1) уменьшается при допировании, причем уменьшение тем больше, чем больше содержание иода в образце. Это может означать, что увеличивается поляризуемость электронов внутренних по отношению к валентным. Изменение поляризуемости внутренних электронов при допировании может происходить, например, за счет вклада 4d-электронов иода, энергия связи которых составляет всего 50 эВ. Однако нельзя исключать и того, что плотность валентных электронов в области плазменных осцилляций при допировании может уменьшаться. Разделить вклады обоих этих причин пока не представляется возможным.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при обработке кристаллов комплекса (ТФДП)(C₆₀)₂(CS₂)₄ парами иода происходит существенное изменение электронной структуры, кристаллов, приводящее к уменьшению энергии плазменных осцилляций валентных электронов. Иод, проникающий в поры кристаллов, формирует ионы с небольшим эффективным заря-

дом, приходящимся на один атом, т.е. I_k^- , где $k > 5$. Число атомов иода, приходящееся на одну молекулу комплекса в кристалле, может достигать больших величин (вплоть до 10). Внедрение иода сопровождается вытеснением молекул растворителя CS₂. Допирование приводит также к увеличению проводимости кристаллов (ТФДП)(C₆₀)₂(CS₂)₄ с 10⁻⁷ до 10⁻⁸ (Ом*см)⁻¹.

Авторы благодарят Э.Б. Ягубского и Н.Г. Спицыну за предоставленные образцы. Работа выполнена при финансовой поддержке научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 95087).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang P., Lee W., Shcherbacova I. // Synth. Met. 1994. V. 64. P. 319-322.
2. Saito G., Teramoto T., Otsuka A. et al. // Ibid. P. 359-365.
3. Haddon R.C., Hebard A.F., Rosseinsky M.J. et al. // Nature. 1990. V. 347. P. 320-321.
4. Kobayashi M., Akahama Y., Kawamura H. et al. // Solid State Commun. 1992. V. 81. P. 93-96.
5. Zhu Q., Cox D.E., Fisher J.E. et al. // Nature. 1992. V. 355. P. 712-713.
6. Saito G., Otsuka A., Zakhidov A.A. et al. // Abstracts of IWFAС-95. P. 9.
7. Конарев Д.В., Любовская Р.Н., Рацупкина О.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 10. С. 2068.
8. Шульга Ю.М., Моравский А.П., Лобач А.С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. С. 137-140.
9. Mason M.G. // Phys. Rev. 1983. V. B27. P. 746-748.
10. Gelius U. // Phys. Scr. 1974. V. 9. P. 133-135.
11. Methods of Surface Analysis / Ed. A.W. Czanderna. Amsterdam: Elsevier Scientific Company, 1975.
12. Shul'ga Yu.M., Ruhtsov V.I., Lobach A.S. // Z. Phys. 1994. V. B93. P. 327-331.
13. Шульга Ю.М., Моравская Т.М., Гуров С.В. и др. // Поверхность. 1990. № 9. С. 155-156.