

УДК 539.89:541.44

ГИДРОФУЛЛЕРИТЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2020 г. В. Е. Антонов^а, А. В. Баженов^а, И. О. Башкин^а, Л. В. Зорина^а,
А. И. Колесников^б, С. С. Хасанов^а, В. К. Федотов^а, Т. Н. Фурсова^а, *

^аИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^бNeutron Scattering Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 37831 USA

*e-mail: fursova@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 12.01.2020 г.

После доработки 26.02.2020 г.

Принята к публикации 28.02.2020 г.

Работа подводит краткие итоги проводившихся в ИФТТ РАН на протяжении ряда лет экспериментальных исследований гидрофуллеритов $C_{60}H_x$ с содержанием водорода до $x \sim 60$ и более, полученных в результате насыщения фуллерита C_{60} водородом при давлениях до 9 ГПа и температурах до 500°C. В основном представлен обзор уже опубликованных данных. Часть результатов, относящихся к гидрофуллеритам с составами $x \sim 60$ и ~ 90 , публикуется впервые.

Ключевые слова: фуллерен, гидрофуллерит, водород, высокие давления, рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия, неупругое рассеяние нейтронов.

DOI: 10.31857/S1028096020100027

ВВЕДЕНИЕ

Разработанные в ИФТТ РАН методики синтеза гидридов в атмосфере газообразного водорода при давлениях до 9 ГПа и температурах до 800°C с последующей закалкой образцов под давлением до температуры 80 К позволяют получать относительно большие однофазные и гомогенные образцы с минимальным количеством дефектов и сохранять их для последующего исследования в метастабильном состоянии при атмосферном давлении [1, 2]. Количество вещества, синтезируемое в одном эксперименте, составляет от 30 до 500 мм³ в зависимости от давления, что достаточно для проведения измерений большинством имеющихся физических методов.

Эти методики были использованы для насыщения водородом различных форм углерода: нановолокон и нанотрубок, графита и фуллерита C_{60} . На базе углеродных нановолокон и нанотрубок получены новые соединения с составами до $C_{60}H_{0.88}$, устойчивые в вакууме при температурах до 450°C [3]. На основе графита синтезировано новое соединение с составом, близким к $C_{60}H_{0.88}$ [4]. Соединение представляет собой кристалл из гофрированных слоев графана в конформации “кресло” (chair), перпендикулярных гексагональной оси исходного графита. Образование этого многослойного графана сопровождается увеличением расстояния между слоями графита на 42% — от 3.36 до 4.77 Å.

В настоящей работе рассмотрены наиболее существенные результаты, полученные для гидрофуллеритов $C_{60}H_x$. В частности, при высоком давлении водорода синтезирован кристаллический гидрофуллерит $C_{60}H_{60}$ [5, 6], тогда как другие методы дают составы не выше $C_{60}H_{36}$. У гидрофуллерита $C_{60}H_x$ с $x = 24$ обнаружен ферромагнетизм при комнатной температуре [2]. Получен аморфный гидрофуллерит $C_{60}H_x$ с $x \approx 90$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала для гидрирования использовали порошок C_{60} чистотой 99.99% по отношению к C_{70} , полученный из фуллеренсодержащей сажи стандартным методом [7, 8] и затем превращенный в поликристалл путем сублимации в откачанной кварцевой ампуле при 600–650°C. Насыщение фуллерита водородом проводили при различных давлениях от 0.6 до 9 ГПа и температурах от 350 до 500°C в квазигидростатических камерах высокого давления типа “Тороид” [9]. Навеску фуллерита массой порядка 100 мг помещали в герметичную медную или свинцовую ампулу вместе с порошком AlH_3 , который был отделен от фуллерита тонкой палладиевой фольгой и использован в качестве внутреннего источника молекулярного водорода (подробнее методика описана в [2]). По завершении гидрирования, продолжавшегося от нескольких часов до нескольких суток, камеру высокого дав-

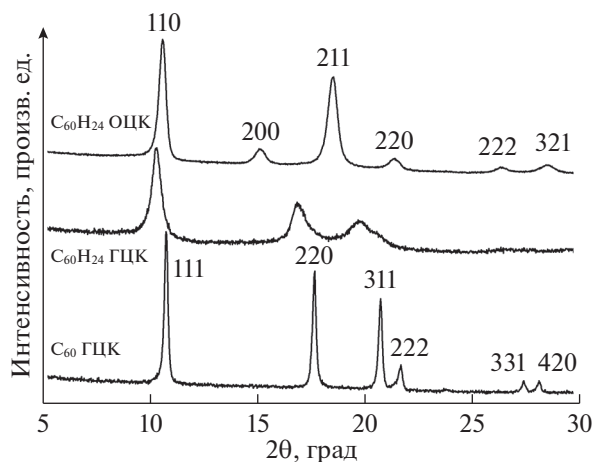


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы исходного фуллерита C_{60} с ГЦК-решеткой и гидрофуллеритов $C_{60}H_{24}$ с ГЦК- и ОЦК-решетками [2]. Образцы гидрофуллеритов были синтезированы в процессе выдерживания в течение 24 ч при давлении водорода 0.6 ГПа и температуре 350°C , а затем одни сутки находились при нормальных условиях. Дифрактограммы получены при комнатной температуре на дифрактометре SIEMENS D500 с использованием монохроматического излучения $\text{CuK}\alpha_1$.

ления резко (за 10–20 с) охлаждали до комнатной температуры, а затем медленнее до температуры жидкого азота. Давление снижали до атмосферного, образец извлекали из ампулы и хранили в жидком азоте вплоть до начала исследований.

Содержание водорода в синтезированных гидридах определяли в две стадии. Сначала образец нагревали от температуры кипения азота до комнатной в предварительно откачанной емкости известного объема и оценивали количество выделившегося водорода по его давлению. Водорода выделялось немного, атомное отношение было порядка $\text{H}/C_{60} = 3$. При комнатной температуре выделение полностью прекращалось менее чем через 1 ч, и потеря водорода при хранении образцов при нормальных условиях не наблюдалось в течение нескольких лет. Заметная деструкция гидрофуллеритов начиналась при нагреве в вакууме до 500°C . Вторая стадия определения количества водорода в образцах заключалась в сжигании навески около 2 мг гидрида в токе кислорода при 1400°C и взвешивании продуктов горения, H_2O и CO_2 . Относительная погрешность измерения составляла 3%.

Как кинетика гидрирования, так и достигнутый состав по водороду образцов $C_{60}H_x$, полученных в одинаковых условиях, сильно менялись от опыта к опыту, поэтому построить барические зависимости равновесной концентрации водорода в фуллерите при температурах от 350 до 500°C не удалось. Можно лишь утверждать, что с увеличе-

нием давления водорода от 0.6 до 5 ГПа его содержание в образцах $C_{60}H_x$ возрастало от $x \approx 24$ до $x \approx 60$ [5, 6]. Исходный фуллерит C_{60} был черного цвета; образцы $C_{60}H_x$ с $x = 24$ – желтоватыми или коричневатыми, а образцы с $x \geq 36$ – белыми.

Исследование гидрофуллеритов методом неупругого рассеяния нейтронов проводили на спектрометре KDSOG-M в ОИЯИ (г. Дубна). Рентгеноструктурные измерения выполняли при комнатной температуре на дифрактометре SIEMENS D500 с использованием монохроматического излучения $\text{CuK}\alpha_1$. ИК-спектры порошковых образцов измеряли с помощью фурье-спектрометра IFS-113v при комнатной температуре в спектральном диапазоне $400 \leq \nu \leq 5000 \text{ см}^{-1}$ (62–620 мэВ) с разрешением 4 см^{-1} (0.5 мэВ). Полученные спектры пропускания $T(\nu)$ были затем преобразованы в спектры оптической плотности $A(\nu) = -\ln(T)$, для чего сначала строили спектр $A^* = -\ln(T)$, затем вычитали из него монотонную “базовую линию”, обусловленную, главным образом, рассеянием света на частицах порошка. Следует, однако, отметить, что спектр $A(\nu) = kd$ отличается от спектра коэффициента поглощения $k(\nu)$, так как в случае порошковых образцов неизвестна толщина d .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура $C_{60}H_x$

При нормальных условиях фуллерит имеет ГЦК-решетку, состоящую из молекул C_{60} [10]. В гидрофуллеритах “молекулы” $C_{60}H_x$ образуют либо ГЦК-, либо ОЦК-решетку. Например, образец гидрофуллерита $C_{60}H_{36}$, синтезированный в [11], имел ГЦК-решетку (частное сообщение авторов [11]), а в [12] у гидрофуллерита близкого состава была ОЦК-решетка. Мы провели 12 синтезов образцов $C_{60}H_x$ с составами $x = 24$ –32, полученными в результате выдерживания порошка C_{60} в течение 24 ч при $T = 350^\circ\text{C}$ и давлениях водорода от 0.6 до 3 ГПа [2]. Оказалось, что примерно половина этих образцов имела ГЦК-решетку, а другая половина – ОЦК. Зависимости структуры от условий синтеза не наблюдалось. Типичные дифрактограммы исходного C_{60} и гидрофуллеритов с ГЦК- и ОЦК-решетками приведены на рис. 1.

В гидрофуллеритах $C_{60}H_x$ с $x > 36$, полученных при давлениях водорода выше 3 ГПа, увеличение времени синтеза приводило к переходу из ГЦК- в ОЦК-фазу без заметного изменения состава образцов по водороду. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости удельного объема ГЦК- и ОЦК-гидрофуллеритов. Видно, что при $x > 36$ объем ОЦК-образцов практически перестает меняться. Меньший удельный объем ОЦК-

фазы повышает ее термодинамическую устойчивость относительно ГЦК-фазы за счет уменьшения члена PV в энергии Гиббса системы $C_{60}-H_2$. Возможно, это является основной причиной наблюдаемого перехода ГЦК \rightarrow ОЦК в гидрофуллеритах при высоких давлениях.

Температура 500°C близка к верхнему пределу термической устойчивости гидрофуллеритов. Гидрирование C_{60} в течение 1–3 ч при температурах 550 и 600°C приводит к получению неоднородных образцов, в которых присутствуют две ГЦК-фазы с меньшими параметрами решетки. После обработки при 700°C в течение 1 ч рефлексы кристаллической решетки практически исчезают, а при 800°C за 1 ч образец полностью переходит в нанокристаллическое состояние с ближним порядком графита.

Два состояния водорода в гидрофуллеритах

Выше было отмечено, что в гидриде $C_{60}H_x$ наблюдались два состояния водорода. Водород первого типа выделялся из образцов при нагреве от 80 K до комнатной температуры. Его количество не превышало атомное отношение $H/C_{60} = 3$. Низкая температура выделения свидетельствует о том, что этот водород был слабо связан с углеродным каркасом фуллерита. Температура около 500°C , при которой выделяется водород второго типа, указывает на химическую связь такого водорода с C_{60} . Эти выводы подтверждаются результатами изучения неупругого рассеяния нейтронов.

В [13] образец $C_{60}H_{27}$, синтезированный при $P = 0.6\text{ ГПа}$ и $T = 350^\circ\text{C}$, был исследован методом неупругого рассеяния нейтронов при 85 K сначала в закаленном виде, а затем – после отжига при 300 K в течение 35 ч. Отжиг уменьшил содержание водорода в образце на $\Delta x = 2.8 \pm 0.2$. Состав отожженного образца был $x = 23.5 \pm 2.5$. Рентгенодифракционное исследование при $T = 85\text{ K}$ показало, что у закаленного образца была ОЦК-решетка с параметром $a = 12.00\text{ \AA}$, и этот параметр уменьшился до $a = 11.72\text{ \AA}$ после отжига при 300 K .

Полное сечение рассеяния нейтронов для атомов водорода намного больше, чем для атомов углерода ($\sigma^H = 82.02\text{ барн}$, $\sigma^C = 5.551\text{ барн}$ [14]), поэтому спектры неупругого рассеяния нейтронов гидрофуллеритов в основном определяются рассеянием на водороде. Приведенная на рис. 3 разность таких спектров, измеренных на образце гидрофуллерита до и после его отжига при 300 K , представляет собой спектр водорода, удаленного из образца отжигом. Видно, что разностный спектр имеет низкую интенсивность при значениях энергии в области межмолекулярных колебаний фуллерита при $E < 4\text{ мэВ}$ и в области деформационных колебаний C–H-связи в углеводородах при $E > 100\text{ мэВ}$. Это означает, что

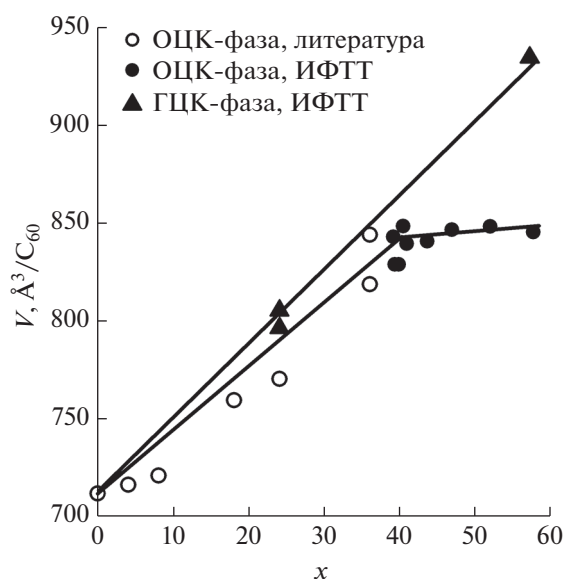


Рис. 2. Удельные объемы V гидрофуллеритов $C_{60}H_x$ и $C_{60}D_x$ как функция среднего состава x по водороду, $x = H(D)/C_{60}$. Для синтеза дейтерированных образцов использовали AlD_3 . В пределах экспериментальной погрешности удельный объем гидрофуллеритов не менялся при замене протия на дейтерий.

“избыточный” водород не был химически связан с молекулами C_{60} . Вероятнее всего, этот “избыточный” водород в форме молекул H_2 занимал междоузлия в ОЦК-решетке гидрофуллерита. Такой вывод был сделан в [13] на основании наличия пиков вблизи $12, 18, 30$ и 45 мэВ в разностном спектре неупругого рассеяния нейтронов (рис. 3), что близко к значениям энергии переходов в спектре ротационных колебаний свободной молекулы H_2 [15] (вертикальные стрелки на рис. 3).

Положения экспериментальных пиков при 30 и 45 мэВ согласуются со значениями энергии $\Delta E_{1 \rightarrow 2} = 29.4\text{ мэВ}$ и $\Delta E_{0 \rightarrow 2} = 44.1\text{ мэВ}$ для молекулярного водорода. Низкая интенсивность пика при 45 мэВ обусловлена тем, что он соответствует переходу между ротационными состояниями в молекулах пара-водорода, которые рассеивают нейтроны когерентно [15]. Средняя энергия пиков при 12 и 18 мэВ равна 15 мэВ , что близко к значению $\Delta E_{0 \rightarrow 1} = 14.7\text{ мэВ}$ для пара-орто-перехода в свободных молекулах H_2 . Появление этих двух пиков можно приписать расщеплению пика ($0 \rightarrow 1$) вследствие взаимодействия молекул H_2 , расположенных в междоузлиях ОЦК-решетки гидрофуллерита, с ближайшими молекулами $C_{60}H_x$. Похожее расщепление пика ($0 \rightarrow 1$) на два пика при 12.5 и 18 мэВ наблюдалось ранее в спектрах неупругого рассеяния нейтронов молекулами H_2 в аморфном углеводе [16, 17].

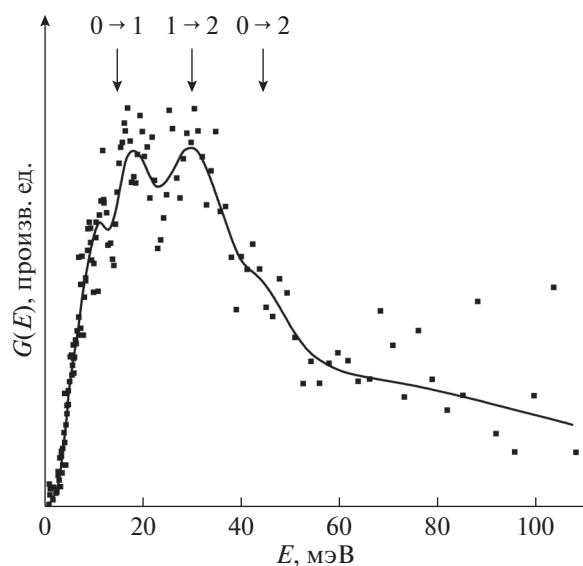


Рис. 3. Разность между спектрами обобщенной плотности колебательных состояний $G(E)$ для закаленного до 77 К образца $C_{60}H_x$ до и после отжига в течение 35 ч при 300 К, приведшего к уменьшению содержания водорода на $H/C_{60} \approx 2.8$, что составляет 1.4 молекулы H_2 на молекулу C_{60} [13]. Стрелками показаны положения ротационных переходов в свободной молекуле H_2 . Измерения проведены при 85 К на нейтронном спектрометре KDSOG-M в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ, г. Дубна.

В спектрах неупругого рассеяния нейтронов закаленным и отожженным образцами гидрофуллерена наблюдался широкий и интенсивный пик при 155 мэВ, или 1250 см^{-1} , наличие и положение которого характерно для деформационных колебаний в гидрофуллеритах с химически связанным водородом, изученных более подробно и с более высоким разрешением методами ИК-спектроскопии [6]. Поэтому резонно считать, что именно химически связанный водород сохранился в гидрофуллерите после нагревания образца до 300 К.

Гидрофуллериты с химически связанным водородом и составами вплоть до $C_{60}H_{60}$ были изучены при комнатной температуре с помощью ИК-спектроскопии [6]. Спектры оптической плотности $A(\nu) = -\ln(T)$, где $T(\nu)$ – спектр пропускания порошковых образцов $C_{60}H_x$ с $x = 36, 42, 48$ и 60 , а также для сравнения спектр исходного фуллерита C_{60} приведены на рис. 4. В спектральном диапазоне $3000\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$ линии поглощения не наблюдались. В спектрах гидридов доминируют линии около $\nu = 2900 \text{ см}^{-1}$, отсутствующие в спектрах C_{60} . Это однозначно свидетельствует о наличии в них сильных химических С–Н-связей. Деформационные колебания связей С–Н наблюдаются около 1450 см^{-1} . Данный результат согласуется с квантово-химическими расчетами для $C_{60}H_{36}$ (например, [18, 19]), показавшими, что де-

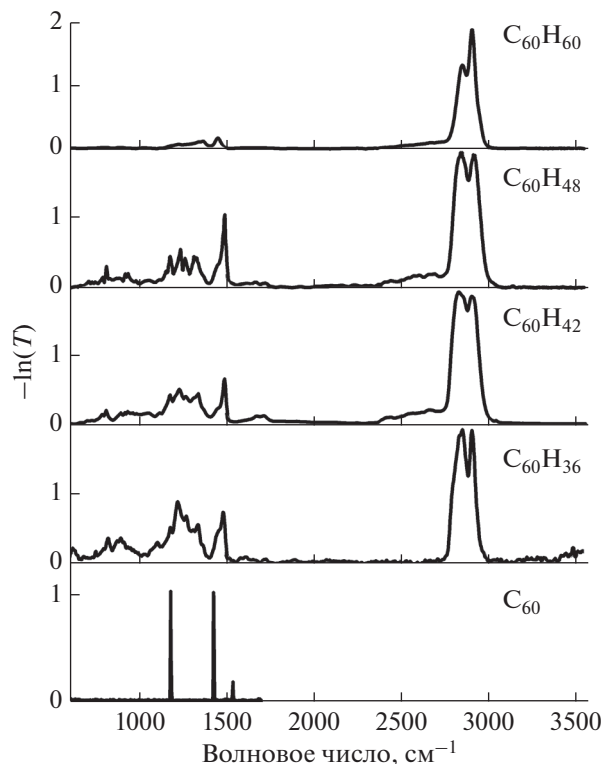


Рис. 4. Спектры оптической плотности фуллерита C_{60} (нормирован на единицу) и гидрофуллеритов $C_{60}H_x$ с $x = 36, 42, 48$ и 60 (нормированы на 1.96) при $T = 300 \text{ К}$ [4].

формационные и валентные колебания С–Н-связей расположены вблизи 1450 и 2900 см^{-1} соответственно. Из-за понижения молекулярной симметрии и наличия различных изомеров у гидрофуллеритов с $x = 36, 42$ и 48 наблюдалось больше дипольно-активных мод, чем у фуллерита C_{60} . Как видно из рис. 4, количество дипольно-активных мод вновь понижается у $C_{60}H_{60}$. Это указывает на более высокую симметрию молекулы $C_{60}H_x$ с $x = 60$, чем молекул с $x = 36, 42$ и 48 .

Таким образом, в образцах гидрофуллерита, синтезированных при высоких давлениях, водород находится в двух состояниях. Основная часть водорода химически связана с молекулами C_{60} , тогда как небольшое его количество (примерно, $1.4 H_2/C_{60}$), проникает в образец в виде молекул H_2 и занимает междоузлия в ОЦК-решетке, построенной из молекул $C_{60}H_x$. Междоузельный водород не образует прочных химических связей с молекулами $C_{60}H_x$ и уходит из образцов при нагреве до комнатной температуры.

Магнитное упорядочение в гидрофуллерите $C_{60}H_{24}$

В то время как чистый фуллерит C_{60} является диамагнетиком [20], гидрофуллерит $C_{60}H_{36}$ с ОЦК-решеткой, полученный восстановлением

C_{60} в расплаве 9,10-дигидроантрацена, продемонстрировал ферромагнитное поведение при комнатной температуре [11]. Правда, его намагниченность достигала лишь $\sigma_{\max} \approx 0.005 \mu_B/C_{60}$ (где μ_B – это магнетон Бора) в поле $H = 10$ кЭ, и нельзя было исключить, что она вызвана ферромагнитными примесями.

Как уже отмечалось ранее, в работе [2], при давлении водорода от 0.6 до 3 ГПа и температуре 350°C были получены 12 образцов $C_{60}H_x$ с составами $x = 24\text{--}32$. Примерно половина из них имела ГЦК-решетку, другая половина – ОЦК, и все они вели себя как ферромагнетики с точкой Кюри много выше 300 К. А именно, на зависимостях намагниченности $\sigma(H)$, измеренных в процессе изменения магнитного поля H в пределах от -10 до $+10$ кЭ, был хорошо выражен гистерезис с коэрцитивной силой около 100 Э. Ни коэрцитивная сила, ни величина намагниченности в максимальном поле в пределах ошибки измерения не изменялись при увеличении температуры измерения от 80 до 300 К. В то же время величина намагниченности сильно менялась от образца к образцу. Большинство образцов имели $\sigma_{\max} \approx 0.001\text{--}0.003 \mu_B/C_{60}$ при $H = 10$ кЭ, т.е. даже меньше, чем гидрофуллерит в [11]. Два образца, однако, имели $\sigma_{\max} \approx 0.046$ и $0.054 \mu_B/C_{60}$, а у одного образца намагниченность достигала $\sigma_{\max} = 0.16 \mu_B/C_{60}$.

Все три образца с максимальными значениями намагниченности были синтезированы из диамагнитного порошка фуллерита C_{60} при давлении водорода 0.6 ГПа и температуре 350°C , насыщены водородом в одинаковых условиях, имели одинаковый желтоватый цвет, ГЦК-решетку и одинаковые составы по водороду, близкие к $C_{60}H_{24}$. Зависимости $\sigma(H)$ для двух образцов с максимальными значениями намагниченности показаны на рис. 5. Концентрации металлических примесей в образце с $\sigma_{\max} = 0.16 \mu_B/C_{60}$ (рис. 5а) приведены в табл. 1. Относительно большая величина σ_{\max} образца $C_{60}H_{24}$ в сочетании с результатами его химического анализа показывают, что ферромагнитное упорядочение является свойством гидрофуллерита, а не присутствующих в нем примесей. Например, чтобы создать наблюдаемую намагниченность, в образце должно было бы содержаться или не менее 0.5 масс. % Fe со спонтанной намагниченностью $\sigma_S = 2.2 \mu_B/\text{атом}$, или 0.7 масс. % Co с $\sigma_S = 1.7 \mu_B/\text{атом}$, или 1.7 масс. % Ni с $\sigma_S = 0.6 \mu_B/\text{атом}$.

Рис. 5 демонстрирует также еще одну интересную особенность изученных гидрофуллеритов. Длительное хранение образцов с высокими значениями намагниченности при комнатной температуре приводит к сильному уменьшению σ_{\max} до величин порядка $0.001 \mu_B/C_{60}$ (рис. 5а) и далее к диамагнитному поведению намагниченности

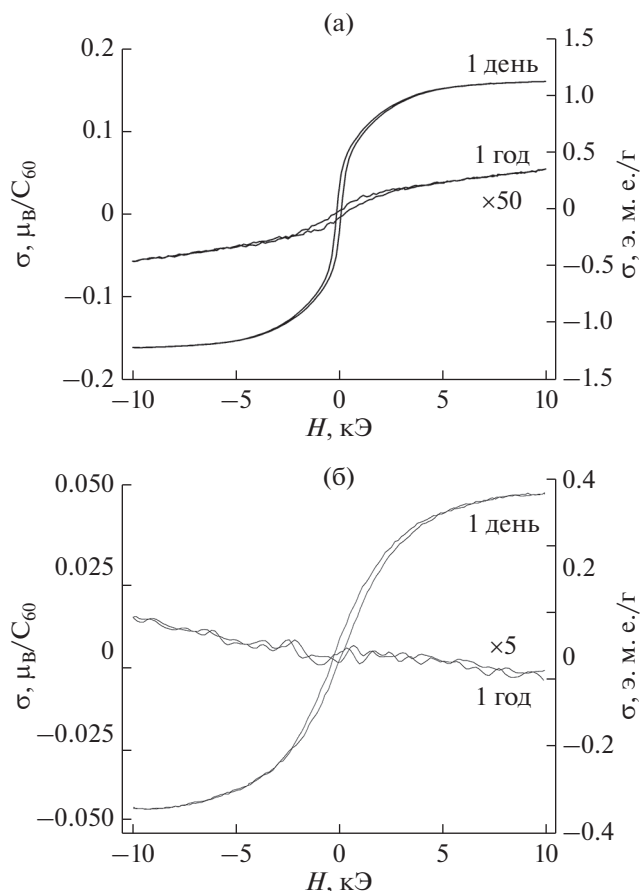


Рис. 5. Зависимость намагниченности σ от напряженности магнитного поля H при комнатной температуре для двух образцов $C_{60}H_{24}$ с ГЦК-решеткой и намагниченностью при $H = 10$ кЭ: а – 0.16 ; б – $0.046 \mu_B/C_{60}$. Образцы синтезированы при $P_{H_2} = 0.6$ ГПа и $T = 350^\circ\text{C}$ и затем выдержаны при нормальных условиях в течение одних суток и одного года [2].

(рис. 5б). При сколь угодно малой, но положительной величине σ_{\max} как сама эта величина, так и величина коэрцитивной силы не зависят от температуры в интервале от 80 до 300 К, коэрцитивная сила сохраняет также и свое значение порядка 100 Э.

Наблюдаемое понижение и исчезновение спонтанной намагниченности дополнительно свидетельствует о том, что ферромагнетизм гидрофуллеритов не может быть приписан примесям ферромагнитных металлов, потому что такие примеси не могли бы исчезнуть из образцов при

Таблица 1. Концентрация примесей в образце $C_{60}H_{24}$ с $\sigma_{\max} = 0.16 \mu_B/C_{60}$ по результатам атомно-эмиссионного анализа (порог чувствительности 0.001 масс. %)

Металл	Fe	Co	Ni	Pd	Ga	Al	Cu
масс. %	0.01	–	0.002	0.01	–	0.005	0.1

их хранении при комнатной температуре. Наиболее правдоподобное объяснение обнаруженных эффектов состоит в том [2], что синтезируемые образцы гидрофуллеритов были неоднородными и состояли из смеси диамагнитной фазы и ферромагнитной фазы с относительно высокой намагниченностью. Ферромагнитная фаза постепенно переходила в диамагнитную в процессе длительного выдерживания образцов при комнатной температуре. Плохую воспроизводимость значений σ_{\max} у образцов, синтезированных в одинаковых условиях, тогда можно объяснить различным количеством ферромагнитной фазы, образовавшейся на некоторых промежуточных стадиях гидрирования.

Что касается причин возникновения магнитного порядка в гидрофуллеренах, то они до сих пор остаются дискуссионными. Более того, пока нет полной ясности даже в отношении преимущественного типа магнитного упорядочения — например, согласно теоретической работе [21], гидрофуллерены должны быть коллинеарными ферромагнетиками, а согласно [22] — более устойчивым является антиферромагнитное состояние. Отметим в заключение, что гидрофуллерит — это первый пример ферромагнетика, состоящего только из углерода и водорода. Это также первый пример органического ферромагнетика с температурой Кюри, превышающей 16 К (таким значением T_C обладает соединение тетраакс-диметиламиноэтилен TDAE- C_{60} [23, 24] — тоже, кстати, материал на базе фуллерена).

*Аморфный дейтерофуллерит
с формальным составом $C_{60}D_{92}$*

Необычный результат дал один из экспериментов по синтезу дейтерированного фуллерита C_{60} . Вместе с 66 мг C_{60} в стандартную свинцовую ампулу в качестве источника дейтерия поместили 135 мг AlD_3 , последующее термическое разложение которого дало молекулярный дейтерий в количестве $D/C = 2.2$. Дейтерирование образца проводили при давлении 3 ГПа в две стадии: сначала его выдерживали в течение 19 ч при $350^\circ C$, затем еще в течение 6 ч при $450^\circ C$. После этого камеру высокого давления охладили до температуры жидкого азота, снизили давление до атмосферного, извлекли свинцовую ампулу и нагрели ее до комнатной температуры. При вскрытии ампулы в образовавшееся отверстие сразу начала с шипением вытекать пузырящаяся густая и липкая масса белого цвета. После того как из нее перестал выделяться газ (предположительно, растворенный в ней, как и в твердых гидрофуллеритах, в виде молекул H_2), масса стала бесцветной и прозрачной. Полученный таким образом жидкий дейтерофуллерит был исследован методами эле-

ментного анализа, рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.

Элементный анализ путем сжигания двух порций образца по 2 мг каждая в кислороде при $1400^\circ C$ дал усредненный состав $D/C_{60} = 91.8 \pm 1.1$. Для проведения рентгенодифракционного анализа жидкий образец был нанесен тонким слоем на подложку из аморфного кремния и присыпан тонким порошком Al в качестве эталона. Полученная дифрактограмма и она же после вычитания монотонного фона приведена на рис. 6. Узкие пики, наблюдающиеся при углах $2\theta < 40^\circ$, соответствуют микрокристаллам $C_{60}D_x$ с ОЦК-решеткой с параметром $a = 11.91 \text{ \AA}$; минимальное межмолекулярное расстояние составляет $a\sqrt{3}/2 = 10.31 \text{ \AA}$. Как видно из рис. 6, на дифрактограмме этого образца доминируют широкий интенсивный пик (гало) в области $2\theta = 17.6^\circ$ и второе гало при $2\theta \approx 42^\circ$. Первый пик имеет симметричную форму и хорошо описывается гауссианом с центром при $2\theta = 17.63^\circ$ (белая кривая на нижнем спектре). У аморфных веществ радиус R_1 первой координационной сферы может быть оценен по положению первого гало из соотношения $2R_1 = 1.23\lambda/\sin\theta$ (см, например, [25]). В случае аморфного (жидкого) образца со средним составом $C_{60}D_{92}$ эта формула дает $R_1 = 6.18 \text{ \AA}$, что составляет примерно 0.6 от минимального межмолекулярного расстояния в кристаллическом $C_{60}D_{60}$. Из этого следует, что жидкий “ $C_{60}D_{92}$ ” в основном состоит не из молекул дейтерированного фуллерена, а из частиц значительно меньшего размера.

На рис. 6 показана также дифрактограмма аморфного графита. Первое гало на этой дифрактограмме находится при угле $2\theta \approx 26^\circ$, что близко к положению рефлекса 002 кристаллического графита и находится далеко от первого гало жидкого “ $C_{60}D_{92}$ ”. Сравнение с результатами для кристаллического $C_{60}D_{60}$ и аморфного графита, таким образом, свидетельствует о том, что жидкий “ $C_{60}D_{92}$ ” состоит из частиц более мелких, чем молекулы $C_{60}D_{60}$, но более крупных, чем в аморфном графите.

ИК-спектры поглощения кристаллических порошков $C_{60}D_{60}$, $C_{60}H_{36}$ и жидкого “ $C_{60}D_{92}$ ” представлены на рис. 7. Жидкий “ $C_{60}D_{92}$ ” был нанесен тонким слоем на монокристаллическую подложку. Зоны валентных колебаний C–D-связи как в $C_{60}D_{60}$, так и в “ $C_{60}D_{92}$ ” расположены около 2100 см^{-1} . Из рис. 7 видно, что в низкоэнергетической части спектров $C_{60}D_{60}$ и “ $C_{60}D_{92}$ ” имеется намного меньше колебательных мод, чем в спектре $C_{60}H_{36}$. На самом деле, таких мод у дейтерированных образцов еще меньше, чем на рисунке, поскольку пики при 1488 и 2900 см^{-1} следует отнести к деформационным и валентным колеба-

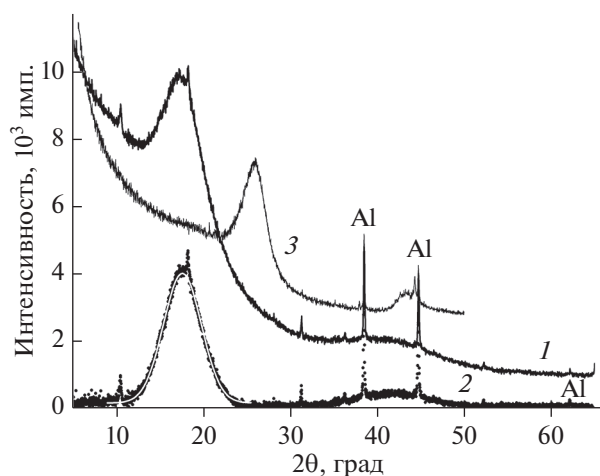


Рис. 6. Дифрактограммы аморфного $C_{60}D_{92}$ (1 – экспериментальная, 2 – с вычтенным гладким фоном от подложки из аморфного кремния) и аморфного графита (3). Символами “Al” отмечены три реперные линии алюминиевого порошка, нанесенного на образец $C_{60}D_{92}$. Остальные узкие пики – вклад микрокристаллов $C_{60}D_x$ с ОЦК-решеткой с параметром $a = 11.91 \text{ \AA}$, содержащихся в аморфном $C_{60}D_{92}$. Комнатная температура, дифрактометр SIEMENS D500, излучение $CuK_{\alpha 1}$.

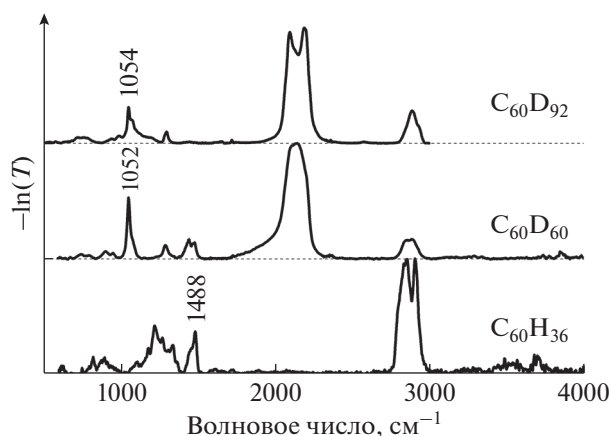


Рис. 7. ИК-спектры оптической плотности при комнатной температуре для кристаллических гидрофуллеритов $C_{60}H_{36}$ и $C_{60}D_{60}$ с ОЦК-решеткой и для жидкого дейтерофуллерита $C_{60}D_{92}$. Для $C_{60}H_{36}$ приведен тот же спектр, что и на рис. 4.

ниям связей С–Н, образованных примесными атомами протия. Пики при 1488 и около 2900 см^{-1} наблюдались также и в спектре $C_{60}H_{36}$. Наличие этих пиков обусловлено тем, что дейтерид AlD_3 , использовавшийся как источник молекулярного дейтерия для синтеза дейтерофуллеритов при высоком давлении, содержал $H/(D + H) = 2.9 \text{ ат. \%}$ примесного протия [26].

Меньшее число колебательных мод указывает на более высокую симметрию молекул в образцах $C_{60}D_{60}$ и “ $C_{60}D_{92}$ ” по сравнению с $C_{60}H_{36}$. Спек-

тры поглощения $C_{60}D_{60}$ и “ $C_{60}D_{92}$ ” очень похожи. Основное различие между ними заключается в существенно большей интенсивности линии поглощения 2188 см^{-1} в спектре “ $C_{60}D_{92}$ ” по сравнению со спектром $C_{60}D_{60}$. Резонно поэтому приписать линию 2188 см^{-1} валентным колебаниям молекул, из которых в основном состоял жидкий образец “ $C_{60}D_{92}$ ”. Что это были за молекулы – пока неизвестно. Можно лишь с довольно большой степенью уверенности утверждать, что их характерный размер был 6.18 \AA (радиус первой координационной сферы для жидкой фазы образца “ $C_{60}D_{92}$ ”), что молекулы были высокосимметричными и поэтому, скорее всего, имели одинаковый и строго стехиометрический состав $C_{2n}D_{3n}$, где n – натуральное число.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, выдерживание порошка C_{60} в атмосфере газообразного водорода при давлении $0.6\text{--}9 \text{ ГПа}$ и температурах до 500°C позволило получать массивные, однофазные и однородные образцы гидрофуллеритов с широким диапазоном составов от $C_{60}H_{24}$ до $C_{60}H_{60}$ [2, 5, 6], тогда как другие методы дают составы не выше $C_{60}H_{36}$.

Следует отметить, что описанное в настоящей работе далеко не исчерпывает специфические свойства гидрофуллеритов высокого давления. Например, исследование методом неупругого рассеяния нейтронов выявило полимеризацию молекул $C_{60}H_{32}$ в гидрофуллерите, синтезированном при давлении водорода 3 ГПа и температуре 350°C [27], – в полной аналогии с чистым (без водорода) фуллеритом C_{60} , полимеризующимся при этой температуре при давлениях выше 0.7 ГПа [28]. Масс-спектрометрическое исследование показало, что полимеризация $C_{60}H_{32}$ частично сохраняется даже при лазерной десорбции, и образующийся газ в основном состоит из димеров $(C_{60}H_x)_2$, а также тримеров $(C_{60}H_x)_3$ и тетрамеров $(C_{60}H_x)_4$, быстро распадающихся на мономеры $C_{60}H_x$ [28].

Изучение свойств гидрофуллеритов высокого давления зачастую оказывается полезным для самых разнообразных областей знания. Например, комбинация колебательных мод $C_{60}H_{60}$ и гидрофуллерита с малым содержанием водорода позволяет объяснить вид эмиссионных и абсорбционных спектров некоторых межзвездных и околозвездных облаков [6]. Изучение и сравнительный анализ этих спектров, начатые в 2001 году [29, 30], продолжают до настоящего времени [31, 32].

Вместе с тем наиболее неожиданным результатом многолетних исследований стало не то, что удалось выяснить, а то, что осталось дискуссионным – как же устроена молекула $C_{60}H_{60}$? Расчеты

некоторых авторов показывают, что часть атомов водорода в такой молекуле должна находиться внутри углеродного каркаса с пониженной симметрией. Есть работы, согласно которым молекулы $C_{36}H_x$ вообще теряют устойчивость при $x > 36$ из-за сильных пространственных деформаций. Следует особо отметить теоретическую работу [33], результаты которой согласуются с экспериментальным ИК-спектром $C_{60}H_{60}$ [6], указывающим на высокую симметрию молекул, из которых этот гидрофуллерит построен. В работе [33], опубликованной задолго до экспериментального получения $C_{60}H_{60}$ [5, 6], предполагалось, что молекула $C_{60}H_{60}$ должна иметь симметрию I_h (группа икосаэдра с инверсией), аналогичную симметрии молекулы C_{60} . Что же касается высокосимметричных молекул, из которых образован обсуждавшийся жидкий “ $C_{60}D_{92}$ ”, то их строение — пока что полная загадка.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования гидрофуллеритов в ИФТТ РАН были выполнены при поддержке Президиума РАН в рамках Программ “Материя при высоком давлении” и “Физика конденсированных сред и материалы нового поколения”. Работа А.И.К. поддержана Отделом научных исследований Офиса общих энергетических наук Министерства энергетики США.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antonov V.E. // J. Alloys Compd. 2002. V. 330–332. P. 110. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01532-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01532-8)
2. Antonov V.E., Bashkin I.O., Khasanov S.S. et al. // J. Alloys Compd. 2002. V. 330–332. P. 365. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01534-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01534-1)
3. Башкин И.О., Антонов В.Е., Баженов А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. № 5. С. 280. (Bashkin I.O., Antonov V.E., Bazhenov A.V. et al. // JETP Lett. 2004. V. 79. № 5. P. 226.) <https://doi.org/10.1134/1.1753421>
4. Antonov V.E., Bashkin I.O., Bazhenov A.V. et al. // Carbon. 2016. V. 100. P. 465. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.12.051>
5. Meletov K.P., Bashkin I.O., Shestakov V.V. et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. № 5–6. P. 593. <https://doi.org/10.1080/15363830802286590>
6. Bazhenov A.V., Fursova T.N., Bashkin I.O. et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. № 5–6. P. 579. <https://doi.org/10.1080/15363830802286558>
7. Башкин И.О., Ращупкин В.И., Кобелев Н.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. № 4. С. 258. (Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Koblelev N.P. et al. // JETP Lett. 1994. V. 59. № 4. P. 279.)
8. Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 7491. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/36/028>
9. Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. // High Press. Res. 2004. V. 24. № 3. P. 371. <https://doi.org/10.1080/08957950412331298761>
10. Heiney P.A., Fisher J.E., McGhie A.R. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 22. P. 2911. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2911>
11. Шульга Ю.М., Лобач А.С., Морозов Ю.Г. и др. // ЖФХ. 1998. Т. 72. С. 115.
12. Hall L.E., Mckenzie D.R., Attalla M.I. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 21. P. 5741. <https://doi.org/10.1021/j100123a046>
13. Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Bashkin I.O. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. № 13. P. 2831. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/13/022>
14. Sears V.F. // Neutron News. 1992. V. 3. № 3. P. 26. <https://doi.org/10.1080/10448639208218770>
15. Landau L.D., Lifshitz E.M. Quantum Mechanics. Oxford: Pergamon, 1965. 616 p.
16. Honeybone P.J.R., Newport R.J., Howells W.S. et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 180. № 3. P. 145. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)87131-T](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)87131-T)
17. Howells W.S., Honeybone P.J.R., Newport R.J. et al. // Physica B. 1992. V. 180–181. P. 787. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(92\)90468-8](https://doi.org/10.1016/0921-4526(92)90468-8)
18. Bini R., Ebenhoch J., Fanti M. et al. // Chem. Phys. 1998. V. 232. № 1–2. P. 75. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(98\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(98)00035-4)
19. Bulusheva L.D., Okotrub A.V., Antich A.V., Lobach A.S. // J. Mol. Struct. 2001. V. 562. P. 119. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00862-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00862-0)
20. Ramirez A.P., Haddon R.C., Zhou O. et al. // Science. 1994. V. 265. P. 84. <https://doi.org/10.1126/science.265.5168.84>
21. Lee Q.W., Lee C.E. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 166402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.166402>
22. Choi Y.-K., Cho J.-H., Sanyal B., Bihlmayer G. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 081415(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.081415>
23. Allemand P.-M., Khemani K.C., Koch A. et al. // Science. 1991. V. 253. P. 301. <https://doi.org/10.1126/science.253.5017.301>
24. Kambe T., Nagami Y., Oshima K. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 2. P. R862. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.R862>
25. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М: Высшая школа, 1971. С. 57.
26. Antonov V.E., Davydov A.I., Fedotov V.K. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 13. P. 134302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.134302>
27. Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Bashkin I.O. et al. // Physica B. 1999. V. 263–264. P. 436. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(98\)01403-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(98)01403-3)
28. Vasil'ev Yu.V., Kotsiris S.G., Bashkin I.O. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 24. P. 11875. <https://doi.org/10.1021/jp0517302>
29. Webster A. // Nature. 1991. V. 352. P. 412. <https://doi.org/10.1038/352412a0>

30. *Stoldt C.R., Maboudian R., Carraro, C.* // *Astrophys. J.* 2001. V. 548. P. L225.
<https://doi.org/10.1086/319112>
31. *Díaz-Luis J.J., García-Hernández D.A., Machado A., Cataldo F.* // *Astronomy Astrophys.* 2016. V. 589. P. A5.
<https://doi.org/10.1051/0004-6361/201527222>
32. *Zhang Y., Sadjadi S., Hsia C.-H., Kwok S.* // *Astrophys. J.* 2017. V. 845. P. 76.
<https://doi.org/10.3847/1538-4357/aa71ac>
33. *Webster A.* // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 1993. V. 264. № 1. P. 121.
<https://doi.org/10.1093/mnras/264.1.121>

High-Pressure Hydrofullerites

V. E. Antonov¹, A. V. Bazhenov¹, I. O. Bashkin¹,
L. V. Zorina¹, A. I. Kolesnikov², S. S. Khasanov¹, V. K. Fedotov¹, T. N. Fursova^{1,*}

¹*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district, 142432 Russia*

²*Neutron Scattering Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 37831 USA*

**e-mail: fursova@issp.ac.ru*

The paper is a brief summary of the results of long-term experimental studies of C₆₀H_x hydrofullerites with a hydrogen content of up to $x \sim 60$ or more, obtained by loading C₆₀ fullerite with hydrogen at pressures up to 9 GPa and temperatures up to 500°C at the Institute of Solid State Physics RAS. Basically, this is an overview of the already published data. Some results for hydrofullerites with compositions $x \sim 60$ and $x \sim 90$ are presented for the first time.

Keywords: fullerene, hydrofullerite, hydrogen, high pressures, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, inelastic neutron scattering.