Федеральное агентство научных организаций

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Уральское отделение Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук

# Актуальные проблемы физики конденсированного состояния

Ответственный редактор доктор физико-математических наук Ю.Л. Райхер

Рецензенты доктор физико-математических наук А.Н. Захлевных доктор физико-математических наук А.А. Роговой

# Актуальные проблемы физики конденсированного состояния. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2015. – 185 с.

ISBN 978-5-7691-2418-1

В настоящий сборник включены избранные статьи, написанные участниками VIII Всероссийского научно-практического совещания «Актуальные проблемы физики конденсированного состояния» по материалам сделанных докладов. Указанное Совещание проходило 9–11 октября 2014 г. в Перми в Институте механики сплошных сред УрО РАН.

В статьях представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований, выполненных, в основном, в Институте физики твёрдого тела РАН и Институте механики сплошных сред УрО РАН. Эти работы касаются широкого круга проблем физики и структурного материаловедения твёрдых тел, квантовых жидкостей, жидких и твёрдых полимеров.

VIII Всероссийское научно-практическое совещание получило поддержку Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Пермского края

Материалы приводятся в авторской редакции.

ISBN 978-5-7691-2418-1

© ИМСС УрО РАН, 2015 г. © Авторы, 2015 г.

# НОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Антонов В.Е., Баженов А.В., Башкин И.О., Зорина Л.В., Колесников А.И., Хасанов С.С., Федотов В.К., Фурсова Т.Н., Штейнман Э.А.

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка e-mail: <u>antonov@issp.ac.ru</u>

### 1. Введение

Разработанные в ИФТТ РАН методики синтеза гидридов в атмосфере газообразного водорода при давлениях до 9 ГПа и температурах до  $800^{\circ}$ С с последующей закалкой образцов под давлением до 80 К позволяют получать относительно большие однофазные и гомогенные образцы новых гидридов 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 мм<sup>3</sup> в зависимости от давления, что достаточно для проведения измерений большинством имеющихся физических методов.

В докладе были рассмотрены наиболее интересные результаты применения этих методик для насыщения водородом различных форм углерода — графита, фуллерита C<sub>60</sub>, углеродных нановолокон и нанотрубок. В частности, синтезирован гидрофуллерит C<sub>60</sub>H<sub>60</sub> [3, 4], тогда как другие методы дают составы не выше C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>. У гидрофуллерита C<sub>60</sub>H<sub>24</sub> обнаружен ферромагнетизм при комнатной температуре [2]. На базе углеродных нановолокон и нанотрубок получены новые соединения с составами до CH<sub>0.88</sub>, устойчивые в вакууме при температурах до 450°C [5]. Синтезировано также новое соединение с составом, близким к CH, на основе графита [6]. Соединение представляет собой кристалл из гофрированных слоев графана в chair-конформации, перпендикулярных гексагональной оси исходного графита. Образование такого кристаллического графана сопровождается увеличением расстояния между слоями графита на 42% – от 3.36 до 4.77 Å.

В настоящей статье представлена часть доклада, касающаяся синтеза при высоких давлениях водорода и последующего изучения гидрофуллеритов C<sub>60</sub>H<sub>x</sub>. В основном, это краткий обзор уже опубликованных данных, но некоторые результаты (рис. 2, 6 и 7) публикуются впервые.

### 2. Растворимость водорода в кристаллическом фуллерите С<sub>60</sub> при высоких давлениях

В качестве исходного материала для гидрирования использовался порошок C<sub>60</sub> чистотой 99.99% по отношению к C<sub>70</sub>, полученный из фуллереносодержащей сажи

стандартным методом [7, 8] и затем превращенный в поликристалл путем сублимации в откачанной кварцевой ампуле при 600–650°С. Насыщение фуллерита водородом проводилось при давлениях 0.6–9 ГПа и температурах 350–500°С в квазигидростатических камерах высокого давления типа «Тороид» [9]. Навеска фуллерита массой порядка 100 мг помещалась в герметичную медную или свинцовую ампулу вместе с порошком AlH<sub>3</sub>, отделенным от фуллерита тонкой палладиевой фольгой и использовавшимся в качестве внутреннего источника молекулярного водорода (подробнее методика описана в работе [2]). По завершении гидрирования, продолжавшегося от нескольких часов до нескольких суток, камеру высокого давления резко (за 10–20 сек) охлаждали до комнатной температуры, затем — медленнее — до температуры жидкого азота, после чего снижали давление до атмосферного, извлекали образец и далее хранили его в жидком азоте вплоть до начала измерений.

От полученного образца отбирали порции ПО несколько миллиграммов для определения содержания водорода, исследования методами рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии. Содержание водорода определялось в две стадии. Сначала образец отогревали от температуры кипения азота до комнатной в предварительно откачанной емкости известного объема и оценивали количество выделившегося водорода по его давлению. Водорода выделялось не много, порядка атомного отношения H/C<sub>60</sub> = 3. При комнатной температуре выделение полностью прекращалось менее чем через 1 час, и потерь водорода при хранении образцов при нормальных условиях не наблюдалось в течение нескольких лет. В дальнейшем, если не оговорено особо, речь пойдет только о результатах исследования образцов, предварительно отогретых до комнатной температуры. Количество водорода в этих образцах определяли с относительной погрешностью 5%, сжигая навеску около 2 мг в токе кислорода при 1400°С и взвешивая продукты горения, Н<sub>2</sub>О и СО<sub>2</sub>.

Как кинетика гидрирования, так и достигнутый состав по водороду у 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°С нам не удалось. Можно лишь утверждать, что с увеличением давления водорода от 0.6 до 5 ГПа его содержание в образцах  $C_{60}H_x$  возрастало от  $x \approx 24$  до  $x \approx 60$  [3, 4]. Исходный фуллерит  $C_{60}$  имел черный цвет, образцы  $C_{60}H_x$  с x = 24 были желтоватыми или коричневатыми, а образцы с  $x \ge 36$  были бесцветными и прозрачными.

При нормальных условиях фуллерит имеет ГЦК решетку из молекул C<sub>60</sub> [10]. В гидрофуллеритах «молекулы» C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> образуют либо ГЦК, либо ОЦК решетку. Например,

6

гидрофуллерит C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, синтезированный в работе [11], имел ГЦК решетку, а в работе [12] — ОЦК. Из 12 образцов C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> с составами от x = 24 до x = 32, полученных в [2] выдержкой порошка C<sub>60</sub> в течение 24 час при T = 350°C и давлениях водорода от 0.6 до 3 ГПа, примерно половина имела ГЦК решетку, а другая половина — ОЦК. Зависимости структуры от условий синтеза не наблюдалось. Типичные рентгенограммы исходного C<sub>60</sub> и гидрофуллеритов с ГЦК и ОЦК структурами приведены на рисунке 1.



Рис. 1. (результаты работы [2]). Порошковые дифрактограммы исходного фуллерита  $C_{60}$  с ГЦК структурой и гидрофуллеритов  $C_{60}H_{24}$  с ГЦК и ОЦК структурами. Образцы гидрофуллеритов были синтезированы при выдержкой в течение 24 час при давлении водорода 0.6 ГПа и температуре 350°С, а затем одни сутки находились при нормальных условиях. Дифрактограммы получены при комнатной температуре на дифрактометре SIEMENS D500 с использованием монохроматизированного излучения CuK<sub>a</sub>.

У гидрофуллеритов  $C_{60}H_x$  с x > 36, полученных при давлениях водорода выше 3 ГПа, увеличение времени синтеза приводило к переходу из ГЦК в ОЦК структуру без заметного изменения состава образцов по водороду. На рисунке 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<sub>2</sub>. Возможно, в этом состоит основная причина наблюдаемого ГЦК—ОЦК перехода в гидрофуллеритах при высоких давлениях.

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



Рис. 2. Удельные объемы гидрофуллеритов C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> и C<sub>60</sub>D<sub>x</sub> как функция среднего состава по водороду. Для синтеза дейтерированных образцов использовался AlD<sub>3</sub>. В пределах экспериментальной погрешности удельный объем гидрофуллеритов не менялся при замене протия на дейтерий.

### 3. Два состояния водорода в гидрофуллеритах

Отличия в состояниях водорода, улетающего и остающегося в закаленных образцах гидрофуллерита после их нагрева до комнатной температуры, были установлены с помощью неупругого рассеяния нейтронов (НРН). В работе [13] образец  $C_{60}H_x$ , синтезированный при P = 0.6 ГПа и T = 350°C, был исследован при 85 К на нейтронном спектрометре KDSOG-M в ОИЯИ (г. Дубна) сначала в закаленном виде, а затем — после отогрева и выдержки (отжига) при 300 К в течение 35 час. Отжиг уменьшил содержание водорода в образце на  $H/C_{60} = 2.8\pm0.2$ . Отожженный образец имел состав  $H/C_{60} = 23.5\pm2.5$ . Рентген-дифракционное исследование при T = 85 К показало, что у закаленного образца была ОЦК решетка с параметром а = 12.00 Å, и этот параметр уменьшился до а = 11.72 Å после отжига при 300 К.

Полное сечение рассеяния нейтронов у водорода намного больше, чем у углерода ( $\sigma^{H} = 82.02$  барн,  $\sigma^{C} = 5.551$  барн [14]), поэтому НРН спектры гидрофуллеритов, в основном, определяются рассеянием на атомах водорода. В связи с этим, приведенная на рисунке 3

разность НРН спектров, измеренных на образце гидрофуллерита до и после его отжига при 300 К, представляет собой спектр водорода, присутствовавшего в закаленном образце и удаленного отжигом. Видно, что разностный спектр имеет низкую интенсивность при энергиях в области межмолекулярных колебаний фуллерита при  $\omega < 4$  МэВ и в области изгибных колебаний С-Н связи в углеводородах при  $\omega > 100$  МэВ. Это означает, что «избыточный» водород не был химически связан с молекулами С<sub>60</sub>.



Рис. 3. (результаты работы [13]). Разность между спектрами обобщенной плотности колебательных состояний  $G(\omega)$  1 для закаленного до 77 К образца  $C_{60}H_x$  до после и 35-ти часового отжига при 300 К, приведшего к уменьшению содержания водорода на  $H/C_{60} \approx 2.8$ , что составляет 1.4 молекулы  $H_2$  на молекулу  $C_{60}$ . 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.

Вероятнее всего, этот «избыточный» водород был в форме молекул  $H_2$  и занимал междоузлия в ОЦК решетке гидрофуллерита. Такой вывод был сделан в [13] на основании наличия пиков вблизи 12, 18, 30 и 45 МэВ в приведенным на рисунке 3 разностном НРН спектре и энергиями переходов в спектре ротационных колебаний свободной молекулы  $H_2$  [15] (вертикальные стрелки на рис. 3).

Положения экспериментальных пиков 30 и 45 МэВ согласуются с энергиями  $\Delta E_{1\rightarrow 2} = 29$ :4 МэВ и  $\Delta E_{0\rightarrow 2} = 44$ :1 МэВ для молекулярного водорода. Низкая интенсивность пика 25 МэВ обусловлена тем, что он соответствует переходу между ротационными состояниями в молекулах пара-водорода, которые рассеивают нейтроны когерентно [15]. Средняя энергия пиков 12 и 18 МэВ равна 15 МэВ, что близко к значению  $\Delta E_{0\rightarrow 1} = 14.7$  МэВ для пара–орто перехода в свободных молекулах H<sub>2</sub>. Появление этих двух пиков можно

приписать расщеплению пика  $(0 \rightarrow 1)$  вследствие взаимодействия молекул H<sub>2</sub>, расположенных в междоузлиях ОЦК структуры гидрофуллерита, с ближайшими молекулами C<sub>60</sub>H<sub>x</sub>. Похожее расщепление пика  $(0 \rightarrow 1)$  на пару пиков при энергиях 12.5 и 18 МэВ наблюдалось ранее в НРН спектрах молекул H<sub>2</sub> в аморфном углероде [16,17].

В НРН спектрах закаленного и отожженного образцов гидрофуллерена имелся широкий и интенсивный пик при 155 МэВ =  $1250 \text{ см}^{-1}$ , наличие и положение которого характерно для изгибных колебаний в гидрофуллеритах с химически связанным водородом, изученных более подробно и с более высоким разрешением методами ИК спектроскопии (см. [4] и приведенные в ней ссылки на другие работы). Резонно поэтому считать, что именно химически связанный водород сохранился в гидрофуллерите после отогрева 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 в работе [4]. Используя фурье-спектрометр IFS-113v, спектры пропускания порошковых образцов  $C_{60}H_x$ с x = 36, 42, 48 и 60 и, для сравнения, спектр исходного фуллерита  $C_{60}$  были измерены в диапазоне 400  $\leq v \leq 5000$  см<sup>-1</sup> (62–620 МэВ) с разрешением 4 см<sup>-1</sup> (0.5 МэВ). Полученные спектры пропускания T(v) были затем преобразованы в спектры поглощения A(v) по формуле  $A = -\ln(T)$ . Эти спектры с вычтенной монотонной базовой линией, определяемой рассеянием света на частицах порошков, показаны на рисунке 4.



Рис. 4. (результаты работы [4]). Нормированные оптические спектры поглощения при комнатной температуре для фуллерита  $C_{60}$  и гидрофуллеритов  $C_{60}H_x$  с x = 36, 42, 48 и 60 с ОЦК структурой.

В спектральном диапазоне 3000–5000 см<sup>-1</sup> линии поглощения не наблюдались. В согласии с квантовохимическими расчетами для  $C_{60}H_{36}$ , зоны деформационных (изгибных) и валентных (растягивающих) колебаний С–Н связей в гидрофуллеритах с  $x \ge 36$  расположены вблизи v = 1450 см<sup>-1</sup> и v = 2900 см<sup>-1</sup>. Из-за понижения молекулярной симметрии и наличия различных изомеров у гидрофуллеритов с x = 36, 42 и 48 больше ИК-активных мод, чем у фуллерита  $C_{60}$ . Как видно из рис. 4, количество ИК-активных мод вновь понижается у  $C_{60}H_{60}$ . Это указывает на более высокую симметрию молекулы  $C_{60}H_x$  с x = 60, чем у 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, порядка 1.4  $H_2$  /  $C_{60}$ , проникает в образец в виде молекул  $H_2$  и занимает междоузлия в ОЦК решетке, построенной из молекул  $C_{60}H_x$ . Межузельный водород не образует прочных химических связей с молекулами  $C_{60}H_x$  и уходит из образцов при нагреве до комнатной температуры.

# 4. Магнитное упорядочение в гидрофуллерите С60Н24

В то чистый фуллерит С<sub>60</sub> время как является диамагнетиком [19]. гидрофуллерит C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> с ОЦК структурой, полученный восстановлением C<sub>60</sub> в расплаве 9,10-дигидроантрасена, обнаружил ферромагнитное поведение при комнатной температуре [11]. Правда, его намагниченность составила лишь  $\sigma_{max} \approx 0.005 \, \mu_{\rm B}/{\rm C}_{60}$ в поле H = 10 kOe, и нельзя было исключить, что она вызвана ферромагнитными примесями.

Как уже отмечалось ранее (раздел 2), в работе [2] при давлениях водорода от 0.6 до 3 ГПа и температуре 350°С было получено 12 образцов  $C_{60}H_x$  с составами от x = 24 до x = 32. Примерно половина из этих образцов имела ГЦК решетку, другая половина — ОЦК, и все они вели себя как ферромагнетики с точкой Кюри много выше 300 К. А именно, зависимости намагниченности  $\sigma(H)$ , измеренные в процессе изменения магнитного поля *H* в пределах от –10 до +10 кЭ имели хорошо выраженный гистерезис с коэрцитивной силой около 100 Э, причём 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  $\sigma_{max} \approx 0.001-0.003 \ \mu_B/C_{60}$  при H = 10 кЭ, т.е., даже меньше, чем гидрофуллерит в работе [11]. Два образца, однако, имели  $\sigma_{max} \approx 0.046$  и 0.054  $\mu_B/C_{60}$ , а у одного образца намагниченность достигала  $\sigma_{max} = 0.16 \ \mu_B/C_{60}$ .



Рис. 5. (результаты работы [2]). Намагниченность  $\sigma$  как функция магнитного поля H при комнатной температуре для двух образцов C<sub>60</sub>H<sub>24</sub> с ГЦК структурой, синтезированных при P<sub>H2</sub> = 0.6 ГПа и T = 350°C и затем выдержанных при нормальных условиях в течение 1 суток и 1 года.

Все три образца с максимальными значениями намагниченности были синтезированы при давлении водорода 0.6 ГПа и температуре  $350^{\circ}$ С и имели ГЦК структуру и составы, близкие к С<sub>60</sub>H<sub>24</sub>. Зависимости  $\sigma(H)$  для двух образцов с максимальными значениями намагниченности показаны на рисунке 5. Концентрации металлических примесей в образце с максимальным значением намагниченности приведены в таблице 1.

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 вес.%.

Металл	Fe	Co	Ni	Pd	Ga	Al	Cu
вес.%	0.01	_	0.002	0.01	-	0.005	0.1

Относительно большая величина  $\sigma_{max} = 0.16 \ \mu_B/C_{60}$  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 не менее 0.5 вес.% Fe со спонтанной намагниченностью  $\sigma_S = 2.2 \ \mu_B/$ атом, или 0.7 вес.% Ni с  $\sigma_S = 0.6 \ \mu_B/$ атом.

Рисунок 5 демонстрирует также еще одну интересную особенность изучавшихся гидрофуллеритов. Длительное хранение образцов с высокими значениями намагниченности при комнатной температуре приводит к сильному уменьшению  $\sigma_{max}$  до величин порядка 0.001  $\mu_{\rm B}/{\rm C}_{60}$  (рис. 5*a*) и далее к диамагнитному поведению намагниченности (рис. 5*b*). При сколь угодно малой, но положительной величине  $\sigma_{max}$ , как сама эта величина, так и величина коэрцитивной силы остаются независимыми от температуры в интервале от 80 до 300 К, при этом коэрцитивная сила сохраняет также и свое значение порядка 100 Э.

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

Наиболее правдоподобное объяснение эффекта [2] состоит в том, что синтезируемые образцы гидрофуллеритов были неоднофазными, состояли из смеси диамагнитной фазы и ферромагнитной фазы с относительно высокой намагниченностью, и ферромагнитная фаза постепенно переходила в диамагнитную в процессе длительной выдержки образцов при комнатной температуре. В этом случае плохую воспроизводимость значений  $\sigma_{max}$  у образцов, синтезированных при одинаковых условиях, можно отнести за счет различного количества ферромагнитной фазы, образовавшейся на некоторых промежуточных стадиях гидрирования.

Отметим в заключение, что гидрофуллериты — 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 тетракис-диметиламиноэтилен TDAE-C<sub>60</sub> [20, 21] — тоже, кстати, материал на базе фуллерена).

### 5. Аморфный гидрофуллерит С<sub>60</sub>D<sub>92</sub>

Необычный результат дал один из экспериментов по синтезу дейтерозамещенных гидрофуллеритов. Вместе с 66 мг С<sub>60</sub> в стандартную свинцовую ампулу в качестве источника

13

дейтерия поместили 135 мг AlD<sub>3</sub>, последующее термическое разложение которого дало молекулярный дейтерий в количестве D/C = 2.2. Дейтерирование образца проводили при давлении 3 ГПа в 2 стадии: сначала была выдержка в течение 19 час при 350°C, а затем еще 6 час при 450°C. После этого камеру высокого давления охладили до температуры жидкого азота, снизили давление до атмосферного, извлекли свинцовую ампулу и отогрели 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<sub>2</sub>), масса стала бесцветной и прозрачной. Полученный таким образом полужидкий гидрофуллерит был исследован методами элементного анализа, рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии.

Элементный анализ путем сжигания двух порций образца по 2 мг каждая в кислороде при 1400°С дал усредненный состав D/C<sub>60</sub> = 91.8±1.1.

Для проведения рентгеновского анализа образец был нанесен тонким слоем на подложку из аморфного кремния и присыпан тонким порошком Al в качестве эталона. Полученная дифракционная картина и она же после вычитания гладкого фона приведены на рисунке 6. Как видно из рисунка, на дифрактограмме имеется широкий интенсивный пик



Рис. 6. Дифрактограммы аморфного C<sub>60</sub>H<sub>92</sub> (верхняя кривая – экспериментальная, нижняя – с вычтенным гладким фоном от подложки из аморфного кремния) и аморфного графита. Символами "Al" помечены две реперные линии от алюминиевого порошка, нанесенного на образец. Комнатная температура, дифрактометр SIEMENS D500, излучение CuK<sub>a1</sub>.

(гало) в области  $2.9 = 17.6^{\circ}$  и второе гало при  $2.9 \approx 42^{\circ}$ . Первый пик имеет симметричную форму и хорошо описывается гауссианом с центром при  $2.9 = 17.63^{\circ}$ . У аморфных веществ радиус  $R_1$  первой координационной сферы может быть оценен по положению первого гало из соотношения  $R_1 = 1.23 \cdot \lambda/sin 9$  (см., например, [22]). В случае аморфного  $C_{60}D_{92}$ эта формула дает  $R_1 = 6.18$  Å, что близко к половине параметра решетки для ОЦК гидрофуллерита  $C_{60}D_{60}$ . Узкие пики, налагающиеся на дифрактограмму аморфного  $C_{60}D_{92}$ на углах  $2.9 < 40^{\circ}$ , соответствуют примеси кристаллического  $C_{60}D_x$  с ОЦК структурой и параметром решетки a = 11.91 Å. На рисунке 6 показана также дифрактограмма аморфного графита. Первое гало на этой дифрактограмме находится на угле  $2.9 \approx 26^{\circ}$ , что близко к положению рефлекса (002) у кристаллического графита и находится далеко от первого гало у аморфного  $C_{60}D_{92}$ . Сравнение с результатами для кристаллического  $C_{60}D_x$  в аморфном  $C_{60}D_{92}$ .

На рисунке 7 представлен ИК спектр поглощения аморфного  $C_{60}D_{92}$ , нанесенного тонким слоем на монокристаллическую подложку, а также спектры кристаллических порошков  $C_{60}D_{60}$  и  $C_{60}H_{36}$ . В AlD<sub>3</sub>, использовавшемся для получения молекулярного дейтерия при синтезе  $C_{60}D_{92}$  и  $C_{60}D_{60}$ , была примесь протия. В связи с этим, оба дейтерированных фуллерита также содержали примесь протия, что привело к появлению в их ИК спектрах дополнительных зон валентных колебаний C-H связи примерно в том же интервале энергий 2800–2950 см<sup>-1</sup>, что и у гидрофуллеритов без дейтерия (см. спектр для  $C_{60}H_{36}$  внизу рисунка 7 и спектры для гидрофуллеритов с более высоким содержанием водорода на рисунке 4). Зоны валентных колебаний C-D связи как в  $C_{60}D_{60}$ , так и в  $C_{60}D_{92}$  расположены в интервале 2800–2950 см<sup>-1</sup>.



Рис. 7. ИК спектры поглощения при комнатной температуре для кристаллических гидрофуллеритов $C_{60}H_{36}$  и  $C_{60}D_{60}$  с ОЦК структурой и для аморфного гидрофуллерита  $C_{60}D_{92}$ . Для  $C_{60}H_{36}$  приведен тот же спектр, что и на рисунке 4.

Как видно из рисунка 7, в низкоэнергетической части спектров  $C_{60}D_{60}$  и  $C_{60}D_{92}$ имеется намного меньше колебательных мод, чем у  $C_{60}H_{36}$ . На самом деле, этих мод у дейтерированных образцов еще меньше, чем на рисунке, поскольку пики при 1052–1054 см<sup>-1</sup> следует отнести к деформационным колебаниям связей С-Н, образованных примесными атомами протия (в спектре  $C_{60}H_{36}$  таким колебаниям отвечает пик при 1488 см<sup>-1</sup>). Меньшее число колебательных мод указывает на более высокую симметрию молекул  $C_{60}D_x$  в  $C_{60}D_{60}$ и  $C_{60}D_{92}$ . Вывод о том, что гидрофуллерит является индивидуальным соединением (а не смесью различных углеводородов) и состоит из высокосимметричных молекул  $C_{60}D_x$ особенно информативен в случае  $C_{60}D_{92}$ , поскольку молекулы на базе фуллерита со столь большим числом химически связанных с ним атомов водорода пока не рассматривались даже теоретически.

### 6. Заключение

Описанное выше далеко не исчерпывает специфические свойства гидрофуллеритов высокого давления. Например, НРН исследование выявило полимеризацию молекул  $C_{60}H_{32}$  в гидрофуллерите, синтезированном при давлении водорода 3 ГПа и температуре 350°C [23] — в полной аналогии с чистым (без водорода) фуллеритом  $C_{60}$ , полимеризующимся при этой температуре при давлениях выше 0.7 ГПа [24]. Масс-спектрометрическое исследование показало, что полимеризация  $C_{60}H_{32}$  частично сохраняется даже при лазерной десорбции, и образующийся газ, в основном, состоит из димеров ( $C_{60}H_x$ )<sub>2</sub>, а также триммеров ( $C_{60}H_x$ )<sub>3</sub> и тетрамеров ( $C_{60}H_x$ )<sub>4</sub>, быстро распадающихся на мономеры  $C_{60}H_x$  [25].

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 у некоторых межзвездных и околозвездных облаков [4].

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. Известны работы, согласно которым молекулы  $C_{36}H_x$  вообще теряют устойчивость при x > 36 из-за сильных пространственных деформаций. Нам встретилась только одна теоретическая работа [26], результаты которой согласуются с ИК спектром  $C_{60}H_{60}$  [4],

16

указывающим на высокую симметрию молекул, из которых этот гидрофуллерит построен. В работе [26], опубликованной задолго до экспериментального получения  $C_{60}H_{60}$  [3, 4], предсказано, 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 в предыдущем разделе аморфный  $C_{60}D_{92}$ , то их строение — пока что полная загадка.

# Литература

- 1. Antonov V.E. // J. Alloys and Compounds. 2002. Vol. 330-332. P. 110-116.
- Antonov V.E., Bashkin I.O., Khasanov S.S., Moravsky A.P., Morozov Yu.G., Shulga Yu.M., Ossipyan Yu.A., Ponyatovsky E.G. // J. Alloys and Compounds. 2002. Vol. 330-332. P. 365-368.
- Meletov K.P., Bashkin I.O., Shestakov V.V., Tartakovskii I.I., Maksimov A.A., Arvanitidis J., Christofilos D., Kourouklis G.A. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. Vol. 16. P. 325-328.
- 4. Bazhenov A.V., Fursova T.N., Bashkin I.O., Moravskii A.P., Shulga Yu.M. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. Vol. 16. P. 579-587.
- Башкин И.О., Антонов В.Е., Баженов А.В., Бдикин И.К., Борисенко Д.Н., Криничная Е.З., Моравский А.П., Харкунов А.И., Шульга Ю.М., Осипьян Ю.А., Понятовский Е.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Vol. 79. Р. 280-285.
- Bashkin I.O., Antonov V.E., Bazhenov A.V., Fursova T.N., Lukashev R.V., Sakharov M.K, Shulga Yu.M., Zavaritskaya V.A. // High-pressure hydrogenation of graphite. Extended abstracts, 10 International Conference. "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials ICHMS-2007". Sudak, Ukraine, 2007. P. 686-687.
- 7. Башкин И.О., Ращупкин В.И., Кобелев Н.П., Моравский А.П., Сойфер Я.М., Понятовский Е.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. С. 258-261.
- Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F., Moravsky A.P., Rybchenko O.G., Kobelev N.P., Soifer Ya.M., Ponyatovsky E.G. // J. Physics: Condens. Matter. 1994. Vol. 6. P. 7491-7498.
- Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. // High Pressure Research. 2004. Vol. 24. P. 371-383.
- Heiney P.A., Fisher J.E., McGhie A.R., Romanow W.J., Denenstein A.M., McCauley J.P., Jr., Smith A.B., III // Physical Review Letters. 1991. Vol. 66. P. 2911-2914.

- 11. Shulga Yu.M., Lobach A.S., Morozov Yu.G., Spector V.N., Ovchinnikov A.A. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 115-118.
- 12. Hall L.E., Mckenzie D.R., Attalla M.I., Vassallo A.M., Davis R.L., Dunlop J.B., Cockayne D.J.H. // J. Physical Chemistry. 1993. Vol. 97. P. 5741-5744.
- Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Bashkin I.O., Grosse G., Moravsky A.P., Muzychka A.Yu., Ponyatovsky E.G., Wagner F.E. // J. Physics: Condens. Matter. 1997. Vol. 9. P. 2831-2838.
- 14. Sears V.F. // Neutron News. 1992. Vol. 3. P. 26-37.
- 15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
- 16. Honeybone P.J.R., Newport R.J., Howells W.S., Tomkinson J., Bennington S.B., Revell P.J.// Chemical Physics Letters. 1991. Vol. 180. P. 145-148.
- Howells W.S., Honeybone P.J.R., Newport R.J., Bennington S.B., Revell P.J. // Physica B. 1992. Vols. 180-181. P. 787-789.
- 18. Bini R., Ebenhoch J., Fanti M., Fowler P. W., Leach S., Orlandi G., Rüchardt Ch., Sandall J.P.B., Zerbetto F. // Chemical Physics. 1998. Vol. 232. P. 75-94.
- Ramirez A.P., Haddon R.C., Zhou O., Fleming R.M., Zhang J., McClure S.M., Smalley R.E. // Science. 1994. Vol. 265. P. 84-86.
- 20. Allemand P.-M., Khemani K.C., Koch A., Wudl F., Holczer K., Donovan S., Grüner G., Thompson J.D. // Science. 1991. Vol. 253. P. 301-303.
- 21. Kambe T., Nagami Y., Oshima K. // Physical Review B. 2000. Vol. 61. P. R862-R865.
- 22. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Высшая школа, 1971.
- 23. Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Bashkin I.O., Li J.C., Moravsky A.P., Ponyatovsky E.G., Tomkinson J. // Physica B. 1999. Vols. 263-264. P. 436-438.
- Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F., Moravsky A.P., Rybchenko O.G., Kobelev N.P., Soifer Ya.M., Ponyatovsky E.G. // J. Physics: Condens. Matter. 1994. Vol. 6. P. 7491-7498.
- Vasil'ev Yu.V., Kotsiris S.G., Bashkin I.O., Antonov V.E., Moravsky A.P., Drewello T. // J. Physical Chemistry B. 2005. Vol. 109. P. 11875-11879.
- 26. Bakowies D., Thiel W. // Chemical Physics Letters. 1992. Vol. 192. P. 236-242.

Научное издание

Актуальные проблемы физики конденсированного состояния

### Утверждено к печати ученым советом Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук, Объединенным ученым советом по математике, механике и информатике УрО РАН

# Редактор Райхер Ю.Л. Оригинал-макет – Юрлова Н.А., Николаева Е.А.

Лицензия №0047 от 10.01.99 Подписано в печать 20.02.15. Формат 60х84 1/16 Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. – 11,6. Уч. изд.л – 14,6. Тираж – 100 экз. Заказ №

> 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1 ИМСС УрО РАН

