

УДК 539.89:541.44

## ГИДРОФУЛЛЕРИТЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

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

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

<sup>б</sup>Neutron 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  $\sim 90$ , публикуется впервые.

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

**DOI:** 10.31857/S1028096020100027

### ВВЕДЕНИЕ

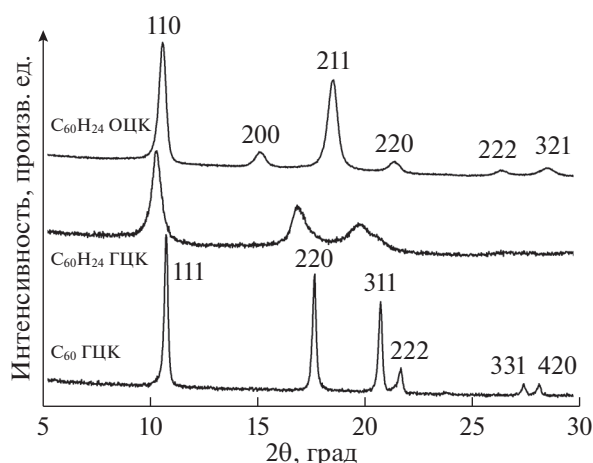
Разработанные в ИФТТ РАН методики синтеза гидридов в атмосфере газообразного водорода при давлениях до 9 ГПа и температурах до 800°C с последующей закалкой образцов под давлением до температуры 80 К позволяют получать относительно большие однофазные и гомогенные образцы с минимальным количеством дефектов 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 мм<sup>3</sup> 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  $350^\circ\text{C}$ , 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  $500^\circ\text{C}$ . Вторая стадия определения количества водорода в образцах заключалась в сжигании навески около 2 мг гидрида в токе кислорода при  $1400^\circ\text{C}$  и взвешивании продуктов горения,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . 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  $500^\circ\text{C}$  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  $4 \text{ см}^{-1}$  (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  $500^\circ\text{C}$  близка к верхнему пределу термической устойчивости гидрофуллеритов. Гидрирование  $C_{60}$  в течение 1–3 ч при температурах  $550$  и  $600^\circ\text{C}$  приводит к получению неоднородных образцов, в которых присутствуют две ГЦК-фазы с меньшими параметрами решетки. После обработки при  $700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч рефлексы кристаллической решетки практически исчезают, а при  $800^\circ\text{C}$  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  $80\text{ K}$  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  $500^\circ\text{C}$ , 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  $85\text{ K}$  сначала в закаленном виде, а затем – после отжига при  $300\text{ K}$  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  $300\text{ K}$ .

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  $300\text{ K}$ , 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

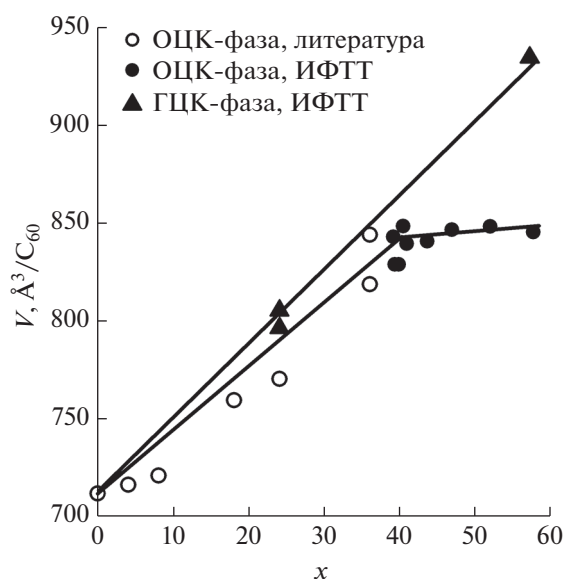
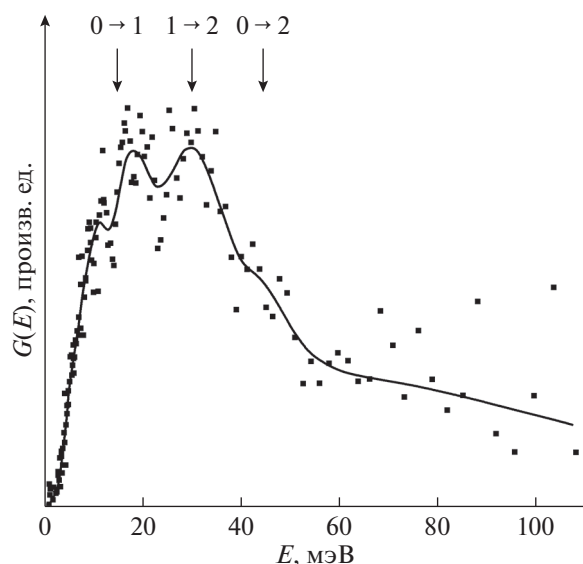


Рис. 2. Удельные объемы  $V$  гидрофуллеритов  $C_{60}H_x$  и  $C_{60}D_x$  как функция среднего состава  $x$  по водороду,  $x = H(D)/C_{60}$ . Для синтеза дейтерированных образцов использовали  $AlD_3$ . В пределах экспериментальной погрешности удельный объем гидрофуллеритов не менялся при замене протия 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  $45\text{ мэВ}$  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).

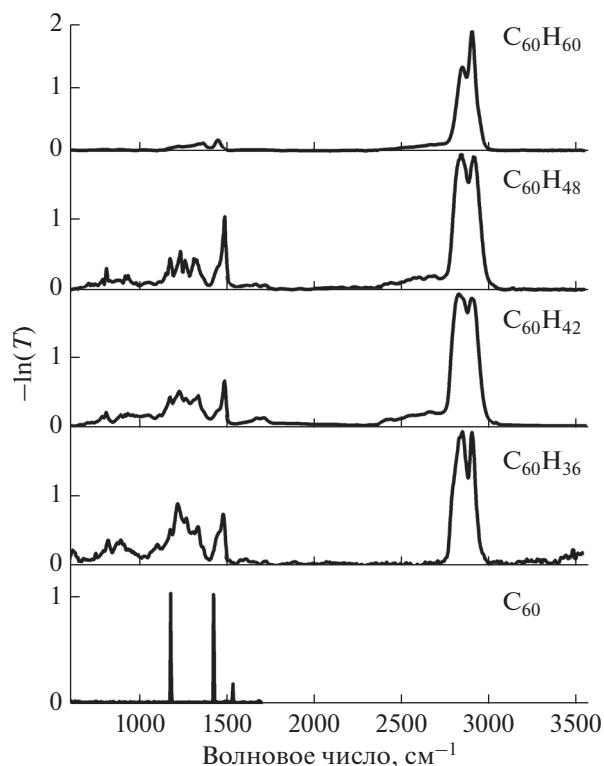
Положения экспериментальных пиков при  $30$  и  $45\text{ мэВ}$  согласуются со значениями энергии  $\Delta E_{1 \rightarrow 2} = 29.4\text{ мэВ}$  и  $\Delta E_{0 \rightarrow 2} = 44.1\text{ мэВ}$  для молекулярного водорода. Низкая интенсивность пика при  $45\text{ мэВ}$  обусловлена тем, что он соответствует переходу между ротационными состояниями в молекулах пара-водорода, которые рассеивают нейтроны когерентно [15]. Средняя энергия пиков при  $12$  и  $18\text{ мэВ}$  равна  $15\text{ мэВ}$ , 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  $18\text{ мэВ}$  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  $1250 \text{ см}^{-1}$ , 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  $1450 \text{ см}^{-1}$ . 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  $2900 \text{ см}^{-1}$  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 $C_{60}H_{24}$

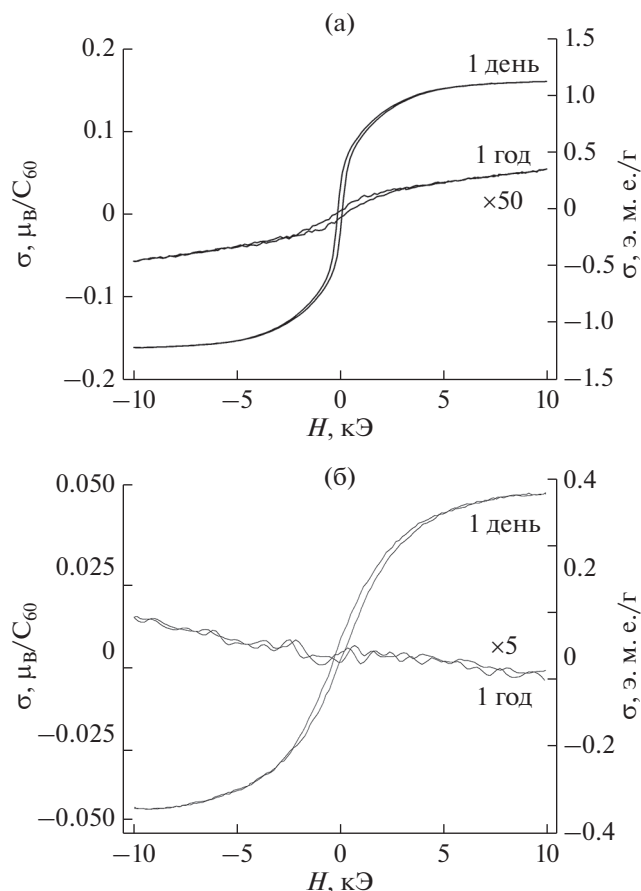
В то время как чистый фуллерит  $C_{60}$  является диамагнетиком [20], гидрофуллерит  $C_{60}H_{36}$  с ОЦК-решеткой, полученный восстановлением

$C_{60}$  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  $\mu_B$  – 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°С были получены 12 образцов  $C_{60}H_x$  с составами  $x = 24-32$ . 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  $\sigma_{\max} \approx 0.001-0.003 \mu_B/C_{60}$  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°С, 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  $\sigma_{\max}$  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  $\sigma_{\max}$  до величин порядка  $0.001 \mu_B/C_{60}$  (рис. 5а) и далее к диамагнитному поведению намагниченности



**Рис. 5.** Зависимость намагниченности  $\sigma$  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  $\sigma_{\max}$  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  $\sigma_{\max}$  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  $C_{60}D_{92}$*

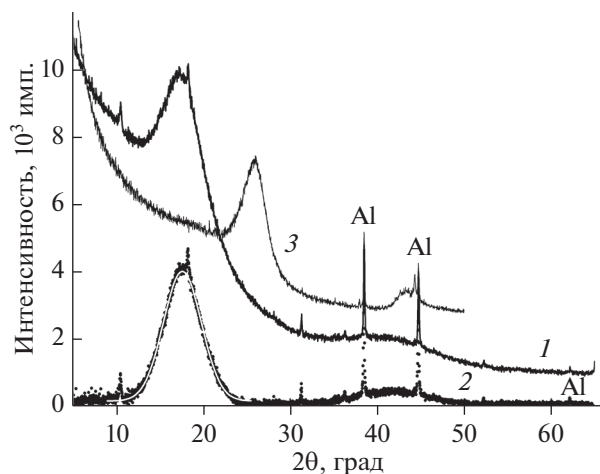
Необычный результат дал один из экспериментов по синтезу дейтерированного фуллерита  $C_{60}$ . Вместе с 66 мг  $C_{60}$  в стандартную свинцовую ампулу в качестве источника дейтерия поместили 135 мг  $AlD_3$ , последующее термическое разложение которого дало молекулярный дейтерий в количестве  $D/C = 2.2$ . Дейтерирование образца проводили при давлении 3 ГПа в две стадии: сначала его выдерживали в течение 19 ч при 350°C, затем еще в течение 6 ч при 450°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.

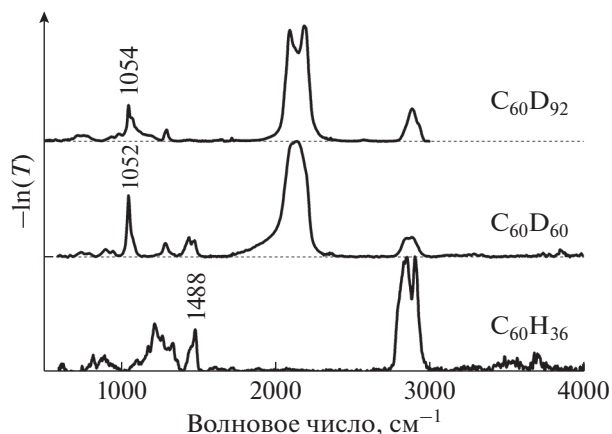
Элементный анализ путем сжигания двух порций образца по 2 мг каждая в кислороде при 1400°C дал усредненный состав  $D/C_{60} = 91.8 \pm 1.1$ . Для проведения рентгенодифракционного анализа жидкий образец был нанесен тонким слоем на подложку из аморфного кремния и присыпан тонким порошком Al в качестве 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  $2100 \text{ см}^{-1}$ . 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  $2900 \text{ см}^{-1}$  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  $2900 \text{ см}^{-1}$  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  $2188 \text{ см}^{-1}$  в спектре “ $C_{60}D_{92}$ ” по сравнению со спектром  $C_{60}D_{60}$ . Резонно поэтому приписать линию  $2188 \text{ см}^{-1}$  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  $6.18 \text{ \AA}$  (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  $500^\circ\text{C}$  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  $3 \text{ ГПа}$  и температуре  $350^\circ\text{C}$  [27], – в полной аналогии с чистым (без водорода) фуллеритом  $C_{60}$ , полимеризующимся при этой температуре при давлениях выше  $0.7 \text{ ГПа}$  [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. Antonov<sup>1</sup>, A. V. Bazhenov<sup>1</sup>, I. O. Bashkin<sup>1</sup>,  
L. V. Zorina<sup>1</sup>, A. I. Kolesnikov<sup>2</sup>, S. S. Khasanov<sup>1</sup>, V. K. Fedotov<sup>1</sup>, T. N. Fursova<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district, 142432 Russia*

<sup>2</sup>*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 C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> hydrofullerites with a hydrogen content of up to  $x \sim 60$  or more, obtained by loading C<sub>60</sub> 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.