

02;12  
©1995

## О ФУНКЦИИ ПОТЕРЬ ГИДРИДА БАКМИНСТЕРФУЛЛЕРЕНА $C_{60}H_{36}$

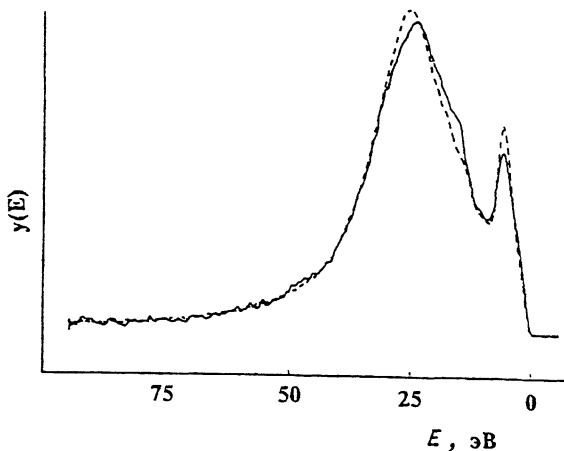
*Ю.М.Шульга, В.И.Рубцов, А.С.Лобач, Н.Ф.Гольдшлегер*

Одним из интересных свойств фуллеренов является их способность быть эффективной средой для хранения водорода. В этом отношении фуллерены аналогичны металлгидридным аккумуляторам, однако, как отмечалось в [1], обладают в отличие от последних способностью запасать примерно в 5 раз большее удельное количество водорода.

Природа и структура гидридов фуллеренов активно исследуется [2]. В настоящем сообщении мы описываем первые результаты изучения гидрида бакминстерфуллерена  $C_{60}H_{36}$  методом спектроскопии потерь энергии электронов (СПЭЭ). Ранее, используя этот метод, было установлено, что функция потерь твердого  $C_{60}$  имеет два максимума, соответствующих потерям на возбуждение  $\pi$ - и  $(\sigma + \pi)$ -плазмонов [3-4]. Энергии  $\pi$ - и  $(\sigma + \pi)$ -плазмонов в случае фуллерита  $C_{60}$  равны 5.0 и 25.0 эВ соответственно. Интересно было сравнить функции потерь для  $C_{60}H_{36}$  и  $C_{60}$ .

Гидрид  $C_{60}H_{36}$ , синтезированный по методике [5] путем восстановления фуллерена дигидроантраценом в расплаве при  $350^\circ C$ , представлял собой порошок светло-желтого цвета. ИК-спектр гидрида совпадал с ИК-спектрами  $C_{60}H_{36}$ , описанными в работах [5,6] (наиболее интенсивными были полосы поглощения при 2910, 2848, 2829  $cm^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям связей C-H).

Спектры электронной эмиссии регистрировали на приборе РН1-551, оснащенный анализатором типа двойного цилиндрического зеркала, который находился в режиме задерживающего потенциала (энергия электронов, проходящих через анализатор, составляла 25 эВ) при абсолютном разрешении 0.6 эВ. Спектры возбуждали электронным пучком с энергией 2 кэВ и суммарным электронным током 10 мкА от коаксиальной анализатору электронной пушки. Полуширина энергетического распределения для первичных электронов составляла 0.5 эВ, а диаметр пучка находился в пределах 10 мкм. Давление остаточных газов в камере спектрометра при съемке не превышало  $3 \cdot 10^{-10}$  Тор.



Функции потерь для гидрида фуллера (сплошная линия) и фуллера (прерывистая линия).

Приготовление образцов для исследования спектров индуцированной эмиссии электронов заключалось в нанесении тонкого слоя порошка изучаемого соединения на алюминиевый держатель, поверхность которого предварительно очищали и затем окисляли на воздухе до образования тонкого (40 Å) слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наличие такого слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  препятствует возможному взаимодействию изучаемого соединения с металлическим алюминием и в то же время не препятствует отводу избыточного заряда, накапливающегося на поверхности образца в ходе возбуждения спектров. Отвод возможен, однако, только при условии, что пленка гидрида достаточно тонкая. Исследуемый гидрид оказался хорошим диэлектриком, поэтому для его толстых пленок вследствие накопления поверхностного заряда спектры получить не удалось. Отсутствие вклада подложки в спектр потерь контролировали по Оже-спектрам, возбуждаемым тем же электронным пучком и регистрируемым в виде зависимости  $dN(E)/E$  от  $E$ , формируемой при  $V_m = 3$  В.

Функцию потерь  $y(E)$  определяли из решения интегрального уравнения [7]  $N^{\text{in}}(E) - ky(E) * N^{\text{in}}(E) = ky(E)$ , где значок \* означает свертку по энергии,  $N^{\text{in}}(E)$  — неупругую часть измеряемого спектра потерь, нормированную на площадь под упругим пиком,  $k$  — фактор, учитывающий геометрию эксперимента по отражению электронов. Полученная таким образом функция  $y(E)$  пропорциональна усредненной по углам функции потерь. Последовательность операций при выделении функции  $y(E)$  из экспериментального спектра потерь детально описана в работе [3].

На рисунке представлены функции для  $C_{60}H_{36}$  и  $C_{60}$ . Видно, что обе функции имеют сходную форму, однако максимум пика, обусловленного осцилляциями всех валентных электронов в случае гидрида (23.8 эВ) меньше, чем в случае твердого  $C_{60}$  (25.0 эВ). Это означает, что плотность валентных электронов, определяющих этот процесс, при переходе от  $C_{60}$  к  $C_{60}H_{36}$  уменьшается. При таком переходе заметно уменьшается также относительная интенсивность пика, связанного с возбуждением — плазмона. Энергия этой потери при этом практически не меняется.

Отметим здесь также, что вид функции для  $C_{60}H_{36}$  зависит от времени экспозиции при съемке спектров, а именно — при увеличении времени облучения функция для  $C_{60}H_{36}$  по своей форме становится все более похожей на форму этой функции для  $C_{60}H_{36}$ . Можно думать, что изменение формы спектра обусловлено повышением температуры образца. Действительно, из литературы известно, что гидриды фуллеренов при нагревании выделяют водород. Более того, гидрид  $C_{60}H_{36}$  при 550–650°C полностью превращается в исходный фуллерен [8–9].

Из этих данных можно оценить коэффициент теплопроводности  $k$  для гидрида  $C_{60}H_{36}$ , предполагая, что температура образца в зоне анализа определяется тепловым балансом между нагревом поверхности электронным пучком и отводом тепла за счет теплопроводности полубесконечного образца. Полагая, что распределение температур в стационарных условиях является полусферически-симметричным, получаем  $k = I E_{эф} / \pi r (\Delta T)$ , где  $I$  — полный ток электронного пучка,  $E_{эф}$  — эффективная энергия электронов,  $r$  — радиус электронного пучка,  $\Delta T$  — увеличение температуры в зоне анализа по сравнению с температурой окружающей среды. Заметим, что  $E_{эф} < E_p$ , однако для оценки сверху можно считать, что  $E_{эф} = E_p$ . Отсюда при используемых в настоящей работе параметрах (см. экспериментальную часть) и  $\Delta T < 530$  К получаем:  $k < 1.2$  Вт/м·К (для  $C_{60}$   $k = 2 - 0.4$  Вт/м·К в интервале температур  $T = 30 - 300$  К [10]).

Таким образом, проведенные исследования показали, что энергия ( $\sigma + \pi$ )-плазмона в гидриде фуллерена меньше, чем в фуллерене. Установлено также, что коэффициент теплопроводности гидрида не превышает 1.2 Вт/м·К.

## Список литературы

- [1] *Елецкий А.В.* // УФН. 1994. Т. 194. С. 1007-1008.
- [2] *Hirsch A.* // The Chemistry of the Fullerenes. Thieme Verlag, Stuttgart, 1994. Ch. 5. P. 115-136.
- [3] *Shul'ga Yu.M., Rubtsov V.I., Lobach A.S.* // Z. Phys. B. 1994. V. 93. P. 327-331.
- [4] *Рубцов В.И., Шульга Ю.М.* // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. С. 2065-2069.
- [5] *Ruchardt C., Gerst M., Ebenhoch J., Beckhaus H.-D., Campbell E.E.B., Tellmann R., Schwarz H., Weiske T., Pitter S.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. N 4. P. 584-588.
- [6] *Attalla M.I., Vassallo A.M., Tattam B.N., Hanna J.V.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 24. P. 6329-6335.
- [7] *Мухайлов Г.М., Рубцов В.И.* // Поверхность. 1987. № 7. С. 99-105.
- [8] *Jin C., Hettich R.L., Compton R.N., Jouce D., Blencoe J., Burch T.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 16. P. 4215-4221.
- [9] *Avent A.G., Birkett P.R., Darwish A.D., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M.* // Fullerene and Atomic Clusters: Proc. Intern. Workshop IWFAС'95. St. Petersburg. June 19-24. 1995. P. 7.
- [10] *Yu R.C., Tea N., Salamon M.B., Lorents D., Malhotra R.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 2050-2054.

Институт химической  
физики РАН  
Черноголовка,  
Московская область

Поступило в Редакцию  
1 августа 1995 г.

---