

Кристаллический дейтерид фуллерена $C_{60}D_{24}$: исследование спектральными методами

© Ю.М. Шульга, Б.П. Тарасов*, В.Н. Фокин*, Н.Ю. Шульга**, В.Н. Василец***

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Институт новых химических проблем Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

** Московский физико-технический институт,
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

*** Филиал Института энергетических проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: shulga@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 2 июля 1998 г.

В окончательной Редакции 17 ноября 1998 г.)

Для дейтерида фуллерена $C_{60}D_{24}$, приготовленного путем обработки твердого C_{60} газообразным D_2 , получены рентгеновские дифрактограммы, инфракрасные и рентгеновские фотоэлектронные спектры и спектры потерь энергии электронов. Установлено, что дейтрид представляет собой поликристаллический порошок с ГЦК решеткой ($a_0 = 14.55 \text{ \AA}$). Продукт термического разложения дейтрида состоит в основном из молекул фуллерена, расстояние между которыми заметно превышает расстояние в исходном фуллерите.

Фуллерены и их производные привлекают пристальное внимание благодаря своим уникальным структурным, динамическим и электронным свойствам. Из производных фуллеренов наиболее интенсивно исследуются соединения с щелочными металлами, для которых установлен переход в сверхпроводящее состояние [1], и ферромагнетик TDAE- C_{60} , где TDAE — тетраakis(диметиламино)этилен [2]. Активно исследуются также гидриды фуллеренов, видимо, в связи с возможностью создания на их основе водородных аккумуляторов (см., например, обзор [3]). Вместе с тем до сих пор не удалось получить монокристаллы гидридов фуллеренов. Для поликристаллического $C_{60}H_{36}$, полученного гидрированием фуллерена при высоком давлении, было установлено, что упаковка молекул является объемно-центрированной кубической (ОЦК) [4]. Других сведений о кристаллической структуре гидридов фуллерена в литературе обнаружено не было. Мало изучены спектры индуцированной эмиссии электронов $C_{60}H_x$, особенно для образцов с $x < 36$.

В работе [5] сообщалось, что при газофазном гидрировании твердого фуллерена (фуллерита) C_{60} можно получить гидрид с $10 < x < 26$, который сохраняет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру исходного фуллерена. Представлялось интересным исследовать рентгеновские фотоэлектронные (РФ) спектры и спектры потерь энергии электронов (ПЭЭ) дейтерида фуллерена $C_{60}D_{24}$, полученного описанным в [5] способом, и сравнить их со спектрами других структурно охарактеризованных соединений фуллерена [6–8]. Большой интерес представляют также инфракрасные (ИК) спектры дейтерида, так как ИК-спектры C_{60} и гидрида $C_{60}H_{36}$ хорошо известны (см., например, [3,9,10]); возможная адсорбция углеводородов из атмосферы не оказывает влияния на структуру полос поглощения (ПП), обусловленных колебаниями связей C–D.

1. Особенности эксперимента

В работе использовали кристаллический фуллерен C_{60} чистотой 99.8 масс.%. Дейтерирование проводили при давлении 1.0–2.5 МПа и температуре 673 К в стандартной установке высокого давления. Предварительно дегазацию фуллерена осуществляли при его нагревании до 500 К в вакууме ($\sim 1 \text{ Па}$). Для повышения эффективности процесс дейтерирования проводили в циклическом термическом режиме, т.е. образец под давлением дейтерия нагревали до 673 К, выдерживали при этой температуре 1 час, затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и цикл повторяли не менее 5 раз, что способствовало более полному протеканию процесса и получению образцов с гомогенным распределением компонентов. Разгрузку образцов проводили в инертной атмосфере после охлаждения автоклава до 300 К.

ИК-спектры регистрировали с помощью фурье-спектрометра "Perkin Elmer 1720X". Образцы для исследования ИК-спектров готовили в виде таблеток с KBr (2 mg исследуемого вещества на 300 mg KBr). Рентгеновские дифрактограммы (РД) записывали с помощью дифрактометра АДП-1 (CuK_{α} -излучение). Химический анализ содержания дейтерия осуществляли стандартным методом сжигания образца в токе кислорода в установке для органического полумикроанализа. В случае изучаемого образца содержание дейтерия оказалось равным 6.2 ± 0.1 масс.%, что соответствует брутто-формуле $C_{60}D_{24}$. Исследование разложения этого образца показало, что при температуре 800–823 К происходит потеря приблизительно 6% массы, которую мы связываем с выделением дейтерия, так как после такого нагрева в ИК-спектре образца практически исчезают интенсивные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей

Описание спектров $C1s$ исследуемых соединений гауссовыми кривыми

Образец	Пик	Отнесение	Площадь, %	Ширина, eV	Центр, eV	Энергия потерь, eV
C_{60}	1	$C1s$	73	1.63	285.02	–
	2	π -плазмон	27	6.70	287.80	2.87
$C_{60}D_{24}$	1	$C1s$	80	1.94	284.74	–
	2	π -плазмон	20	5.85	286.84	2.10
ПТРД	1	$C1s$	73	1.72	285.09	–
	2	π -плазмон	25	5.31	287.69	2.60

Примечание. ПТРД — продукт термического разложения дейтерида.

$C-D$, а содержание в нем дейтерия, согласно химическому анализу, не превышает ошибки определения (± 0.1 масс.%).

РФ спектры возбуждали AlK_{α} -излучением ($h\nu = 1486.6$ eV). Подготовка образцов для исследования РФ спектров подробно описана в работе [11]. Спектры калибровали по пику $C1s$ (285.0 eV). Это значение соответствует положению пика на шкале энергий связи для чистого C_{60} при используемом в настоящей работе способе подготовки образца и совпадает с литературными данными для пленок C_{60} на разных подложках [12]. Очевидно, что для соединений с небольшим переносом заряда это значение будет несущественно отличаться от 285.0 eV. Достаточно

узкое энергетическое распределение фотоэлектронов $C1s$ (см. таблицу) позволяло рассматривать их также в качестве источника возбуждения спектров ПЭЭ.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Дифрактограммы исходного порошка C_{60} , дейтерида $C_{60}D_{24}$ и продукта термического разложения дейтерида представлены на рис. 1. Как было отмечено в [5], при газофазном гидрировании (дейтерировании) сохраняется ГЦК решетка исходного твердого фуллерена C_{60} , а увеличение содержания водорода приводит к увели-

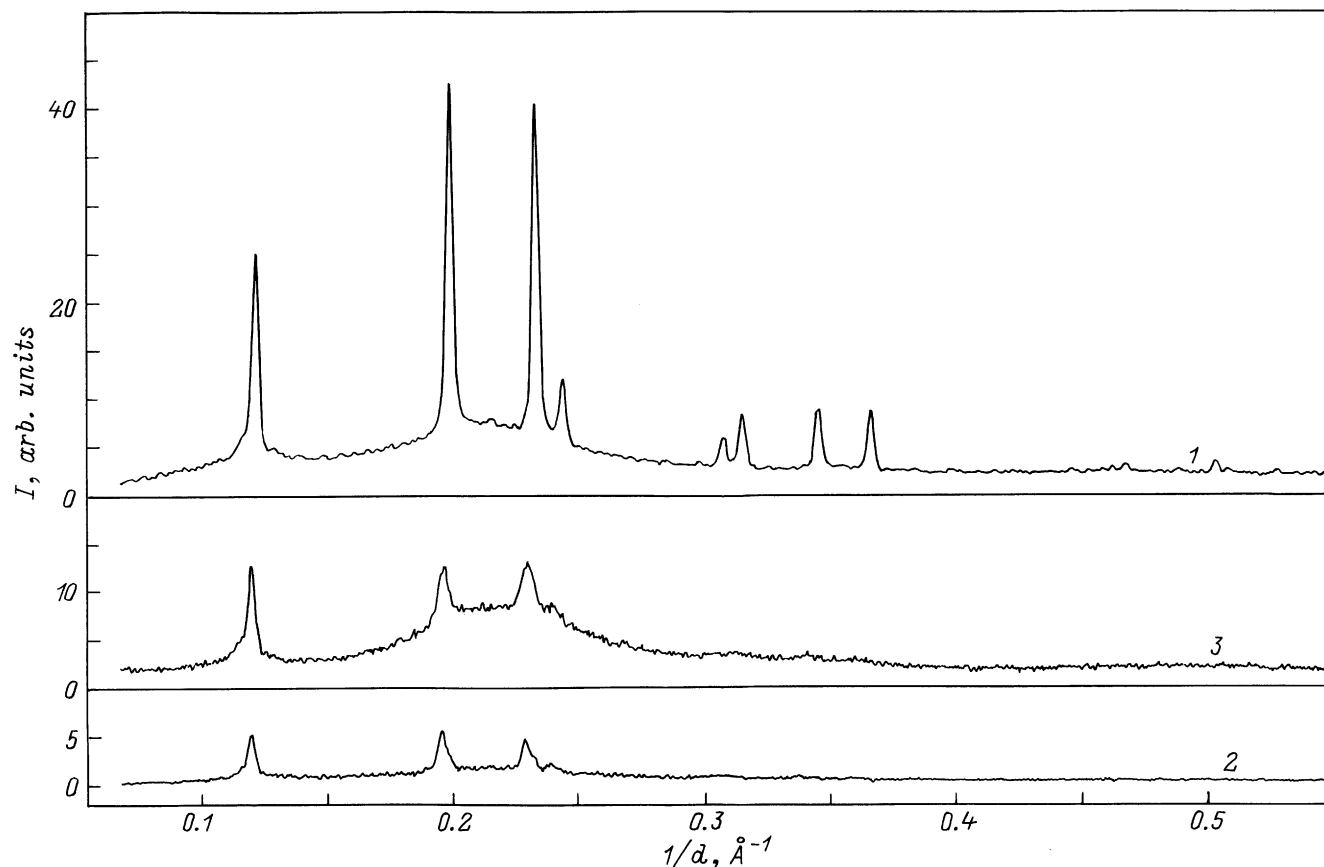


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы исходного фуллерена (1), дейтерида фуллерена $C_{60}D_{24}$ (2) и продукта термического разложения дейтерида (3).

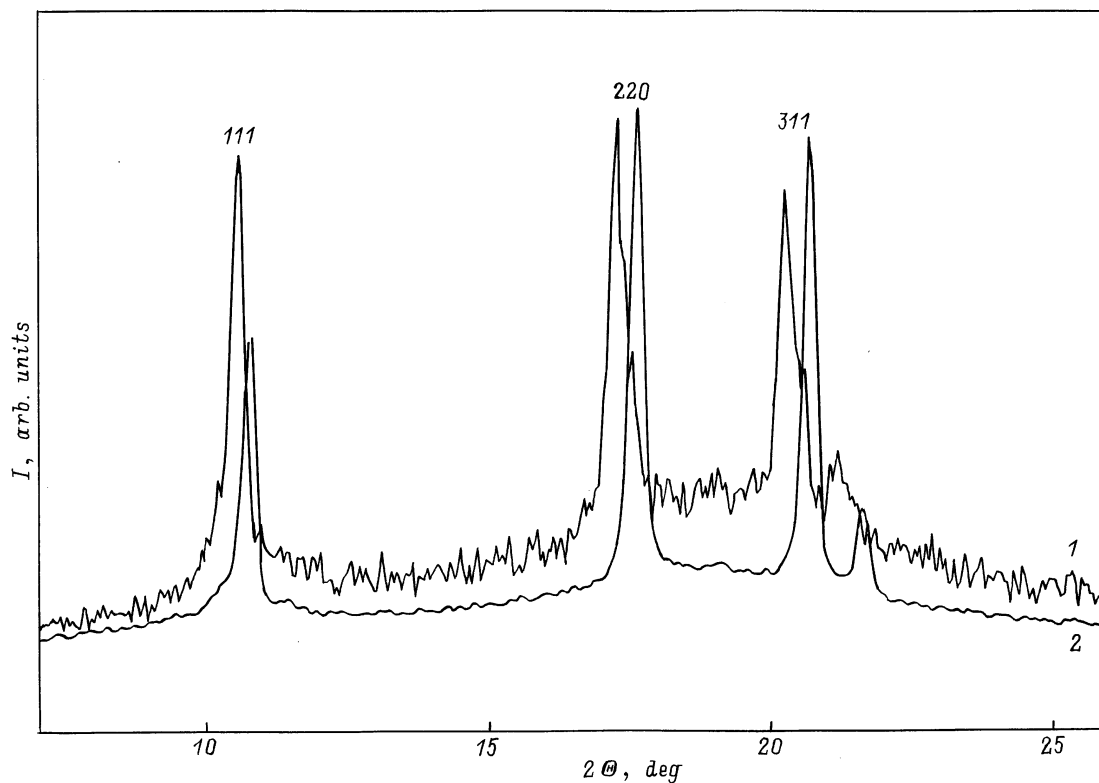


Рис. 2. Наложение дифрактограмм $C_{60}D_{24}$ (1) и C_{60} (2) в области наиболее интенсивных пиков.

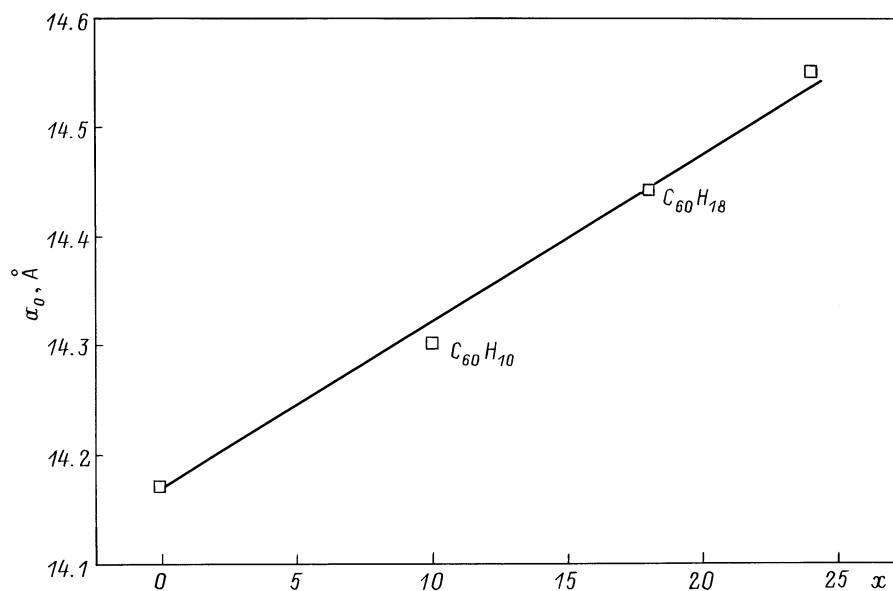


Рис. 3. Зависимость параметра a_0 ГЦК решетки дейтерида (гидрида) от x — числа атомов дейтерия (водорода), приходящихся на одну молекулу фуллерена.

чению постоянной решетки a_0 . Дифрактограмма исследуемого дейтерида действительно отличается от дифрактограммы исходного фуллерена, но не только сдвигом пиков, но и их асимметричным уширением (рис. 2). Уширение линий на дифрактограммах принято связывать

с увеличением дисперсности исследуемого порошка или уменьшением размеров составляющих его кристаллитов. Оценка эффективного размера кристаллитов по полуширинам трех наиболее интенсивных линий дает значения в пределах 510–560 Å. Появление асимметрии линий на

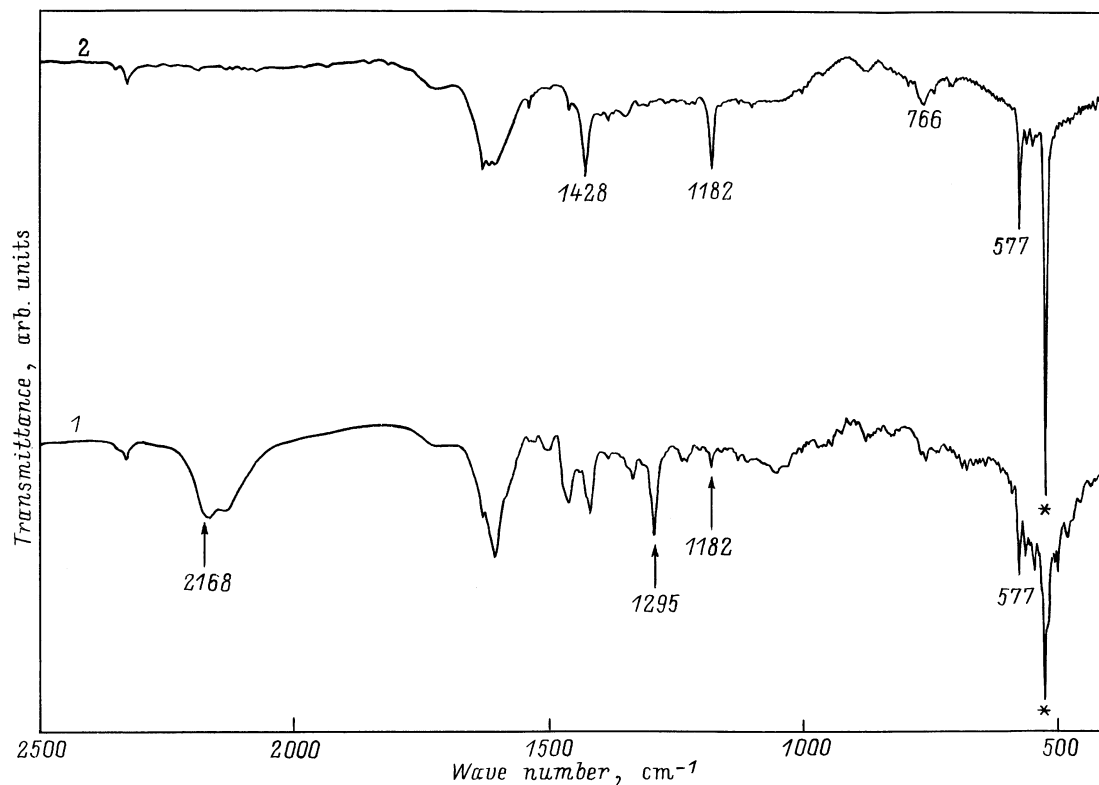


Рис. 4. ИК-спектры дейтерида $C_{60}D_{24}$ (1) и продукта его термического разложения (2). Звездочкой помечена полоса поглощения при 527 cm^{-1} .

дифрактограммах ГЦК решетки означает также появление дефектов упаковки. Поэтому реально размеры кристаллитов в исследуемом дейтериде могут быть больше приведенных выше оценок.

Постоянная ГЦК решетки в $C_{60}D_{24}$ равна 14.55 \AA . Для твердого C_{60} $a_0 = 14.17\text{ \AA}$ [13]. Были определены также значения a_0 для полученных аналогичным образом гидридов $C_{60}H_{10}$ и $C_{60}H_{18}$. Зависимость a_0 от содержания водорода (дейтерия) достаточно хорошо описывается прямой

$$a_0 = 14.17 + 0.015x (\text{\AA}), \quad (1)$$

где x — число атомов дейтерия (водорода), приходящееся на одну молекулу фуллерена (рис. 3). Возможно, однако, что при малых концентрациях атомы дейтерия располагаются в порах между шарами фуллерена и мало влияют на параметр структуры исходного фуллерена, а при увеличении x атомы дейтерия увеличивают расстояние между центрами углеродного каркаса молекул дейтерида, накапливающиеся при этом дефекты упаковки уменьшают область когерентного рассеяния и размеры кристаллитов. Разрушение ГЦК решетки происходит, возможно, потому, что при высоких концентрациях дейтерия более выгодной становится ОЦК решетка [4].

Из литературы известно [14,15], что при нагреве в вакууме ($823\text{--}923\text{ K}$) гидрид $C_{60}H_{36}$ полностью превращается в исходный фуллерен. Термическое разложение исследуемого дейтерида при 823 K в течение 10 min ведет

к тому, что интенсивность пиков на его дифрактограмме несколько возрастает, уменьшается их асимметрия, происходит смещение центра тяжести линий в сторону межплоскостных расстояний. Однако дифрактограмма продукта термического разложения дейтерида (ПТРД) существенным образом отличается от дифрактограммы исходного фуллерена (рис. 1). Значение a_0 для ПТРД остается еще достаточно большим (14.52 \AA). Можно предполагать, что допирование такого образца щелочными металлами может быть достаточно успешным. В частности, на этом пути можно попытаться получить литиевый сверхпроводник Li_3C_{60} . На дифрактограмме ПТРД появляется также широкая линия с центром тяжести при $d \cong 4.57\text{ \AA}$, и пока неизвестно, каким образом эта структурная особенность будет влиять на формирование сверхпроводника.

Основные ПП на спектре ПТРД (527 (помечена звездочкой на рис. 4), 577 , 1182 и 1428 cm^{-1}) совпадают по своему положению и форме с ИК активными модами (F_{1u}) колебаний высокосимметричной (I_h) молекулы C_{60} . Это подтверждает выводы работ [14,15] о превращении при нагреве гидридов фуллерена в фуллерен. Однако в ИК-спектре ПТРД присутствует также довольно интенсивная ПП с максимумом при 766 cm^{-1} , которая отсутствует в ИК-спектре исходного фуллерена. Наличие ряда полос в области $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ часто связывают с образованием полимеров фуллерена. Из спектров, при-

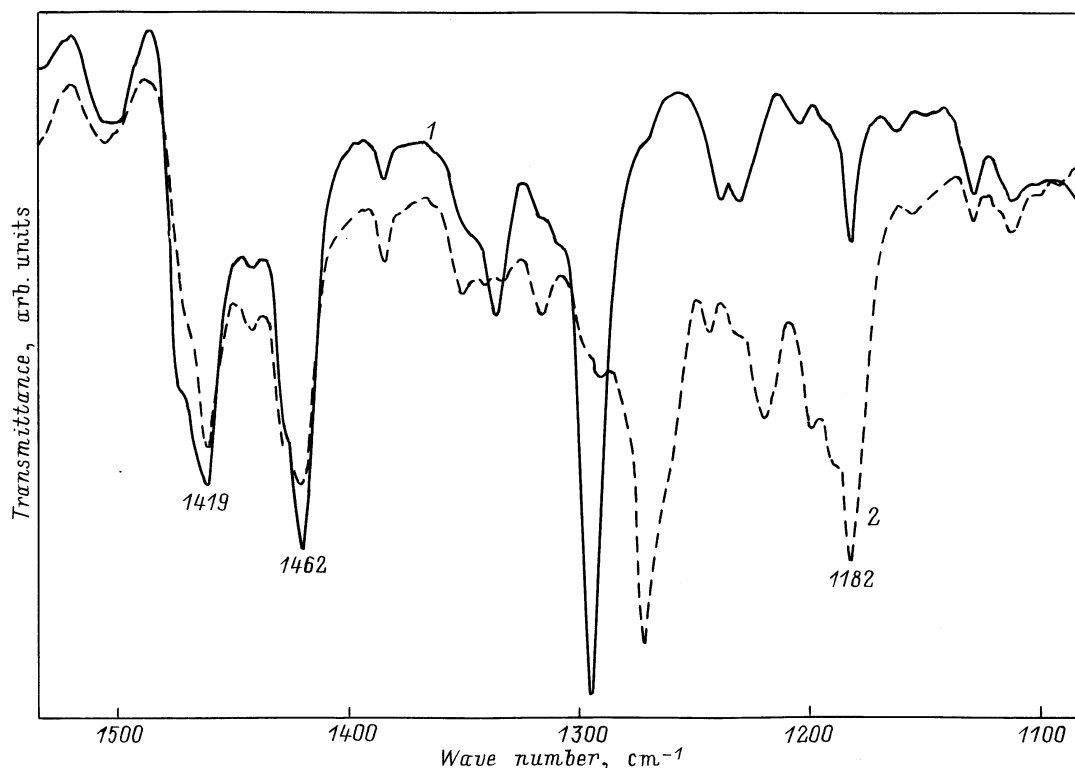


Рис. 5. ИК-спектры дейтерида $C_{60}D_{24}$ (1) и гидрида $C_{60}H_x$ (2) в области $F_{1u}(4)$ - и $F_{1u}(3)$ -мод молекулы C_{60} .

веденных в [16], видно, что полимеры, полученные как при фотополимеризации, так и в результате действия на C_{60} высоких давлений и температур, в этом диапазоне имеют целый ряд ПП, некоторые из которых близки по положению к ПП при 766 cm^{-1} и другим менее интенсивным ПП, присутствующим в обозначенной области на спектре ПТРД. Подтверждение присутствия полимера в ПТРД было получено при исследовании растворимости. Оказалось, что только половина ПТРД растворяется в толуоле, давая характерную для растворов C_{60} фиолетовую окраску, тогда как контрольная навеска исходного фуллерита при аналогичных условиях растворялась полностью.

Сравнение спектров дейтерида и продукта его термического разложения позволяет сделать отнесение ПП дейтерида. Так, ПП при 527 cm^{-1} имеет ту же природу, что и близкая по положению ПП в C_{60} . Относительные интенсивности ПП при 577 и 1182 cm^{-1} при дейтерировании резко уменьшаются, но их также можно видеть в спектре дейтерида. А вместо ПП при 1428 cm^{-1} на спектре можно видеть 2 ПП при 1419 и 1462 cm^{-1} . Эти ПП относятся к колебаниям углеродного каркаса, поскольку их можно видеть также в спектре полученного аналогичным способом гидрида (рис. 5). Расщепление ПП при 1428 cm^{-1} произошло, видимо, вследствие заторможенности вращения молекулы дейтерида (гидрида) вокруг центра тяжести. Происхождение ПП при 1295 и 1607 cm^{-1} пока остается неясным. На ПП при 1607 cm^{-1} накладывается широкая ПП при $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$, которая

обусловлена молекулами воды, адсорбированными таблеткой КВг. Наконец, широкая ПП с максимумом при 2168 cm^{-1} и плечом при $\sim 2130\text{ cm}^{-1}$ относится к валентным колебаниям связей С–D. Отметим, что в известных нам работах, где измеряли ИК-спектры дейтеридов фуллерена, отмечали только один максимум поглощения в области валентных колебаний связей С–D, который находился при 2128 [17] или 2153 cm^{-1} [18]. В то же время для гидридов $C_{60}H_x$ наблюдали либо два [9,17,19,20], либо три [10,17,18] максимума в области валентных колебаний С–Н-связей. Объяснить причину этого отличия дейтеридов и гидридов просто приборным разрешением, видимо, нельзя.

На рис. 6 представлены РФ спектры $C_{60}D_{24}$, продукта его термического разложения и чистого C_{60} . Основные параметры, полученные в результате обработки этих спектров, приведены в таблице. Видно, что положение максимума основного пика в случае дейтерида сдвинуто в сторону более низких энергий связи по сравнению с таковым для чистого C_{60} . Полуширина пика $S1s$ в дейтериде больше, чем в чистом C_{60} . Отсюда следует, что на дейтерии в $C_{60}D_{24}$ находится небольшой положительный заряд. (По этой причине исследуемое соединение следовало бы называть не дейтеридом фуллерена, а дейтерофуллереном, однако в настоящем сообщении авторы сознательно придерживаются сложившейся терминологии.) При термическом разложении дейтерида пик $S1s$ становится более узким и его центр тяжести сдвигается в сторону более высоких энергий связи.

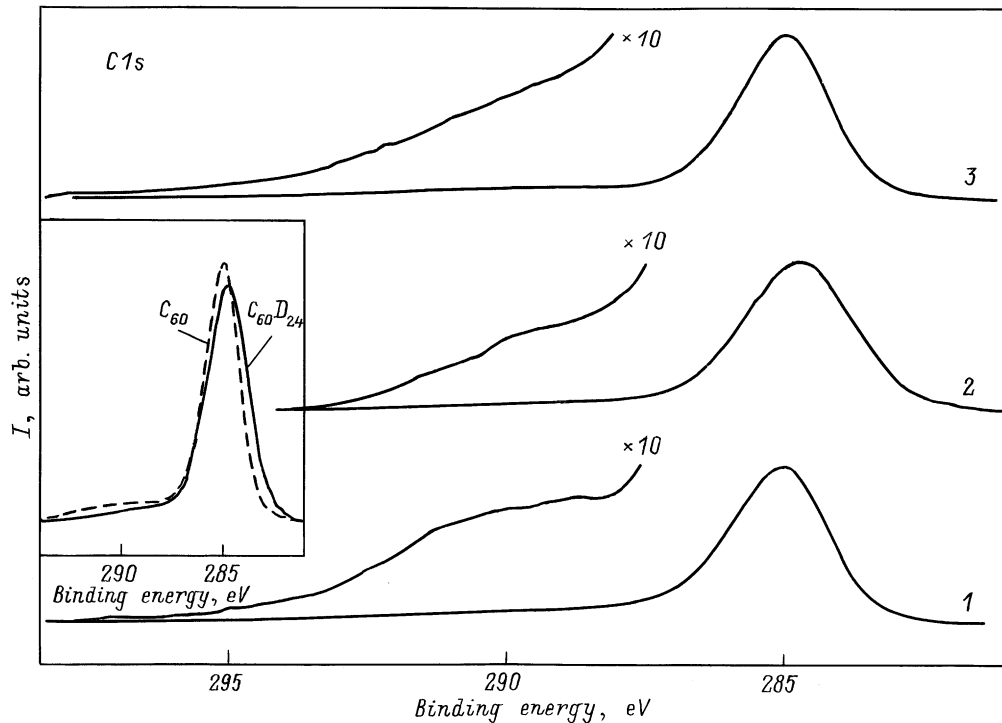


Рис. 6. РФ спектры фуллерена C₆₀ (1), дейтерида C₆₀D₂₄ (2) и продукта термического разложения дейтерида (3). На вставке показано наложение спектров C₆₀D₂₄ и C₆₀.

Со стороны более высоких энергий связи от основного C1s-пика на спектрах всех соединений находится сателлит, происхождение которого в случае чистого C₆₀ обычно связывают с потерями на возбуждение плазменных осцилляций π -электронов (π -плазмон). Аппроксимация представленных спектров двумя гауссовыми кривыми показывает, что сателлитный пик при дейтерировании смещается в сторону основного фотоэлектронного пика и его интенсивность уменьшается. Уменьшение интенсивности коррелирует с уменьшением числа π -электронов, приходящихся на один атом углерода. В результате термического разложения интенсивность сателлита увеличивается до практически исходного состояния. Однако форма сателлита в ПТРД отличается от формы в чистом C₆₀ (рис. 5). Более того аппроксимация спектра двумя функциями Гаусса в случае ПТРД оказывается менее удовлетворительной по сравнению с таковой в случае C₆₀ или C₆₀D₂₄.

Энергия $\sigma + \pi$ -плазмона ($\hbar\omega_p(\sigma + \pi)$), определенная по методике, описанной в [21], оказалась равной 25.0 eV для изучаемого дейтерида. Для C₆₀ $\hbar\omega_p(\sigma + \pi) = 26.1$ eV, если проводить аналогичные измерения. Расчет энергии $\sigma + \pi$ -плазмона в рамках модели свободных электронов по формуле

$$\hbar\omega_p(\sigma + \pi) = \hbar(4\pi n e^2 / m)^{1/2} \quad (2)$$

(где n — плотность валентных электронов, m и e — масса и заряд электрона) дает величины $\hbar\omega_p(\sigma + \pi)$,

равные 21.74 и 21.57 eV для C₆₀D₂₄ и C₆₀ соответственно. Плотность валентных электронов была рассчитана из измеренных значений постоянной ГЦК решетки a_0 по формуле

$$n = 4Z/a_0^3, \quad (3)$$

где Z — число валентных электронов, приходящихся на одну молекулу C₆₀D_x ($Z = 240 + x$). Величины параметра δ ($\delta = 1 - \hbar\omega_p(\text{calc})/\hbar\omega_p(\text{exp})$), который показывает степень отклонения рассчитанных значений энергии $\sigma + \pi$ -плазмона от измеренных, равны 0.18 и 0.13 для C₆₀ и C₆₀D₂₄ соответственно. Это означает, что плазменные осцилляции всех валентных электронов в дейтериде менее локализованы по сравнению с осцилляциями в твердом фуллерене. Отметим здесь, что для молекулярных комплексов, таких как DBTTF C₆₀ C₆H₆ (DBTTF = dibenzotetrafulvalene) [7], C₆₀ 2PPPh₃AuCl 0.1C₆H₅CH₃ [8], (C₆₀)₂ (TPDP) (CS₂)₄ (TPDP = tetraphenyldipyranilidene) [22], C₆₀ (TMDTDM-TTF)₂ (CS₂)₃ (TMDTDM-TTF = tetramethylenedithiodimethyl-tiafulvalene) [23] значения δ находятся в пределах 0.16–0.18. Структура полос поглощения, обусловленных колебаниями молекулы фуллерена, в ИК-спектрах этих комплексов практически не меняется по сравнению со структурой в случае чистого C₆₀.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что дейтерид C₆₀D₂₄, полученный при дейтерировании твердого фуллерена газообразным

D₂, представляет собой поликристаллический порошок с ГЦК решеткой ($a_0 = 14.55 \text{ \AA}$) и размерами кристаллитов 510–560 Å. Валентные колебания связей C–D проявляются в ИК-спектре в виде широкой полосы поглощения с максимумом при 2168 cm^{-1} и плечом при $\sim 2130 \text{ cm}^{-1}$. При дейтерировании фотоэлектронный пик C1s уширяется и его центр тяжести смещается в сторону более низких энергий связи, что соответствует небольшому положительному заряду на атомах дейтерия. Для фотоэлектронных спектров C₆₀D₂₄ установлена меньшая интенсивность пика, обусловленного возбуждением плазменных осцилляций π -электронов, по сравнению с интенсивностью для спектров исходного C₆₀. Установлено также, что энергия $\sigma + \pi$ -плазмона для дейтерида равна 25.0 eV, что меньше аналогичной величины для C₆₀. Продукт термического разложения C₆₀D₂₄ при 823 K состоит в основном из фуллерена, причем расстояние между шарами C₆₀ в нем существенно превышает расстояние в исходном фуллерите.

Авторы выражают благодарность А.П. Моравскому за предоставление исходного фуллерита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Государственной программы "Поверхностные атомные структуры", РФФИ (проект № 96-03-33586) и РНТП "Фуллерены и атомные кластеры".

Список литературы

- [1] A.F. Hebard, M.L. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan. *Nature* **350**, 900 (1991).
- [2] P.-M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Konovan, G. Gruner, J.D. Thompson. *Science* **253**, 301 (1991).
- [3] Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский. *Успехи химии* **66**, 353 (1997).
- [4] L.E. Hall, D.R. McKenzie, M.I. Attalla, A.M. Vassallo, R.L. Davis, J.B. Dunlop, D.J.H. Cockayne. *J. Phys. Chem.* **97**, 5741 (1993).
- [5] Б.П. Тарасов, В.П. Фокин, А.П. Моравский, Ю.М. Шульга. *Изв. РАН. Сер. хим.* **10**, 2093 (1998).
- [6] Yu.M. Shul'ga, V.I. Rubtsov, A.S. Lobach. *Z. Phys.* **B93**, 327 (1994).
- [7] D.V. Konarev, Y.V. Zubavichus, Yu.L. Slovokhotov, Yu.M. Shul'ga, V.N. Semkin, N.V. Drichko, R.N. Lyubovskaya. *Synth. Metals* **92**, 1 (1998).
- [8] Yu.M. Shul'ga, N.Yu. Shul'ga, A. Graja. *Solid State Commun.* **105**, 491 (1998).
- [9] R.E. Haufler, J. Conceicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flangan, M.M. Haley, S.C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciofolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl, R.E. Smalley. *J. Phys. Chem.* **94**, 8634 (1990).
- [10] M.I. Attalla, M.A. Vassallo, B.N. Tattam, J.V. Hanna. *J. Phys. Chem.* **97**, 6329 (1993).
- [11] В.И. Рубцов, Ю.М. Шульга. *ЖЭТФ* **103**, 2065 (1993).
- [12] M.B. Jost, N. Toullier, D.M. Poirier, J.L. Martins, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley. *Phys. Rev.* **B44**, 1966 (1991).

- [13] P.A. Heiney, G.B.M. Vaughan, J.E. Fischer, N. Coustel, D.E. Cox, J.R.D. Copley, D.A. Neumann, W.A. Kamitakahara, K.M. Greegan, D.M. Cox, J.P. McCauley, A.B. Smith III. *Phys. Rev.* **B45**, 4544 (1992).
- [14] C. Jin, R.L. Hettich, R.N. Compton, D. Jouce, J. Blencoe, T. Burch. *J. Phys. Chem.* **98**, 4215 (1994).
- [15] A.G. Avent, P.R. Birkett, A.D. Darwish, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. *Fullerene and Atomic Clusters: Proc. Intern. Workshop IWFA'95. St.Petersburg* (1995). P. 7.
- [16] A.M. Rao, P.C. Eklund, L.L. Hodeu, L. Marques, M. Nunez-Regueiro. *Phys. Rev.* **B55**, 4766 (1997).
- [17] C. Ruchardt, M. Gerst, J. Ebelhoch, H.-D. Beckhaus, E.E.B. Campbell, R. Tellmann, H. Schwarz, T. Weiske, S. Pitter. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 584 (1993).
- [18] M. Gerst, H.-D. Beckhaus, C. Ruchardt, E.E.B. Campbell, R. Tellmann. *Tetrahedron. Lett.* **34**, 7729 (1993).
- [19] A.D. Darwish, A.K. Abdul-Sada, G.J. Langley, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2359 (1995).
- [20] K. Shigematsu, K. Abe, M. Mitani, K. Tanaka. *Fullerene Sci. Technol.* **1**, 309 (1993).
- [21] Ю.М. Шульга, А.П. Моравский, А.С. Лобач, В.И. Рубцов. *Письма в ЖЭТФ* **55**, 132 (1992).
- [22] D.V. Konarev, O.S. Roschupkina, M.G. Kaplunov, Yu.M. Shul'ga, E. I. Yudanov, R.N. Lyubovskaya. *Molecul. Mater.* **8**, 83 (1996).
- [23] D.V. Konarev, E.F. Valeev, Yu.L. Slovokhotov, Yu.M. Shul'ga, O.S. Roschupkina, R.N. Lyubovskaya. *Synth. Metals*, **88**, 85 (1997).