

NEUTRON STUDY OF THE FULLEREN COMPOUNDS WITH LIGHT ATOMS AND MOLECULES

Glazkov V.P., Somenkov V.A.*

Russian Research Center "Kurchatov Institute", Kurchatov square 1, Moscow, 123182, Russia

Studies of the compounds of the fullerenes with the light atoms and molecules are of great interest because of both the possibility of development of cluster organic compositions with the fullerene molecules and also because their possible applications. In the present paper the review of studies of structure and phase transitions of the compounds of C₆₀ with H, F and halogen derivatives of methane, which were carried out in RRC Kurchatov Institute using diffraction of neutrons and X-rays, are presented.

The deuterides C₆₀D₄, C₆₀D₈, C₆₀D₁₈ and C₆₀D₃₆ are synthesized by means of gas saturation at 100-500 °C and 150 atm. These deuterides crystallize in FCC structure (analogous to C₆₀ and his fluorine contained derivative which we have investigated earlier) with lattice constants 1.420, 1.423, 1.448 and 1.500 nm correspondingly. The neutron powder diffraction patterns are described by two-shell model: carbon sphere with radius 0.360 nm and deuterium sphere with radius 0.470 nm. The structure of deuterated and fluorinated fullerenes is discussed with account of coexistence of covalent bonds between shells inside the molecule and van-der-Waals bonds between atoms on periphery of neighbor molecules. The describing of structure of fullerene derivatives based on assumption about absence of deuterium or fluorine atoms on external shell at places of contacts with neighbor molecule.

The low temperature behavior of FCC phases of fullerene compounds with light atoms (C₆₀F₄₈ and C₆₀D₃₆) is studied by mean of neutron diffraction. In C₆₀F₄₈ the orientational type phase transition at T=250 K was observed analogous to one in isostructural C₆₀ at near temperature. The observed changes of intensity of diffraction maxim are described by assumption about volume decrease at constant radii of carbon and fluorine spheres. Analogous intensity changes caused by from factor change from thermal lattice constant diminishing are detected also in C₆₀D₃₆. The analysis and theoretical estimation of volume effects in fullerenes during orientational phase transition are carrying out.

Neutron and X-ray investigations of

fulleren mono- and polycrystals with approximate chemical compositions C₆₀D₄, C₆₀D₈ and C₆₀D₁₈ were performed. It was established that the direct deuterium saturation of the C₆₀ monocrystals creates the monocrystals of high perfection. Additional diffraction reflexes were determined in mono- and polycrystals both that points to the superlattice forming. It seems that the superlattices have a orientation type. They stand up to 300 °C. Hysteresis phenomenon was detected at high-temperature actions.

The structures of C₆₀ and C₆₀F₄₈, C₆₀D₃₆ have been investigated under high pressures up to ~ 40 kbar. The fee lattice spacings of the both compounds are measured as a function of pressure. It has been established that the equations of the state C₆₀F₄₈ and C₆₀ are practically the same which indicates similarity of potential wells of the intermolecular interaction, and different for C₆₀D₃₆.

Interaction of hydrogen and deuterium with virgin and Pd doped fullerene C₆₀ at high gas pressure (up to 1000 at) is studied. The lowering of temperature of hydrogen absorption (up to about 100 °C) is detected for Pd doped fullerene. By mean of neutron diffraction it is shown that the samples after hydrogen absorption have very dispersed structure by conservation of FCC lattice. The diffraction peaks of palladium are not observed for doped fullerene before and after hydrogen saturation.

Pure fullerenes and fullerenes with hydrogen irradiated in a nuclear reactor at the fluence up to 10¹⁹ were investigated. It was shown that at such fluences the complete irradiation glass-formation comes and one can see the well-defined "gallo" on neutron diffraction patterns. Jet residual diffraction peaks are observed in the pure fullerene so that the glass-formation is not complete. The obtained results denote that hydrogen saturation decreases the fullerene crystal lattice stability against irradiation.

At annealing of the irradiated samples up to 350 °C the wide "gallos" gradually disappear and instead new "gallos" come into existence at different scattering angles. The pattern do not essentially vary with anneal time increasing from 6 to 100 hours at the highest temperature. The obtained results point to the occurrence of the

* Fax: 007 (095) 196 05 09 E-mail: somenkov@issph.kiae.ru

different type of the amorphous structure. It is possible that this structure is a result of polymerization.

A precise method of hydrogen content determination by means of the incoherent neutron scattering was worked out. The method exploits the difference of incoherent neutron scattering cross section for hydrogen and pure carbon which is more than for carbon by factor of 100 - 1000. Hydrogen content was determined by comparison of the incoherent scattering intensity of fullerene hydrides having unknown hydrogen content with the calibration curve obtained by adding of polypropylene thin film layers with constant thickness to pure fullerene. Obtained results for $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{36}$ are in a good agreement with the mass-spectroscopy data. It was shown that the method incorporates the advantages of a nondestructive testing and a express analysis. It applies to milligramme amount having high hydrogen content and

to gramme amount when the level of hydrogen content stood at several ppm.

Synthesis of the fullerenes with CCl_4 , $CHCl_3$ and CH_2Cl_2 was conducted by the method of precipitate from solutions at different temperatures. Formation of the isomorphous compounds with approximate chemical composition $C_{60}\cdot 2CCl_4$ and $C_{60}\cdot 2CHCl_3$ was established by the X-rays and neutron diffraction. The compounds have the simple hexagonal crystal lattice with the lattice spacings $a=10.12 \text{ \AA}$, $c = 10.64 \text{ \AA}$ for $C_{60}\cdot 2CCl_4$ and $a = 10.01 \text{ \AA}$, $c = 9.94 \text{ \AA}$ for $C_{60}\cdot 2CHCl_3$. With Cl in place of H the ratio c/a increases.

It was shown that the lattice parameters slightly increase with synthesis temperature decreasing. The $C_{60}\cdot 2CCl_4$ and $C_{60}\cdot 2CHCl_3$ unit cells are associated with the unit cell of the initial fullerene C_{60} . Possible structure model of the compounds was proposed.

НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ФУЛЛЕРЕНОВ С ЛЕГКИМИ АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ

Глазков В.П., Соменков В.А.*

Российский научный центр «Курчатовский институт», пл. Курчатова, д.1, Москва, 123182, Россия

Изучение соединений фуллеренов с легкими атомами и молекулами представляет интерес как в связи с возможностью создания кластерных органических соединений на основе фуллеренных молекул, так и в связи с их потенциальными приложениями. В настоящей работе представлен обзор исследований структуры и фазовых переходов в соединениях C_{60} с атомами H, F и галогенпроизводными метана, проведенных в РНЦ КИ с помощью нейтронной и рентгеновской дифракции.

Дейтериды $C_{60}D_4$, $C_{60}D_8$, $C_{60}D_{18}$, $C_{60}D_{36}$ были синтезированы методом прямого насыщения газом при давлениях 150 атм и температурах 100-500 °С. Все они кристаллизуются в ГЦК решетке, аналогичной исходной C_{60} и ее фтор производным, с периодами 1.420, 1.423, 1.448 и 1.500 нм соответственно, период которой возрастает с увеличением содержания водорода. Нейтрондифракционные результаты хорошо описываются двухслойной моделью: углеродной «сферой» с радиусом 0.360 нм и дейтериевой «сферой» с радиусом 0.470 нм. Структуры дейтерированных фуллеренов обсуждаются на основе сосуществования внутримолекулярных ковалентных связей и межмолекулярных ван-дер-ваальсовых связей в предположении об отсутствии легких атомов во внешней сфере в местах контакта между молекулами.

В $C_{60}F_{48}$ при $T=250$ °К обнаружен фазовый переход ориентационного типа, аналогичный переходу в изоморфном C_{60} при близкой температуре. Наблюдаемые изменения интенсивности дифракционных максимумов описываются в предположении изменения объема при неизменных радиусах углеродной и фторной «сфер». Аналогичные изменения, обусловленные изменением форм-факторов за счет теплового расширения, обнаружены и в $C_{60}D_{36}$. Проведены оценки изменения объема при ориентационных фазовых переходах в фуллеренах.

Проведены нейтронные и рентгеновские исследования монокристаллов и поликристаллов дейтерированных фуллеренов примерного состава $C_{60}D_4$, $C_{60}D_8$, $C_{60}D_{18}$. Установлено, что при прямом насыщении дейтерием монокристаллов C_{60} образуются монокристаллы дейтеридов высокого совершенства. Как на моно, так и на поликристаллах обнаружены дополнительные пики, указывающие на образование сверхструктур, по-видимому, ориентационного типа, сохраняющиеся и при повышении температуры до 300 °С. Обнаружено также наличие гистерезисных явлений при высокотемпературных воздействиях.

Структуры исходного C_{60} и изоморфных фторидов $C_{60}F_{48}$ и гидридов $C_{60}D_{36}$ были изучены под давлением до 40 кбар. Было установлено, что уравнения состояния C_{60} и $C_{60}F_{48}$ практически одинаковы, а в случае C_{60} и $C_{60}D_{36}$ заметно отличаются, что указывает на сходство потенциалов молекулярного взаимодействия для систем с F и различие для систем с H.

Изучено взаимодействие водорода и дейтерия с исходным C_{60} и C_{60} , допированным Pd при давлениях газа до 1000 атм. Обнаружено понижение температуры абсорбции водорода (до 100 °С) в допированных образцах. С помощью нейтронной дифракции установлено, что после насыщения водородом образуется очень дисперсная структура ГЦК типа при отсутствии пиков Pd в допированных образцах до и после насыщения водородом.

Проведено исследование чистых и гидрированных фуллеренов, облученных в реакторе до флюенса 10^{19} . Показано, что при этих флюенсах в гидрированных фуллеренах наступает полная радиационная аморфизация образца с отчетливо выраженными «галло» на нейтронных дифрактограммах. В то же время в чистом фуллерене наблюдаются «остаточные» дифракционные пики, так что аморфизация является неполной. Полученные результаты указывают на

* Факс 007 (095) 196 05 09 E-mail: somenkov@isssph.kiae.ru

понижение стабильности решетки фуллера по отношению к радиационному воздействию при насыщении водородом.

При отжиге облученных образцов до температур 350 °С широкие «галло», возникшие на картине нейтронной дифракции в результате радиационной аморфизации под воздействием реакторного облучения постепенно по мере увеличения температуры отжига исчезают и вместо них возникают новые «галло» при других углах рассеяния. Картина не меняется существенным образом при увеличении времени отжига с 6 до 100 часов при максимальной температуре. Полученные результаты указывают на возникновение аморфной структуры другого типа, возможно в результате полимеризации.

Разработан метод прецизионного определения содержания водорода в гидридах фуллеренов с помощью некогерентного рассеяния нейтронов. Метод основан на том обстоятельстве, что сечение некогерентного рассеяния нейтронов водородом на 2-3 порядка выше, чем в чистом углеводе. Содержание водорода определяли путем сравнения интенсивности некогерентного рассеяния гидридов фуллеренов с неизвестной концентрацией водорода с градуировочной кривой, полученной путем добавления к чистому фуллерену слоев полипропиленовой пленки

фиксированной толщины. Полученные результаты для $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{36}$ находятся в полном согласии с данными масспектрометрического анализа. Показано, что данный метод обладает преимуществами неразрушающего контроля и экспрессности и применим к миллиграммовым количествам гидридов с большим содержанием водорода или к граммовым количествам с содержанием водорода на уровне нескольких ppm.

Методом соосаждения из растворов проведен синтез фуллеренов с CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 при различных температурах и с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции установлено образование изоморфных соединений примерного состава $C_{60} \cdot 2CCl_4$, $C_{60} \cdot 2CHCl_3$, кристаллизующихся в простой гексагональной решетке с периодами $a = 10.12 \text{ \AA}$, $c = 10.64 \text{ \AA}$ для $C_{60} \cdot 2CCl_4$ и $a = 10.01 \text{ \AA}$, $c = 9.94 \text{ \AA}$ для $C_{60} \cdot 2CHCl_3$, причем c/a возрастает при замене водорода на Cl.

Показано, что периоды решеток несколько возрастают по мере уменьшения температуры синтеза. Установлена связь элементарной ячейки $C_{60} \cdot 2CCl_4$ и $C_{60} \cdot 2CHCl_3$ с элементарной ячейкой исходного фуллера C_{60} и предложена возможная модель структуры этих соединений.

Обсуждаются возможности использования этого типа соединений в системах безопасного хранения.