

Сверхпроводимость и спектроскопия гомо- и гетерофуллеридов щелочных металлов и таллия

В.А. Кульбачинский, Б.М. Булычев, В.Г. Кытин, Р.А. Лунин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Воробьевы горы, ГСП-1, г. Москва, 119991, Россия

E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

Статья поступила в редакцию 24 сентября 2010 г.

Используя жидкие сплавы металлов с ртутью (амальгамы), синтезированы фуллериды $A_nHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs; n = 2;3; x < 1$); $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs; n = 1;2; m = 0,25-2; x < 1$) и Na_nC_{60} ($n = 2;3$). Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, комбинационного рассеяния света и дифференциальной сканирующей калориметрии. Фуллериды Na_nC_{60} ($n = 2;3$) не являются сверхпроводниками. При изменении температуры в них наблюдаются структурные фазовые переходы. Фуллерид $K_2Hg_xC_{60}$ является сверхпроводником с температурой перехода $T_c = 22$ К, в то время как фуллерид $K_3Hg_xC_{60}$ не обладает сверхпроводящими свойствами. В отличие от них $Rb_nHg_xC_{60}$ ($n = 2;3$) — сверхпроводники с $T_c = 24-25$ К. Цезиевые фуллериды предполагаемого состава $Cs_nHg_xC_{60}$ ($n = 1-3$) либо полимерны ($n = 2,3$), либо кристаллизуются в ромбической решетке ($n = 1$), но во всех случаях не являются сверхпроводниками. В фуллеридах $K_2Tl_mHg_xC_{60}$ максимальная $T_c = 22$ К наблюдается при содержании таллия $m = 0,5$. Фуллериды состава $Cs_nTl_mHg_xC_{60}$ ($n = 1-3; m = 1;2$) не являются сверхпроводниками, но $KCsTlC_{60}$, полученный через обменные реакции с $TlCl$, — сверхпроводник и имеет $T_c = 21,7$ К.

Використовуючи рідкі сплави металів із ртуттю (амальгами), синтезовано фуллериди $A_nHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs; n = 2;3; x < 1$); $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs; n = 1;2; m = 0,25-2; x < 1$) і Na_nC_{60} ($n = 2;3$). Отримані зразки досліджено методами рентгенофазового аналізу, ядерного магнітного резонансу, електронного парамагнітного резонансу, комбінаційного розсіювання світла та диференціальної скануючої калориметрії. Фуллериди Na_nC_{60} ($n = 2;3$) не є надпровідниками. При зміні температури в них спостерігаються структурні фазові переходи. Фуллерид $K_2Hg_xC_{60}$ є надпровідником з температурою переходу $T_c = 22$ К, у той час як фуллерид $K_3Hg_xC_{60}$ не має надпровідних властивостей. На відміну від них $Rb_nHg_xC_{60}$ ($n = 2;3$) є надпровідниками з $T_c = 24-25$ К. Цезієві фуллериди передбачуваної сполуки $Cs_nHg_xC_{60}$ ($n = 1-3$) або полімерні ($n = 2,3$), або кристалізуються в ромбічній ґратці ($n = 1$), але у всіх випадках не є надпровідниками. У фуллеридах $K_2Tl_mHg_xC_{60}$ максимальна $T_c = 22$ К спостерігається при змісті талію $m = 0,5$. Фуллериди сполуки $Cs_nTl_mHg_xC_{60}$ ($n = 1-3; m = 1;2$) не є надпровідниками, але $KCsTlC_{60}$, який отримано через обмінні реакції з $TlCl$, є надпровідником і має $T_c = 21,7$ К.

PACS: 61.48.-c Структура фуллеренов и связанное пространство, планарная молекулярная структура;

71.30.+h Переходы металл–диэлектрик и другие электронные переходы;

74.10.+v Сверхпроводимость: возникновение, потенциальные кандидаты.

Ключевые слова: сверхпроводимость, фуллериды, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, комбинационное рассеяние света.

Введение

Открытие в 1991 г. сверхпроводников на основе фуллеридов щелочных металлов [1,2] привело к интенсивному развитию методов их синтеза, исследованию электрофизических, структурных, спектральных и многих других свойств, большая часть которых обобщена в различных обзорах и монографиях, например [3–8].

Однако до настоящего времени не определены не только области их возможного использования, но и не найдены пути повышения температуры сверхпроводящего перехода T_c , не определены зависимости этой температуры, если таковые существуют, от метода синтеза, отсутствуют обобщения, которые позволили бы прогнозировать составы фуллеридов с вероятными сверхпроводящими свойствами и т.д.

На сегодняшний день наиболее известен метод синтеза фуллеридов щелочных металлов, основанный на прямом взаимодействии паров металла с фуллеритом [2,3,8], и в меньшей степени используются методы, связанные с взаимодействием растворов металлов в аммиаке или их суспензий в органических растворителях [9–15]. Фуллериды других металлов менее доступны, но некоторые из них могут быть получены по обменным реакциям фуллеридов щелочных металлов с безводными галогенидами гетерометаллов, растворимыми в органических растворителях донорного типа [16], или через амальгамы [17–19].

В данной работе суммируются и сравниваются результаты, полученные нами при разработке последних двух методов синтеза фуллеридов и исследовании физико-химических, структурных и электрофизических свойств гомо- и гетерометаллических фуллеридов составов A_2C_{60} , A_3C_{60} и A_2BC_{60} , т.е. фуллеридов, являющихся сверхпроводниками, или фуллеридов, которые потенциально могут обладать этим свойством.

1. Экспериментальная часть

В этом разделе описываются методы синтеза фуллеридов с использованием жидких амальгам и через прямые и обменные реакции в органическом растворителе и методы исследования полученных продуктов.

1.1. Методики синтеза амальгам и фуллеридов из амальгам

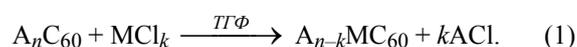
Рассчитанные количества одного или двух металлов (в пределах 0,02–0,15 г) взвешивали в вакуумном боксе, заполненном аргоном, и помещали в ампулу из стекла марки «пирекс», содержащую 6–7 г ртути (т.е. количество, достаточное в соответствии с диаграммами состояния для получения жидких амальгам), затем ампулу откачивали в вакууме и отпаивали. Растворение металлов осуществляли при нагревании ампулы до 400 °С в течение 3 часов при периодическом перемешивании содержимого.

Ампулу с полученной амальгамой и реактор для синтеза фуллерита помещали в вакуумный бокс марки «Вауп-М». Ампулу вскрывали и ее содержимое переносили в реактор, в который также помещалось рассчитанное количество фуллерита (в пределах 0,15–0,25 г) и 20–30 мл абсолютного толуола. Реактор извлекали из бокса, его содержимое замораживали в жидком азоте, вся система откачивалась в вакууме, отпаивалась и снаряженный таким образом реактор помещался в термощкаф, снабженный перемешивающим устройством, на 15–20 дней при температуре 100–110 °С. Контроль за протеканием реакции осуществлялся визуально по обесцвечиванию фиолетового раствора фуллерита. Дальнейшие операции по выделению продукта реакции проводились в цельнопаянной стеклянной уста-

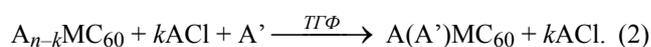
новке и включали: отделение избытка ртути декантацией, трех-четырёхкратную промывку осадка методом переконденсации растворителя при охлаждении жидким азотом, сушку осадка при 90–100 °С и его расфасовку в ампулы для электрофизических, спектральных и рентгеноструктурных исследований.

1.2. Синтез гетерофуллеридов по обменным реакциям в органическом растворителе

Синтез фуллеридов в органических растворителях осуществлялся в две стадии. На первой стадии прямой реакцией щелочного металла с раствором фуллерита в абсолютном толуоле по методике, описанной в [9,20,21], получали фуллериды щелочных металлов состава A_nC_{60} , где А — Na, K, Rb; $n = 3–6$. На второй стадии осуществляли обменную реакцию щелочного фуллерита с безводными хлоридами гетерометаллов в абсолютном тетрагидрофуране (ТГФ) при температуре не выше 80 °С в соответствие с уравнением (1)



При необходимости получения тернарных фуллеридов метод может быть усложнен введением третьей стадии. В этом случае после проведения второй стадии в реактор без отделения АСl вносится третий металлический компонент, например второй щелочной металл А', наличие которого в составе фуллерита и то, что он вводится на третьей стадии, отмечается в формуле скобками:



Предложенный метод, в принципе, дает возможность получать фуллериды и гетерофуллериды различных металлов (в рамках данной работы таллийсодержащие гетерофуллериды) с различными химическими составами и зарядовыми состояниями атомов [16]. Составы полученных таким образом веществ, приведенные в таблице, не определялись, а рассчитывались по нагрузкам компонентов.

1.3. Методики исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов фуллеридов, запаянных в стеклянные капилляры под вакуумом, проводился на приборе Guinier G670 HUBER. Спектры ^{13}C ЯМР (75,43 МГц) и ^{23}Na ЯМР (79,39 МГц) записаны на спектрометре Bruker MSL-300 в статическом режиме и в магнитном поле $B_0 = 7,04$ Тл. Возбуждение ядерной спиновой системы достигалось при помощи последовательности одиночных импульсов. Длительность импульса возбуждения 4 мкс, интервал между импульсами 1 с для ^{23}Na и 10–30 с для ^{13}C . Число импульсов в одном измерении было 2500 для ^{23}Na и 450 для ^{13}C . Температура образца в диапазоне 120–400 К

контролировалась при помощи установки В-VT-1-1000 с точностью ± 1 К. Установка, используемая для контроля в температурном диапазоне 380–1000 К, описана в [22]. В интервале 380–540 К температура измерялась с точностью ± 5 К. При более высоких температурах — с точностью ± 15 К. Сдвиги линий в спектрах ^{13}C ЯМР были измерены по отношению к сигналу ^{13}C тетраметилсилана, а в спектрах ^{23}Na ЯМР — по отношению к водному раствору хлористого натрия.

Спектры комбинационного рассеяния света были получены на приборе Perkin Elmer Raman Spectrometer при комнатной температуре с применением He-Ne лазера с длиной волны 632,7 нм.

Спектры ЭПР получены на ЭПР спектрометре Bruker (модель Elexsys 500) в рентгеновском диапазоне (частота около 9,5 ГГц) с использованием проточного криостата в интервале температур 105–300 К. Величина g -фактора рассчитана с использованием в качестве эталона линии ЭПР спектра ионов Mn^{2+} в MgO .

Термический анализ образцов проводился на дифференциальном сканирующем калориметре -204 Phoenix (Netzsch) в диапазоне температур 200–450 К со скоростью нагрева 10 К/мин.

Из-за нестабильности фуллеридов в присутствии кислорода образцы для измерений магнитной восприимчивости помещались в герметично запаянную ампулу, заполненную аргоном или гелием. Для регистрации сверхпроводящего перехода в образцах был применен низкочастотный индуктивный метод. Этот метод основывается на эффекте Мейсснера при переходе образца в сверхпроводящее состояние. Когда при некоторой температуре образец переходит в сверхпроводящее состояние, в нем возникает магнитный момент, который направлен противоположно внешнему магнитному полю и обращает его в нуль внутри сверхпроводника. В результате в катушке с образцом наводится индукционный ток, вызывающий разбалансировку в системе катушек, которая фиксируется.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Гомофуллериды щелочных металлов

Ниже обсуждаются результаты синтетических, структурных и физико-химических исследований гомофуллеридов щелочных металлов (кроме лития) составов A_2C_{60} и A_3C_{60} , полученных при взаимодействии фуллерита с суспензиями металлов в толуоле или с их амальгамами, в сравнении с результатами газофазного метода синтеза гомофуллеридов, кристаллографические данные которых приняты в базе ICDD за эталон.

2.2. Фуллериды Na_nC_{60} ($n = 2, 3$)

Согласно литературным данным, фуллериды газофазного синтеза состава A_2C_{60} являются диэлектриками, а фуллериды A_3C_{60} (кроме гомофуллеридов ли-

тия, натрия и цезия) — сверхпроводники. И те и другие в обычных условиях кристаллизуются в ГЦК решетках [23,24].

Дифрактограммы натриевых фуллеридов Na_nC_{60} ($n = 2, 3$), синтезированных через суспензии металла в толуоле [9,10,16,25] и через амальгамы, представлены на рис. 1 и 2.

Видно, что Na_2C_{60} , полученный через амальгаму, — однофазное вещество и имеет ГЦК решетку с параметром $a = 14,224(1)$ Å. В то же время препарат, полученный через суспензию, является, как минимум, двухфазным и содержит в качестве примеси к ГЦК фазе фуллерид с примитивной кубической решеткой (на рис. 1 отмечено как ПК), а также небольшое количество неидентифицированных примесей (их положение отмечено стрелками).

Дифрактограмма Na_3C_{60} , полученного при взаимодействии суспензии натрия с C_{60} в толуоле, в отличие от приведенной в литературе [26] для фуллерида газофазного синтеза, более сложна и не может быть идентифицирована в кубической решетке. Кристаллическая структура этого вещества лучше всего идентифицируется в триклинной решетке с параметрами $a = 10,88$ Å; $b = 16,59$ Å; $c = 9,600$ Å; $\alpha = 94,03^\circ$; $\beta = 116,07^\circ$; $\gamma = 84,81^\circ$, либо, что менее вероятно, вещество состоит из смеси фаз. Такой явно неожиданный результат существенным образом отличает этот образец тринатриевого фуллерида Na_3C_{60} (позначим его как $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}'\}$) от фуллеридов калия и рубидия, полученных по той же методике (см. ниже).

В то же время, как видно на рис. 2, дифрактограммы Na_3C_{60} и Na_2C_{60} , полученных из амальгам, практически не отличаются друг от друга и имеют параметр ГЦК решетки $a = 14,225(1)$ Å. Однако и эти вещества, как и все другие известные гомофуллериды натрия, не обладают сверхпроводящими свойствами.

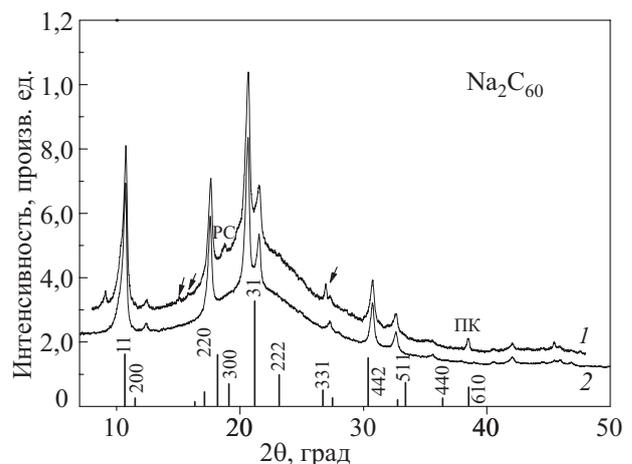


Рис. 1. Дифрактограммы двух образцов Na_2C_{60} , полученных при взаимодействии раствора C_{60} с суспензией натрия в толуоле (1) и через амальгаму (2) при стехиометрии $\text{Na}:\text{C}_{60} = 2:1$ при 110°C , в сравнении с данными из базы данных ICDD.

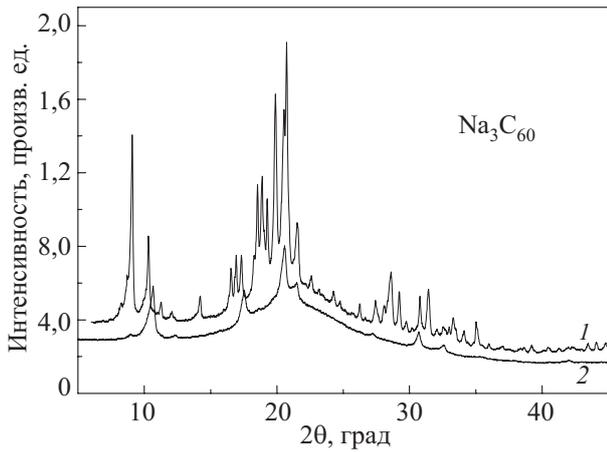


Рис. 2. Дифрактограммы двух образцов Na_3C_{60} , полученных при взаимодействии раствора C_{60} суспензией натрия в толуоле (1) и через амальгаму (2) при стехиометрии $\text{Na}:\text{C}_{60} = 3:1$ и при нагревании до 110°C .

Мы не будем обсуждать рентгеновские спектры фуллеридов натрия Na_nC_{60} с $n \geq 4$, которые также были синтезированы в среде толуола и использовались в качестве исходных веществ для получения гетерофуллеридов по обменным реакциям, но отметим, что все они не содержат фаз исходных веществ (металлического натрия и фуллерита) вплоть до $n = 12-14$. Этот результат совпадает с данными, опубликованными ранее в [27–29], и указывает или на заполнение всех 11 пус-

тот в решетке фуллерита, и/или на расположение в самой большой октаэдрической пустоте нескольких атомов натрия в виде кластера [30].

Следует отметить, что соединения натрия выделяются из всех типов углеродных интеркалятов своим «нестандартным» поведением. Это отмечалось еще для соединений внедрения натрия в графит [31–35], проявляется и в фуллеридах, которые в одних работах характеризуются как диэлектрики, а в других как вещества с металлической проводимостью [36–40]. Аномалии в структурных данных мы отметили выше, а ниже рассмотрим магнитные аномалии, зафиксированные при спектроскопических исследованиях натриевых фуллеридов и в особой степени Na_3C_{60} , полученного из толуола, как выделяющегося из общей тенденции.

Спектры комбинационного рассеяния света Na_2C_{60} и $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$, полученных в толуоле, представлены на рис. 3,а, а на рис. 3,б показано положение линии $A_g(2)$ этого соединения по сравнению с фуллеридом K_3C_{60} . Видно, что эта линия для Na_2C_{60} и $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ сдвинута примерно на 6 см^{-1} в сторону увеличения волновых чисел по отношению к положению линии $A_g(2)$ в фуллериде K_3C_{60} . Этот сдвиг соответствует уменьшению среднего заряда молекулы C_{60} в Na_2C_{60} и $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ до ~ -2 [41].

В ^{13}C ЯМР спектре Na_2C_{60} , записанном в температурном диапазоне $170-370\text{ K}$, доминирует только одна линия, положение и ширина которой зависят от температуры (рис. 4), что объясняется «вымораживанием»

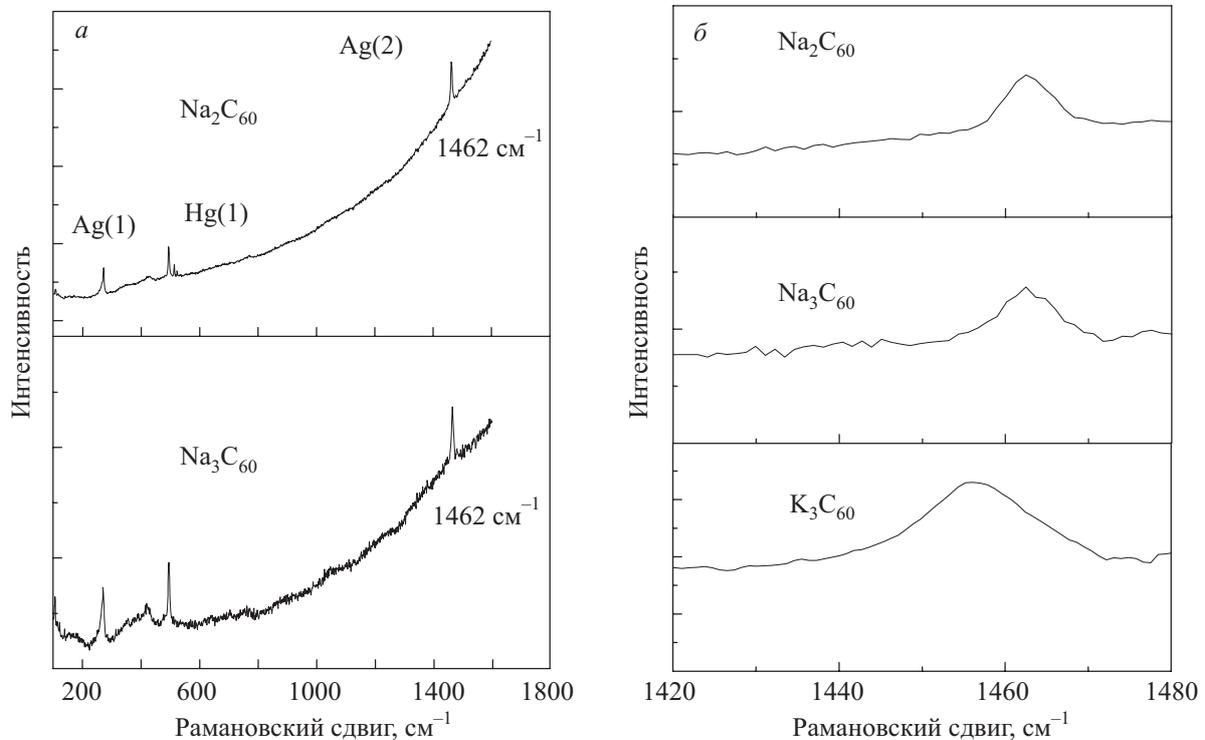


Рис. 3. Спектр КРС для Na_2C_{60} и $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ (а) и положение линии $A_g(2)$ рамановского спектра для Na_2C_{60} , $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ и K_3C_{60} (б).

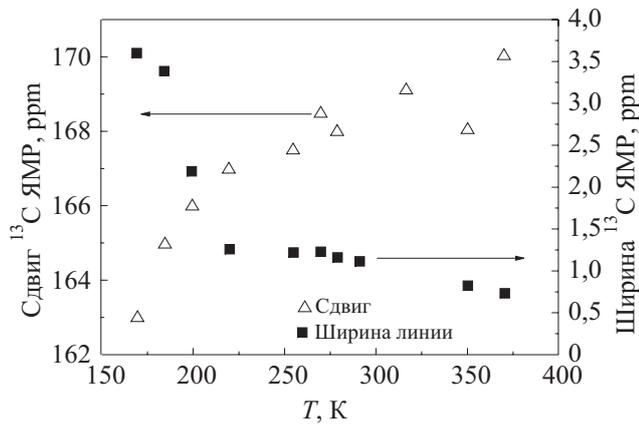


Рис. 4. Температурная зависимость ширины линии и ее сдвига в спектре ЯМР ^{13}C для Na_2C_{60} .

вращения ионов C_{60}^{2-} при 220–230 К и отсутствием локализованных магнитных моментов. Эти температурные изменения являются обратимыми и хорошо согласуются с данными работ [38,42,43].

Дополнительную информацию о геометрической и электронной структуре фуллеридов натрия можно получить из ^{23}Na ЯМР спектров, часть из которых показана на рис. 5. Видно, что при 291 К спектр содержит две главные линии, располагающиеся при -3 ppm и 60 ppm. Первая из них отвечает фазе с примитивной кубиче-

ской решеткой (*Fa3*), вторая — ГЦК фазе с решеткой (*Fm3m*). При уменьшении температуры ниже 291 К линия ЯМР от ГЦК фазы исчезает и, напротив, при повышении температуры выше 370 К исчезает линия, отвечающая примитивной кубической решетке.

Такая интерпретация линий в спектре ^{23}Na ЯМР подтверждается выводами, сделанными ранее при анализе данных РФА, и данными, полученными методом ДСК. Из рис. 6 следует, что эндотермический эффект в Na_2C_{60} , начинающийся при 290 К, с максимумом при 317 К ($\Delta \sim 0,03$ мВт/мг) отвечает структурному фазовому переходу ПК в ГЦК решетку. Малоинтенсивные ($\Delta \sim 0,005$ мВт/мг) эндотермические эффекты при температурах 221 и 253 К, скорее всего, отвечают изменениям в электронной структуре фуллерида. Действительно, в спектре ЭПР для Na_2C_{60} , представленном на рис. 7, наблюдается одна интенсивная линия (рис. 7,а) с *g*-фактором 2,0008(5), форма которой зависит от температуры. Последнее хорошо видно из характера изменения парамагнитной восприимчивости и зависимости ширины линии ЭПР (рис. 7,б и 7,в) от температуры. Заметные переломы на этих кривых наблюдаются при температуре выше 210 К. При температурах выше 220 К становится существенна термическая активация электронов, вклад которых в ЭПР сигнал начинает превышать вклад от дефектов.

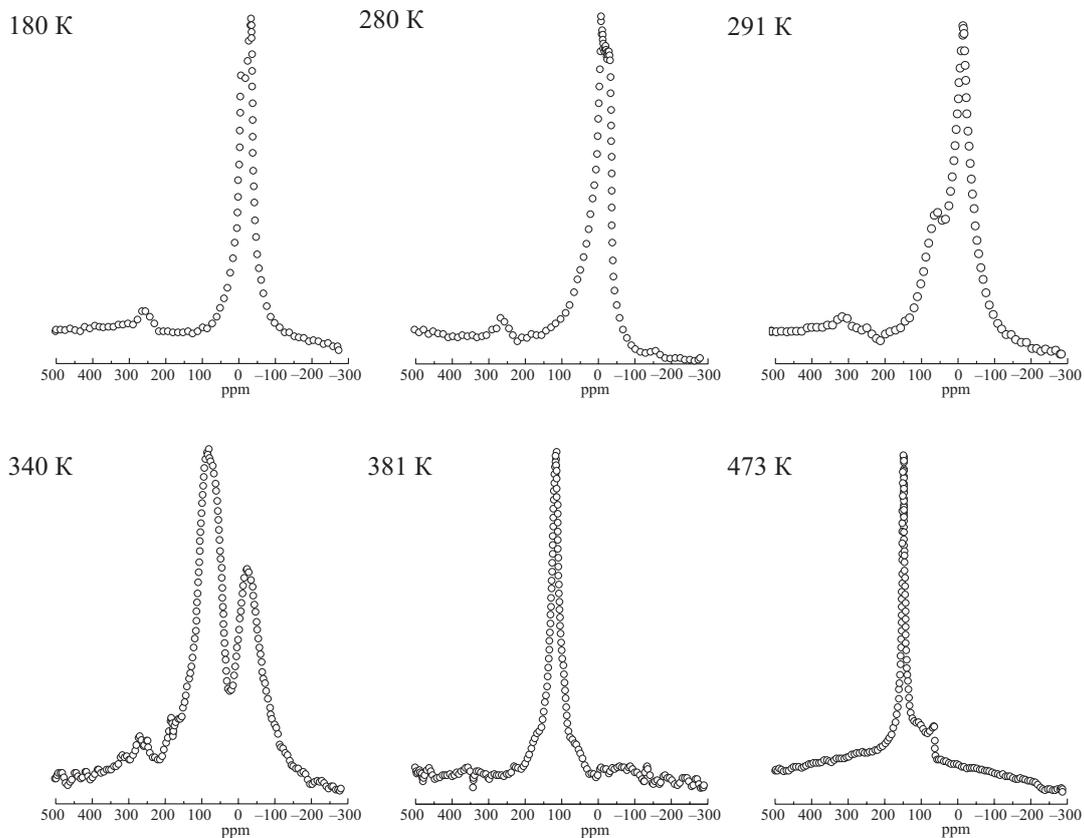


Рис. 5. Спектры ^{23}Na ЯМР для Na_2C_{60} при разных температурах.

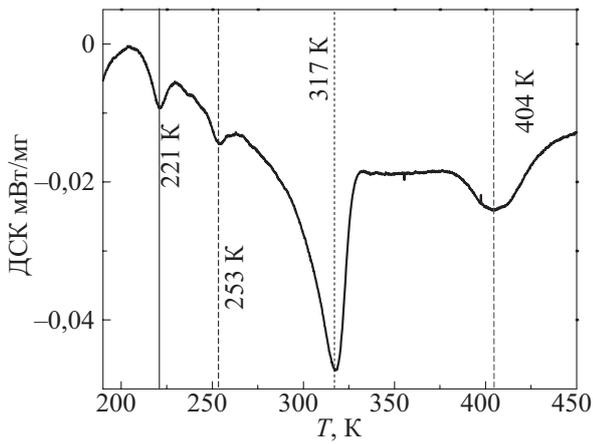


Рис. 6. Кривая ДСК для Na_2C_{60} .

Здесь необходимо отметить, что синглетное спиновое состояние фуллеридов щелочных металлов типа A_nC_{60} с $n = 2$ и $n = 4$ можно объяснить эффектом Яна-Теллера, когда спонтанные деформации высокосимметричной молекулы C_{60} вызывают расщепление вырожденного t_{1u} уровня. При снятии вырождения оба состояния с четным n становятся синглетными. Эффект Яна-Теллера в фуллеридах оказывается достаточно сильным для того, чтобы изменилась зонная структура и образовалась запрещенная зона между занятыми и свободными состояниями [5].

Предположение о термической активации C_{60}^{2-} согласуется с наблюдаемым в спектрах ЯМР на ядрах ^{13}C увеличением найтовского сдвига и уменьшением ширины ЯМР линии (см. рис. 4). Выше 270 К происходит ступенчатое увеличение магнитной восприимчивости, достигающее максимума при 300–310 К, т.е. фактически при температуре структурного фазового перехода ПК в ГЦК решетку.

По мере повышения температуры линия ^{23}Na ЯМР, соответствующая ГЦК фазе, монотонно сдвигается в сторону высоких частот от 70 ppm при 291 К до максимальных 150 ppm при 470 К и затем постепенно обратно в сторону низких частот. Таким образом, ее сдвиг от температуры приобретает куполообразную зависимость (рис. 8). Выше 700 К происходит необратимое разложение фуллерида. Сдвиг δ и форма сигнала ^{23}Na ЯМР определяются двумя величинами:

$$\delta = \sigma + A \cdot \chi(T),$$

где σ — тензор химического сдвига, произведение $\{A \cdot \chi\}$ — вклад в сдвиг от неспаренных электронов (сдвиг Найта, A — тензор сверхтонкого взаимодействия между неспаренными электронами и ядром ^{23}Na , χ — локальная электронная восприимчивость). Согласно [34], причиной этого сдвига является изменение магнитной восприимчивости $\chi(T)$, которое в нашем случае обусловлено термической активацией анионов C_{60}^{2-} и переходом их в триплетное состояние. С повы-

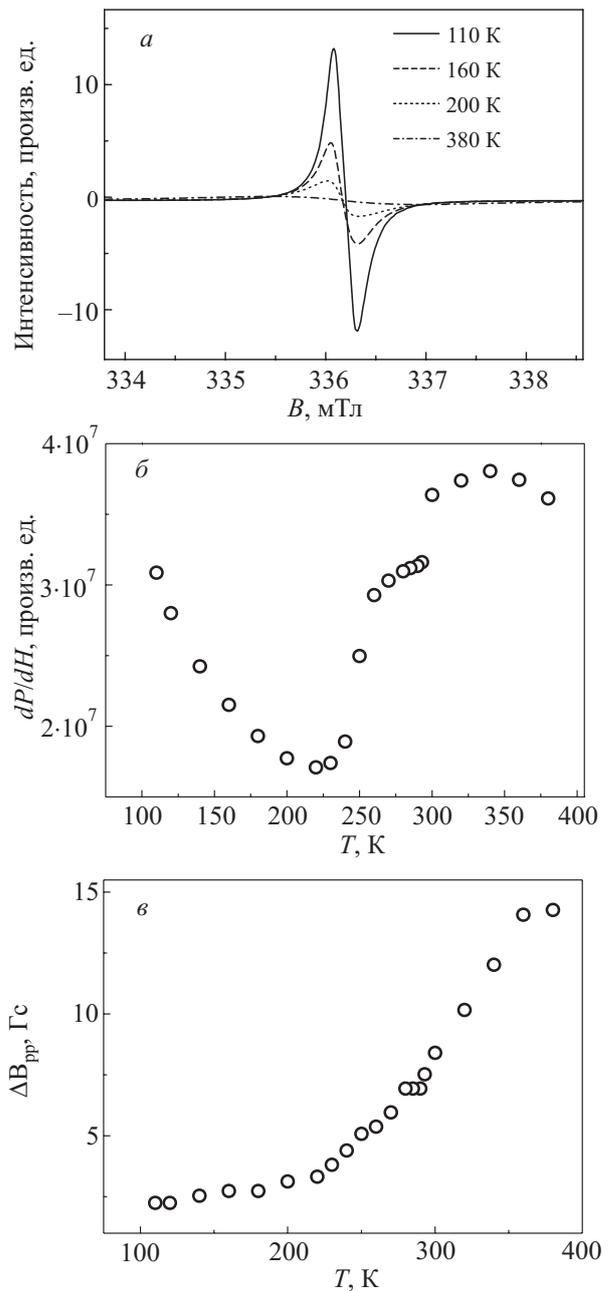


Рис. 7. Спектр ЭПР для Na_2C_{60} (а); магнитная восприимчивость Na_2C_{60} (б) и ширина линии сигнала спектра ЭПР в Na_2C_{60} (в).

шением температуры количество таких частиц растет и вместе с ними растет магнитная восприимчивость образца. Но одновременно с увеличением количества ионов C_{60}^{2-} в триплетном состоянии начинается их свободное вращение, возрастает пространственная разориентация спиновой системы, что приводит к снижению общей магнитной восприимчивости и возникновению куполообразной зависимости.

Рассмотрим результаты спектроскопического исследования Na_3C_{60} . Согласно литературным данным, тринатриевый фуллерид, синтезированный газофазным

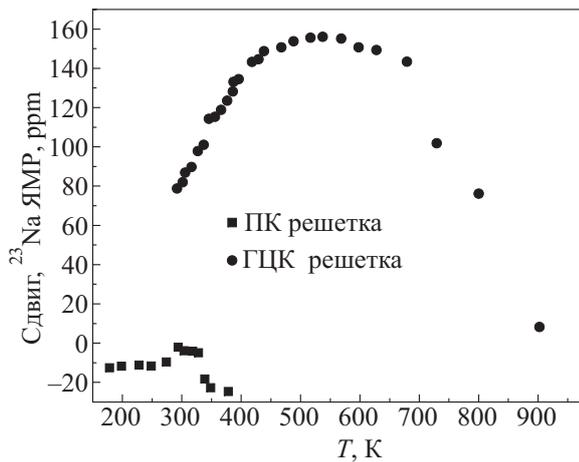


Рис. 8. Температурная зависимость сдвига линии Na (I) в спектрах ^{23}Na ЯМР для Na_2C_{60} .

методом, имеет ГЦК кристаллическую решетку, близкую к решеткам фуллеридов калия и рубидия [20,21]. Однако приведенная в [23] дифрактограмма однозначно указывает на присутствие в образце, которому приписывается состав Na_3C_{60} , несвязанного фуллерита, т.е. в [23] фактически рассматривается рентгеновский спектр Na_2C_{60} с примесью свободного C_{60} . Тем не менее в данный момент этот факт, видимо, не имеет каких-либо серьезных последствий, поскольку образец Na_3C_{60} , синтезированный нами из амальгамы при отношении $\text{Na}:\text{C}_{60} = 3:1$ и не содержащий свободного фуллерита, имеет рентгеновский спектр, аналогичный спектру образца газофазного синтеза.

В то же время, как отмечалось выше, Na_3C_{60} , синтезированный в толуоле по методу [9], имеет совершенно иную структуру. В ^{13}C ЯМР спектре $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$,

записанном при комнатной температуре, присутствует линия с максимумом в 182 ppm. При повышении температуры сигнал сужается и смещается в сторону высоких частот. При 370 K максимум линии ^{13}C ЯМР наблюдается при 187 ppm. Значение ЯМР сдвига для $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ согласуется с данными работы [9] и указывает на плотность электронных состояний на уровне Ферми, близкую к таковой для соединения K_3C_{60} . Это означает, что, по крайней мере, этот образец фуллерида натрия при комнатной температуре является металлом, хотя зарядовое состояние молекулы C_{60} в нем, как отмечалось выше, близко к -2 . Объяснение такому необычному поведению $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ может быть связано с низкосимметричной кристаллической структурой, что могло бы предотвратить искажение молекулы C_{60} , вызванное эффектом Яна-Теллера.

Изменения в ^{23}Na ЯМР спектрах при изменении температуры отражают сложную динамическую картину, вызванную последовательностью обратимых (при низких температурах) и необратимых (при температурах выше 543 K) фазовых переходов, происходящих в $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$.

На рис. 9 представлен ^{23}Na ЯМР спектр $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ в температурном диапазоне 220–290 K. При 290 K ЯМР спектр состоит из четырех линий, три из которых располагаются в области высоких частот при 291, 148 и 101 ppm и одна в низкочастотном диапазоне при 27 ppm.

Среди линий выделяется высокочастотная ЯМР линия при 291 ppm, которая составляет 1/4 ЯМР сдвига от сдвига в металлическом натрии (1130 ppm). Это дает основание для предположения о наличии на атомах Na в рассматриваемом фуллериде различной зарядовой плотности. Принимая во внимание эти данные и ис-

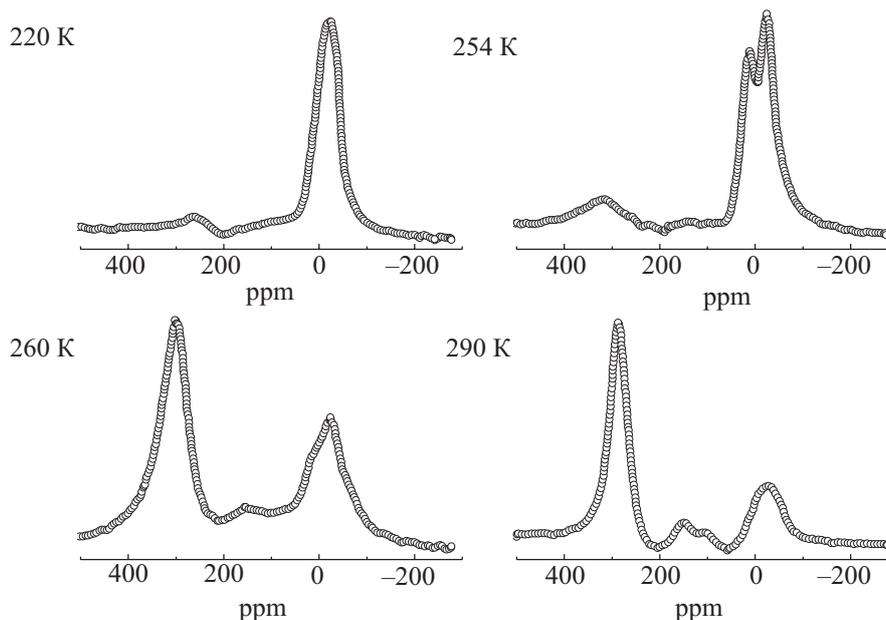


Рис. 9. Спектры ^{23}Na ЯМР для $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ при низких температурах.

пользуя результаты спектроскопического исследования Na_2C_{60} , мы приписываем ^{23}Na ЯМР сигналы при -27 и 101 ppm к двум различным положениям натрия в фрагментах, подобных Na_2C_{60} , а слабый сигнал при 148 ppm — к третьей позиции натрия (см. рис. 12). ЯМР сигнал при 291 ppm мы относим к атомам Na с наибольшей электронной плотностью. Как видно на рис. 9, при уменьшении температуры интенсивность ЯМР сигналов при 291 , 148 и 101 ppm уменьшается, что сопровождается увеличением сигнала ЯМР при 27 ppm, связанным с атомами Na в фрагментах подобных Na_2C_{60} .

Резкое изменение ЯМР спектра происходит между 260 и 250 К: интенсивность сигнала, связанного с атомами Na с большой электронной плотностью, стремится к нулю. Это может быть объяснено фазовым структурным переходом, сопровождающимся перераспределением атомов Na в решетке и изменением типа проводимости с металлического на полупроводниковый. Иными словами, мы предполагаем, что при уменьшении температуры от 260 К до 250 К открывается щель на уровне Ферми и плотность свободных электронов вблизи Na и атомов углерода в $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ резко уменьшается.

Данные ЭПР спектроскопии подтверждают предположение о переходе металл–диэлектрик в вышеуказанном интервале температур. Как видно на рис. 10, спектры ЭПР $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ аналогичны спектрам Na_2C_{60} и состоят из одной линии. Значение g -фактора в нем изменяется слабо в пределах $2,0014$ – $2,0017$. Однако в температурной зависимости парамагнитной восприимчивости в отличие от Na_2C_{60} наблюдается резкий скачок (до 7 раз) при нагреве от 240 до 265 К (см. рис. 13,б). При этом ширина сигнала ЭПР ступенчато увеличивается от $0,15$ мТл до $0,5$ мТл (см. далее рис. 13,в). Оба этих факта указывают на увеличение электронной плотности вблизи атомов натрия.

По данным ДСК, приведенным на рис. 11, в Na_3C_{60} фиксируется только один эндотермический эффект высокой интенсивности ($\Delta \sim 0,21$ мВт/мг), другие особенности температурных зависимостей слабые и ими можно пренебречь. Начало поглощения тепла происходит при температуре ~ 250 К, а максимум наблюдается при 259 К. Эта температура в точности совпадает с температурой резких изменений в спектре ЯМР, а высокая интенсивность эффекта и его знак подтверждают предположение именно о структурном переходе в $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$.

При температурах выше комнатной также происходят существенные изменения спектров ^{23}Na ЯМР (рис. 12).

Во-первых, при нагреве фуллеридов в диапазоне температур 290 – 400 К имеет место исчезновение сигнала ^{23}Na ЯМР высокого поля и сдвиг сигнала низкого поля в сторону высоких частот, а также его разделение на две компоненты при 112 и 150 ppm. По данным ДСК, при 300 – 320 К наблюдается лишь небольшой эндотермический эффект с интенсивностью $\Delta \sim 5 \cdot 10^{-4}$ мВт/мг с

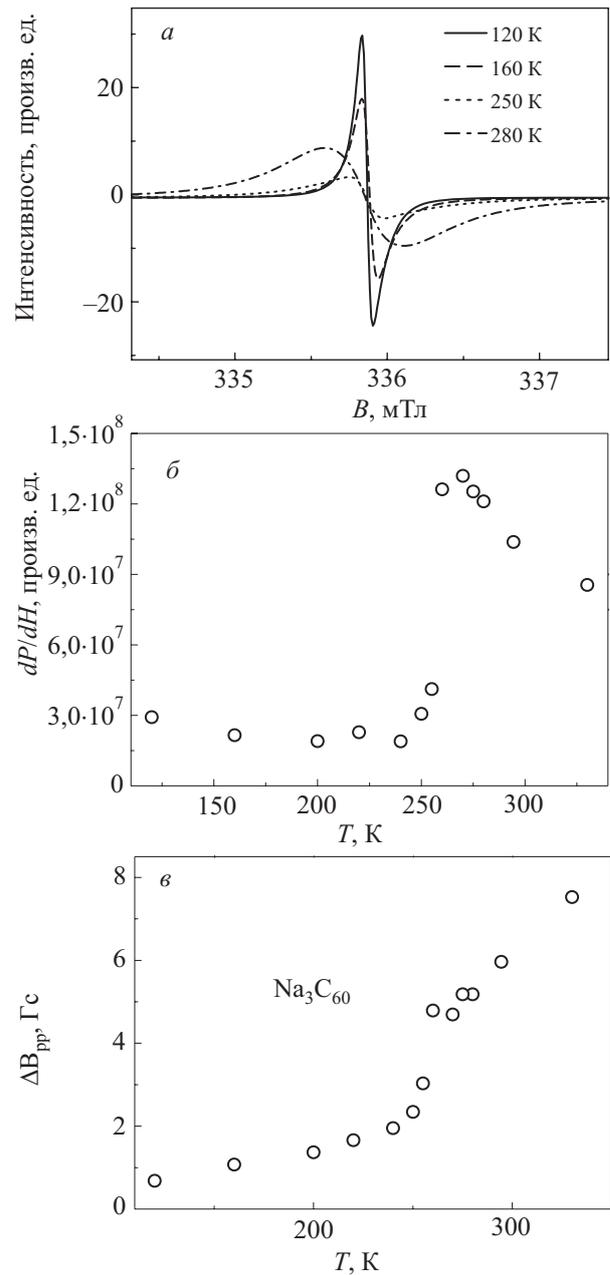


Рис. 10. Спектр ЭПР для $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ (а); магнитная восприимчивость (б) и ширина линии сигнала спектра ЭПР в $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ (в).

максимумом при 318 К. Во-вторых, в интервале температур 423 – 523 К происходит заметное изменение интенсивности ЯМР линий при 112 и 150 ppm. В-третьих, при температурах выше 543 К спектры ЯМР становятся необратимыми, что указывает на изменение структуры и состава вещества.

Температурная зависимость сдвига для всех сигналов ЯМР показана на рис. 13. На рис. 13 Na(O) — октаэдрические позиции, Na(T) — тетраэдрические позиции, Na(T') — тетрагональные позиции, Na (high freq) относится к кластерному иону натрия в октаэдри-

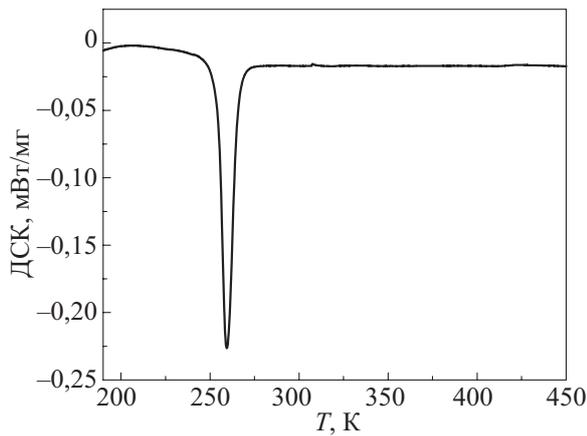


Рис. 11. Температурная зависимость изменения теплосодержания для $\{Na_3C_{60}^t\}$ по данным ДСК.

ческой позиции, и Na(ПК) — натрий в фазе с простой кубической решеткой. Линия с таким же сдвигом наблюдается в интервале температур $400\text{ К} < T < 500\text{ К}$, но причины ее появления и природа остаются не ясными.

Наиболее характерной особенностью ^{23}Na ЯМР спектра Na_3C_{60} является интенсивная линия в области высоких частот, которая может быть связана с атомом Na с большой электронной плотностью (наиболее близкой к атомам C). Наблюдаемый сдвиг сигнала ЯМР до 320 ppm выходит за рамки обычных сдвигов, наблюдаемых в ^{23}Na ЯМР спектре неорганических соединений ($-20\text{ ppm} \text{ — } +20\text{ ppm}$). Его происхождение может быть связано с наличием свободных электронов (т.е. металлической проводимостью). Действительно, температурная зависимость смещения сигнала ^{23}Na ЯМР высокой частоты, показанная на рис. 12, может быть аппроксимирована линейной зависимостью $\delta(\text{ppm}) = 445 - 0,5T(\text{K})$, которая характерна для найтовского сдвига и свидетельствует о наличии свободных электронов.

Итак, жидкофазным методом синтезированы натриевые фуллериды Na_2C_{60} и Na_3C_{60} . В фуллериде $\{Na_3C_{60}^t\}$ при 240–260 К имеет место структурный переход, сопровождаемый переходом металл–диэлектрик. Температурная зависимость относительной

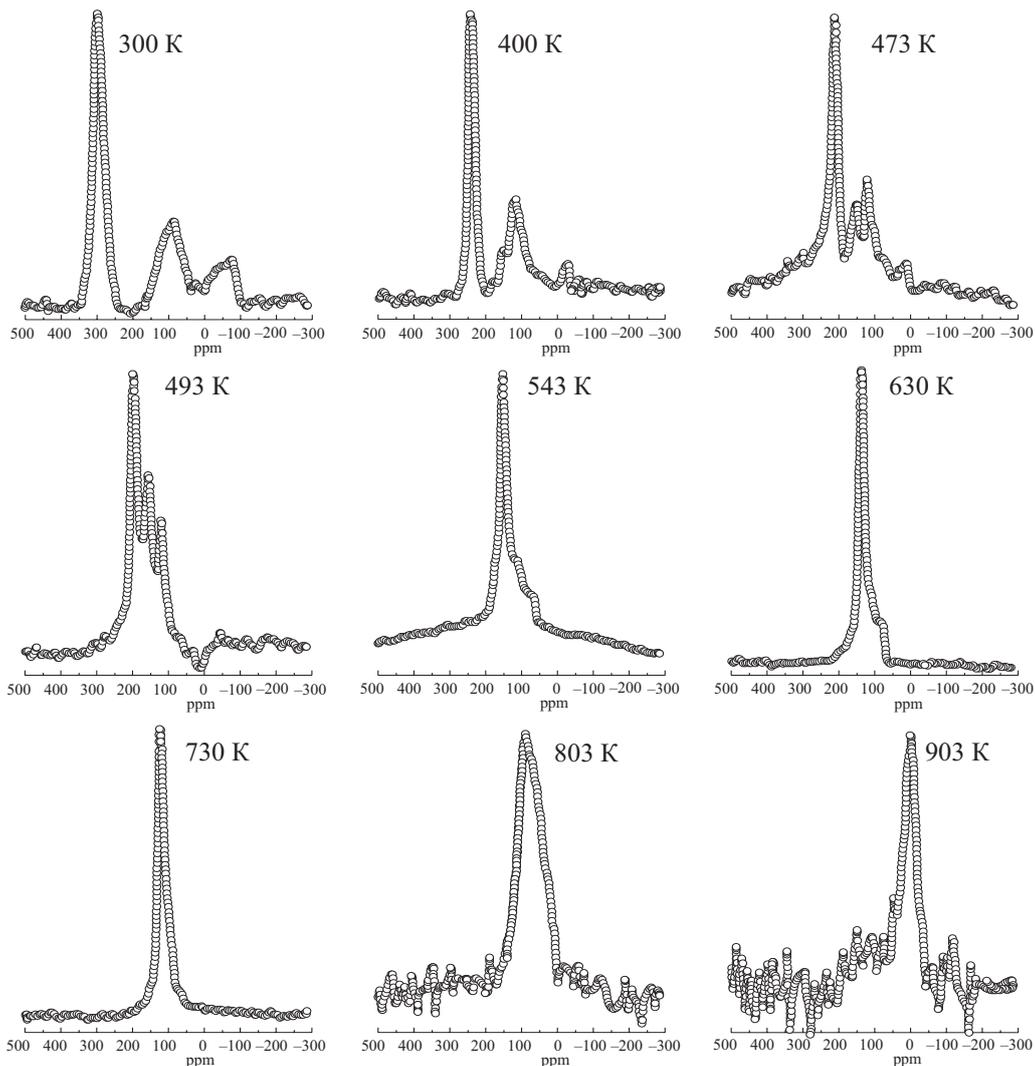


Рис. 12. Спектры ^{23}Na ЯМР для $\{Na_3C_{60}^t\}$ при высоких температурах.

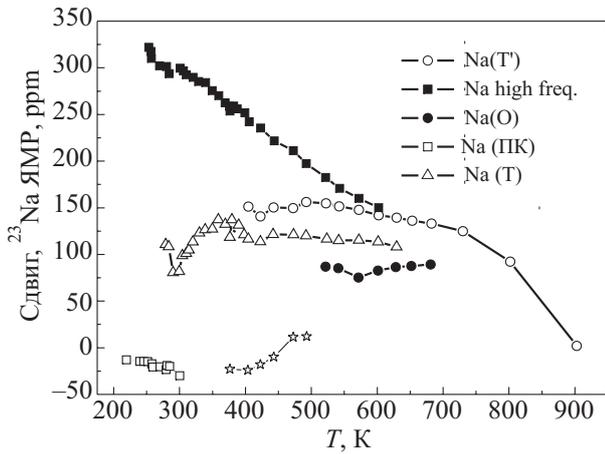


Рис. 13. Температурная зависимость сдвига ^{23}Na ЯМР для всех линий в спектре $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}\}$.

парамагнитной восприимчивости подтверждает предположение о термической активации свободных носителей заряда в фуллериде Na_2C_{60} при температуре выше 220 К и в $\{\text{Na}_3\text{C}_{60}^t\}$ при температуре выше 240 К. Полученные результаты показывают сложную динамику решетки и ее влияние на электронную структуру натриевых фуллеридов.

2.3. Фуллериды K_nC_{60} ($n = 2, 3$)

Судя по рентгенографическим данным, структура и состав дикалиевого фуллерида не зависят от способа получения. Общий вид дифрактограмм K_2C_{60} , полученных газозафазным методом, из суспензий в толуоле и амальгам, полностью идентичен друг другу. На рис. 14 в виде примера приведены дифрактограммы фуллерида K_2C_{60} , полученного из суспензии в толуоле и амальгамы при соотношении $\text{K}:\text{C}_{60} = 2:1$. Вещество кристаллизуется в ГЦК решетке, но параметр $a = 14,240 \text{ \AA}$ для газозафазного образца заметно меньше найденного в веществах, синтезированных из раствора и из амальга-

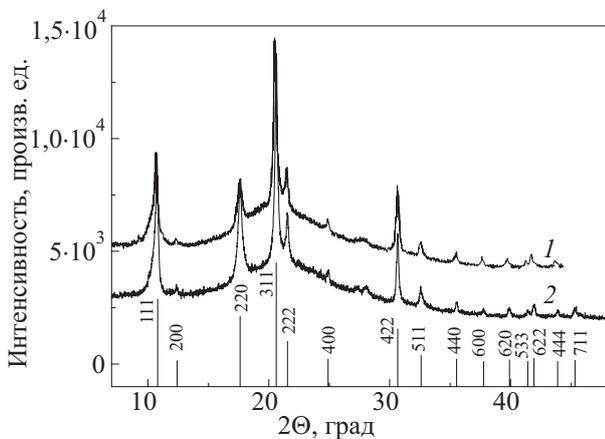


Рис. 14. Дифрактограмма K_2C_{60} , полученного из суспензии в толуоле (1) и амальгамы (2) при соотношении $\text{K}:\text{C}_{60} = 2:1$, в сравнении с данными из базы данных ICDD.

мы, и равного $a = 14,279 (2) \text{ \AA}$. Возможно, его увеличение связано с внедрением небольших количеств растворителя (толуола или ртути) в решетку фуллерида.

Характер взаимодействия фуллерита с суспензией калия в толуоле при соотношении $\text{K}:\text{C}_{60} = 3:1$ не отличается от аналогичной реакции синтеза дикалиевого фуллерида и также заканчивается образованием вещества с ГЦК решеткой, но с возросшим значением параметра $a = 14,311(1) \text{ \AA}$.

В то же время синтез трикалиевого фуллерида через амальгаму приводит к радикальному изменению структуры продукта реакции. Дифрактограмма этого вещества (рис. 15) напоминает дифрактограмму тринатриевого фуллерида, представленную на рис. 2. Но в отличие от нее она лучше индексируется в моноклинной решетке с параметрами $a = 16,50(1) \text{ \AA}$; $b = 10,80(1) \text{ \AA}$; $c = 10,41(1) \text{ \AA}$; $\beta = 108^\circ$ (обозначим ее как фазу M_1) и с большой долей вероятности может иметь тетрагональную сверхъячейку. Несмотря на идентичность рентгеновских спектров K_2C_{60} , полученных различными методами, электрофизические свойства образцов сильнейшим образом зависят от способа их синтеза. Так, известно, что K_2C_{60} , полученный газозафазным методом или из раствора в толуоле, является диэлектриком. Напротив, вещество, полученное из амальгамы, хотя и имеет практически одинаковый с остальными дикалиевыми образцами рентгеновский спектр, является сверхпроводником. Этот факт позволяет предположить, что ртуть, вероятно, в небольшом количестве входит в решетку получаемого фуллерида, радикально изменяя некоторые его свойства. В этом предположении нет ничего удивительного. Так, из химии интеркалированных соединений графита хорошо известно, что ни металлическая ртуть, ни ее соединения самостоятельно не внедряются в графит, но относительно легко это делают в паре с щелочным металлом [33,44]. К сожалению, каких-либо более определенных данных о составе фуллеридных фаз, полученных при интеркаляции калия из амальгамы, в настоящее время не имеется.

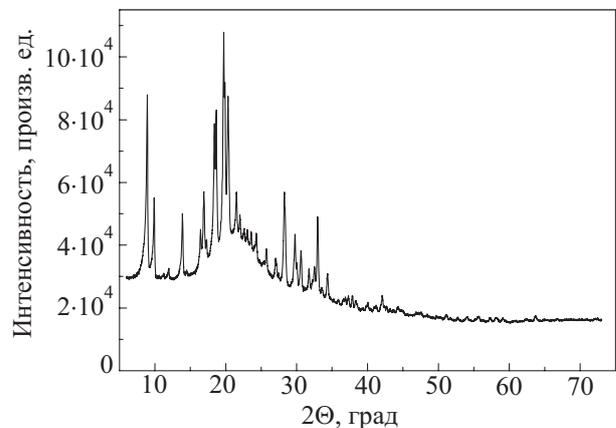


Рис. 15. Дифрактограмма K_3C_{60} , полученного из амальгамы при соотношении $\text{K}:\text{C}_{60} = 3:1$.

Видимо, аналогичное явление, т.е. внедрение атомов ртути в фуллерид, происходит и при синтезе K_3C_{60} через амальгаму. Образующееся при этом вещество отличается от обычных триметаллических фуллеридов калия и рубидия не только структурой, как отмечалось выше, но и полным отсутствием сверхпроводящих свойств.

2.4. Фуллериды Rb_nC_{60} ($n = 2, 3$)

С ростом химической активности щелочных металлов в ряду $Na \rightarrow Cs$ интенсивность их взаимодействия с фуллеритом растет, и рубидий в виде суспензии в толуоле нацело реагирует с C_{60} уже при комнатной температуре через 0,5–1 ч слабого перемешивания, а при 60–80 °С в течение нескольких минут. Образующиеся при этом ди- и трирубидиевые фуллериды кристаллизуются в ГЦК решетках с параметрами a , равными 14,450(3) и 14,460 (2) Å соответственно, что заметно больше параметра a , найденного в образце газофазного синтеза ($a = 14,384$ Å в $Rb_{2,92}C_{60}$ [2]).

Реакция фуллерита с рубидиевой амальгамой как при соотношении $Rb:C_{60} = 2:1$, так и 3:1 протекает совершенно необычным образом, отличающим ее от всех остальных синтезов фуллеридов щелочных металлов, в том числе и через амальгамы. Взаимодействие между компонентами, судя по обесцвечиванию толуольного раствора, начинается уже при комнатной температуре практически сразу после смешения компонентов. При этом осадок, постепенно разбухая, через двое суток занимает весь объем реактора (35–40 мл). Одновременно с этим процессом со дна реактора полностью исчезает капля металлической ртути, количество которой в исходной амальгаме в 100–130 раз превышает по весу взятое для реакции количество рубидия (обычно $Rb:Hg:C_{60} \sim 0,05-0,08$ г:6,0 г:0,2 г). Через 4–5 суток рыхлый и объемный осадок фуллерида начинает опадать, но металлическая ртуть в самостоятельную фазу не выделяется даже после отделения растворителя и сушке осадка при 200 °С в вакууме, что указывает на ее существование в объеме порошкообразного фуллерида в ультрадисперсном состоянии. Тем не менее она, видимо, не входит в его решетку в значительных количествах, поскольку практически «выдавливается» из образца при его обработке в пресс-форме на прессе с усилием 2 т. Аналогичные процессы, но в более быстром темпе, наблюдаются и при проведении реакции рубидиевых амальгам с раствором C_{60} в толуоле при 100–110 °С.

Вполне естественно, что эти особенности синтеза отражаются на составах, структурных и электрофизических свойствах получаемых веществ. Так, получить чистые образцы Rb_3C_{60} и Rb_2C_{60} через амальгаму нам не удалось при самых различных условиях синтеза. При использовании смесей $Rb/(Hg_x):C_{60} = 3:1$ и проведении реакции при комнатной температуре образуется смесь Rb_3C_{60} с небольшим количеством Rb_6C_{60} . При

100–110 °С мы получаем смесь Rb_3C_{60} , имеющего ГЦК решетку с параметром $a = 14,443$ Å, и моноклинной фазы неизвестного состава с параметрами $a = 10,539$ Å, $b = 7,998$ Å, $c = 6,883$ Å, $\beta = 103,21^\circ$ и объемом ячейки $V = 564,8$ Å³, составляющим 1/5 от объема гексагональной ячейки фуллерита. (обозначим ее как фазу M_2).

Синтез Rb_2C_{60} через амальгаму вообще оказался неосуществимым, так как в этом случае при всех условиях образуется смесь фаз. В качестве примера на рис. 16 приведена рентгенограмма образца, полученного из смеси $Rb/(Hg_x):C_{60} = 2:1$ в толуоле при 100–110 °С. Рефлексы, связанные с ГЦК фазой, отмечены на рисунке сплошными линиями, с ромбоэдрической — пунктирными. Параметр a решетки ГЦК фазы, отнесенной к Rb_3C_{60} , равен 14,460 Å. Параметры ромбоэдрической фазы, отнесенной к RbC_{60} : $a = 9,138$ Å, $b = 10,107$ Å, $c = 14,233$ Å, что исключает другие варианты индирования дифрактограммы.

Если реакцию двух молей рубидия с одним моле фуллерена проводить при комнатной температуре, то образуется смесь ГЦК ($a = 14,480$ Å) и моноклинной M_2 фаз. Но как при высоких температурах реакции, так и при низких соотношения образующихся и определяемых по дифрактограммам фаз может меняться в пределах 70:30–30:70. Для сохранения атомных отношений это предполагает образование в реакциях третьих, вероятно, некристаллических фаз.

На рис. 17 приводится полная спиновая восприимчивость (полный магнитный момент, деленный на величину магнитного поля) фуллеридов $K_2Hg_xC_{60}$ и $Rb_2Hg_xC_{60}$. Она была рассчитана путем сравнения дважды проинтегрированного спектра ЭПР фуллеридов с дважды проинтегрированным ЭПР спектром эталона $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Полученные значения полной спиновой восприимчивости фуллеридов почти не зависят от температуры, что является признаком парамагнетизма Паули. Предполагая, что парамагнетизм Паули доминирует, мы оценили плотность электронных со-

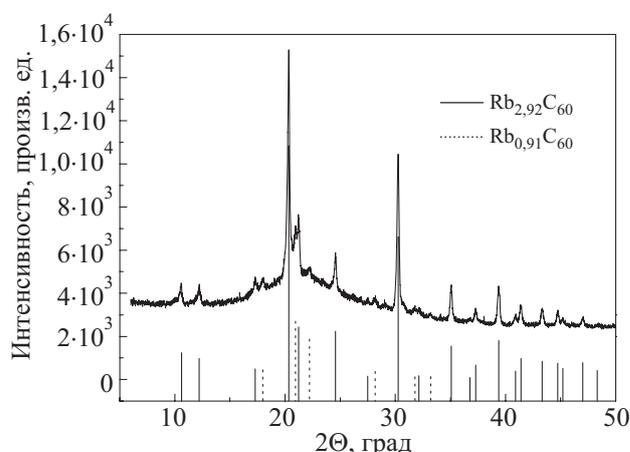


Рис. 16. Дифрактограмма образца, позиционированного как $Rb_2Hg_xC_{60}$. Индицируемые фазы: $Rb_{2,92}C_{60}$ и $Rb_{0,91}C_{60}$ в соотношении близком к 1:1.

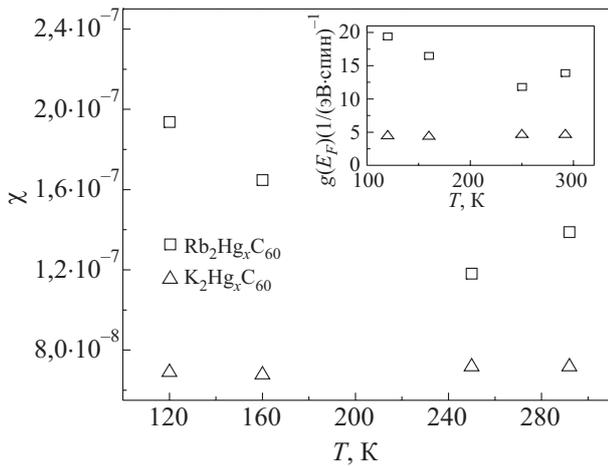


Рис. 17. Полная спиновая восприимчивость образцов $K_2Hg_xC_{60}$ и $Rb_2Hg_xC_{60}$, вычисленная по данным ЭПР. На вставке представлены электронные плотности состояний $K_2Hg_xC_{60}$ и фазы $Rb_{2,92}C_{60}$ (последняя по оценке спиновой восприимчивости образца $Rb_2Hg_xC_{60}$).

стояний на уровне Ферми, которая приведена на вставке к рис. 17. При оценке мы, основываясь на данных рентгенограмм, учитывали, что образец с рассчитанным составом $Rb_2Hg_xC_{60}$ на 70% состоит из фазы $Rb_{2,92}C_{60}$, и предполагали, что именно эта фаза дает основной вклад в сигнал ЭПР. Некоторая зависимость плотности состояний от температуры для образца $Rb_2Hg_xC_{60}$, скорее всего, связана с вкладом в парамагнитную восприимчивость второй ромбоэдрической фазы и парамагнитных дефектов.

Полученные значения плотности электронных состояний для обоих изученных образцов ($5-6$ (эВ·спин) $^{-1}$ и $13-19$ (эВ·спин) $^{-1}$) меньше, чем ранее сообщалось в [2] для K_3C_{60} (13 (эВ·спин) $^{-1}$) и Rb_3C_{60} (20 (эВ·спин) $^{-1}$). Этому может быть несколько причин, но мы полагаем, что основных три и они связаны с различными составам фуллеридов, присутствием в образцах ртути и более высокими или более низкими температурами перехода в сверхпроводящее состояние. Например, полученное более высокое значение плотности электронных состояний для фазы $Rb_{2,92}C_{60}$ по сравнению с образцом $K_2Hg_xC_{60}$ согласуется с его более высокой температурой сверхпроводящего перехода.

2.5. Фуллериды Cs_nC_{60} ($n=2, 3$)

Реакции металлического цезия с фуллеритом в толуоле в интервале температур $20-110$ °С независимо от состава смеси (2:1 или 3:1) приводят, как это видно из дифрактограмм, представленных на рис. 18, только к образованию рентгеноаморфных веществ. Вероятнее всего, продукты этих реакций являются полимерами, на что указывают также ^{13}C ЯМР спектры этих образцов, в которых отсутствует резонансная полоса в области $170-190$ ppm, возникающая от свободно вра-

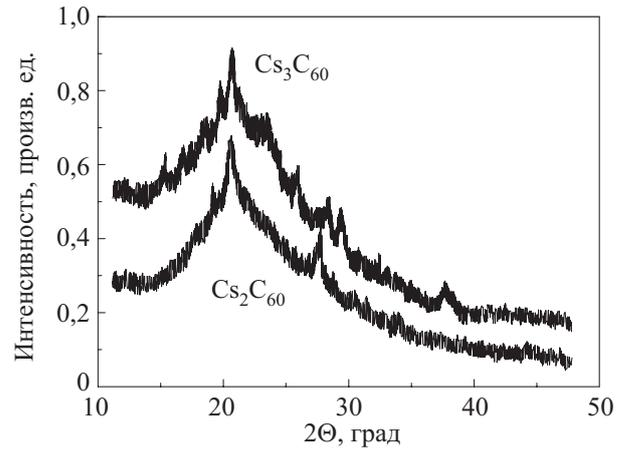


Рис. 18. Дифрактограммы Cs_2C_{60} и Cs_3C_{60} , полученных в среде толуола (составы указаны по загрузке компонентов).

щающегося аниона C_{60}^{-n} и характерная для остальных фуллеридов щелочных металлов, а также результаты изучения спектров комбинационного рассеяния света. Как видно на рис. 19, в спектрах КР для Cs_2C_{60} и Cs_3C_{60} отсутствует большинство колебательных мод, наблюдаемых в спектре K_3C_{60} , а положение линии $A_g(2)$, которое, как упоминалось выше, зависит от количества электронов, приходящихся на молекулу C_{60} [1], существенно отличается от наблюдаемого в остальных фуллеридах и, в частности от K_3C_{60} .

По данным работы [17], применение в синтезе фуллерида цезия его амальгамы, приводит к получению сверхпроводника с $T_c \sim 30$ К. В дальнейшем этот результат не получил подтверждения в других лабораториях. По нашим данным, применение для синтеза фуллерида амальгамы цезия в соотношении $Cs/(Hg_x):C_{60} = 3:1$ в толуоле при $100-110$ °С приводит к получению мелкокристаллического вещества неизвестного состава и строения, дифрактограмма которого приведена на рис. 20. Лучше всего она индицируется в ромбической решетке с параметрами $a = 9,114$ Å, $b = 10,255$ Å и $c = 14,216$ Å, близкими к параметрам монометаллических фуллеридов AC_{60} . Таким образом, одним из продуктов этого взаимодействия, скорее всего, является CsC_{60} , судьба остального количества металла остается неясной. Но, судя по золотистому цвету мелких шариков ртути, которые не слипаются друг с другом и не образуют типичную для остальных реакций амальгам щелочных металлов с фуллеритом одну серебристую каплю, часть взятого в реакцию цезия, видимо, образует более прочное, чем фуллерид, интерметаллическое соединение с ртутью.

Рассмотренные результаты по синтезу и структурным свойствам цезиевых фуллеридов радикально отличаются от данных, приведенных в [14,15], согласно которым газофазный синтез Cs_3C_{60} или его синтез в аммиаке и метиламине приводит к кристаллическому

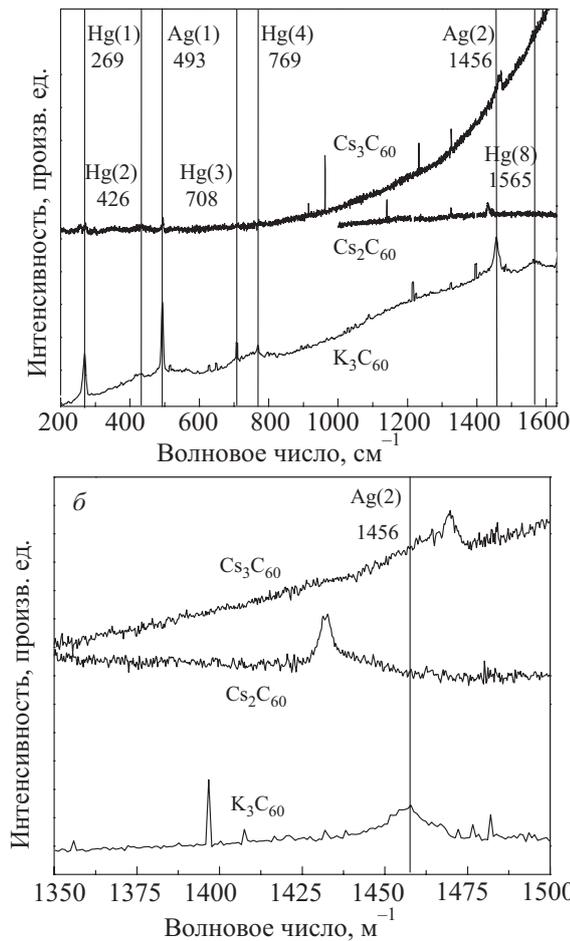


Рис. 19. Спектр КРС полученный при комнатной температуре для фуллеридов Cs_2C_{60} и Cs_3C_{60} (а) и участок спектра около линии $A_g(2)$ для тех же фуллеридов (б).

веществу с объемноцентрированной кубической решеткой. Под давлением до 2–3 Кбар эта фаза начинает переходить в сверхпроводящую ГЦК фазу, достигая по разным данным при 7–10 Кбар T_c в 35–40 К. В то же время ни один из полученных нами полимерных фуллеридов цезия, в том числе и синтезированный при комнатных температурах, не изменяет своей структуры под давлением до 5 ГПа, т.е. остается полимером, и не обладает сверхпроводящими свойствами.

Заканчивая рассмотрение результатов исследования методов синтеза гомофуллеридов щелочных металлов из чистых металлов и их амальгам, результатов фазового анализа полученных веществ и спектроскопических исследований, можно констатировать, что оба метода вносят вполне существенные различия в составы и структуры конечных продуктов по сравнению с получаемыми «классическим» газофазным методом. Можно предположить, что основную причину этих различий создает третий компонент — растворитель, поскольку оба используемых для этих целей вещества (толуол и/или ртуть) в небольших количествах могут

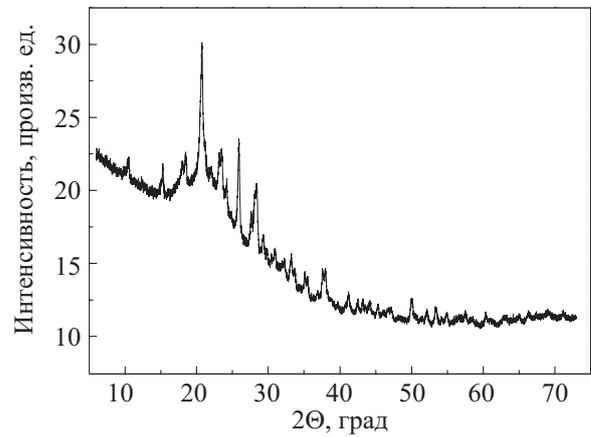


Рис. 20. Дифрактограмма образца, позиционированного как $Cs_3Hg_xC_{60}$ и полученного через амальгаму в среде толуола.

внедряться в кристаллическую решетку фуллерида. Естественно, что это не может не отразиться на физических свойствах вещества, в частности, на таком их свойстве, как сверхпроводимость.

3. Гетерофуллериды щелочных металлов и таллия

Интенсивные исследования гомофуллеридов и гетерофуллеридов щелочных металлов, проведенные в начале 90 гг., определили несколько любопытных фактов, среди которых особое место занимает вывод об ограничении сверхпроводящих свойств составами A_3C_{60} с ГЦК решеткой и линейный рост температуры сверхпроводящего перехода T_c с ростом параметра кубической решетки фуллерида «а» [3]. Поскольку последний ограничен размером атома цезия, то очевиден и естественный предел температуры перехода в сверхпроводящее состояние фуллеридов щелочных металлов. В связи с этим мы не видим другого пути модификации состава и свойств фуллеридов, кроме как через расширение ассортимента внедряемых в решетку фуллерита гетерометаллов. Используя разновалентные металлы с различными типами внешних валентных электронов (*s*, *p*, *d*, *f*), можно, оставаясь в рамках однотипной геометрической структуры (ГЦК решетки), ожидать радикального изменения электронной структуры фуллеридов и отсюда изменения их электрофизических свойств.

В этом отношении наиболее перспективным гетерометаллом нам представлялся таллий, который образует сплавы и интерметаллические соединения с щелочными металлами, легко растворяется в ртути, образуя жидкие амальгамы Таллий, будучи сверхпроводником ($T_c \sim 2,4$ К), является и единственным представителем непреходных *p*-металлов со стабильной степенью окисления +1, потенциально способным на изовалентное замещение атома щелочного металла в решетке фуллерита и т.д.

Достоверных данных о существовании гомо- или гетерофуллеридов с участием таллия в литературе не имеется. Работа [45] по синтезу фуллеридов таллия позже была дезавуирована теми же авторами [46], а в [47] прямо указывается, что фуллериды, позиционируемые как таллий-калиевые или таллий-рубидиевые интеркаляты, в действительности являются гомофуллеридами щелочных металлов. Синтез сверхпроводя-

щего фуллерида цезия с использованием Cs/Tl сплава не был подтвержден в поздних публикациях. Основные результаты исследования гетерофуллеридов щелочного металла и таллия, полученные нами, приводятся в табл. 1, а в качестве примера на рис. 21 приводится дифрактограмма образца предполагаемого состава $K_2Tl_{0,25}Hg_xC_{60}$.

Таблица 1. Состав и некоторые физические свойства гетерофуллеридов щелочных металлов и таллия

№	Предполагаемый состав фуллерида	T_c , К	Идентифицированные фазы	Параметр ГЦК решетки, Å
1	$K_2Tl_{0,25}Hg_xC_{60}$	20,5; 11	тип $K_{2,41}C_{60}$	14,220
2	$K_2Tl_{0,5}Hg_xC_{60}$	22; 11	–	н/о
3	$K_2Tl_{0,75}Hg_xC_{60}$	19	тип $K_{2,41}C_{60}$	н/о
4	$K_2TlHg_xC_{60}$	16,5; 5	тип $K_{2,41}C_{60}$	14,262
5	$K_2Tl_{1,25}Hg_xC_{60}$	0	тип $K_{2,41}C_{60}$	14,293
6*	K_2TlC_{60}	17	тип $K_{2,41}C_{60}+KCl$	14,323(6)
7	$Rb_2Tl_{0,25}Hg_xC_{60}$	28; 10	типы $Rb_{2,92}C_{60} + Rb_{0,91}C_{60}$ (~2:1)	–
8	$Rb_2TlHg_xC_{60}$	27; 12	типы $Rb_{2,92}C_{60} + Rb_{0,91}C_{60}$ (~1:1)	14,444
9	$Rb_2Tl_{1,25}Hg_xC_{60}$	28,2; 13	типы $Rb_{2,92}C_{60} + Rb_{0,91}C_{60}$ (~5:1)	14,436
10	$RbTl_2Hg_xC_{60}$	27,8; 11	типы $Rb_{2,92}C_{60} + Rb_{0,91}C_{60}$ (~1:1)	14,428
11*	Rb_2TlC_{60}	27,2	Тип $Rb_{2,92}C_{60} + Tl + RbCl$	14,450(3)
12*	$K(Rb)TlC_{60}$	11,6	$Rb(K)Cl$, $Tl_{мет.}$, K_3C_{60}	14,300
13*	$Rb(K)TlC_{60}$	20,5	$Rb(K)Cl$, $Tl_{мет.}$, K_3C_{60} , Rb_3C_{60} , RbC_{60}	–
14	$Cs_2TlHg_xC_{60}$	–	Тип AC_{60} , ромбич.	–
15	$CsTl_2Hg_xC_{60}$	–	Тип AC_{60} , ромбич.	–
16*	Cs_2TlC_{60}	–	$CsCl$, ам.ф.	-
17*	$Cs(Rb)TlC_{60}$	–	$Cs(Rb)Cl$, $Tl_{мет.}$, ам.ф.	-
18*	$Rb(Cs)TlC_{60}$	13	$Cs(Rb)Cl$, $Tl_{мет.}$, ам.ф., тип Rb_3C_{60}	14,480
19*	$Rb(Cs)TlC_{60}$	13	$Cs(Rb)Cl$, $Tl_{мет.}$, ам.ф., тип Rb_3C_{60}	14,480
20*	$Rb(Na)C_{60}$	13	$RbCl$, ГЦК	–

Примечание: *) звездочками отмечены гетерофуллериды, синтез которых проведен по обменным реакциям (1) и (2).

Синтез гетерофуллеридов осуществлен нами двумя путями: через обменные реакции гомофуллеридов щелочных металлов с $TlCl$ в среде толуола и ТГФ (в таблице отмечены звездочками *), и через соответствующие тернарные амальгамы. Следует отметить, что в

табл. 1 составы гетерофуллеридов приведены по количеству введенных в реакцию компонентов.

При увеличении мольной доли таллия в смеси металлов с $m = 0,25$ М до $m = 1,25$ М параметр решетки фуллерида растет от 14,220 до 14,290 Å, что близко к величине, найденной для K_3C_{60} ($a = 14,240$ Å [8]).

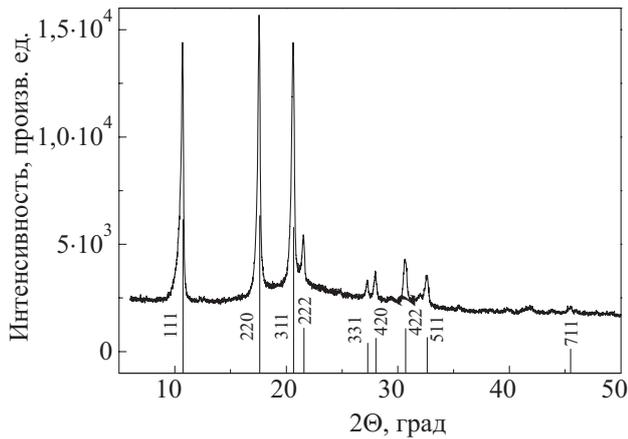


Рис. 21. Дифрактограмма образца $K_2Tl_{0.25}Hg_xC_{60}$. Вертикальными линиями обозначены пики с соответствующими hkl индексами.

Дальнейшее увеличение доли таллия до состава $KTl_2Hg_xC_{60}$ приводит к получению несверхпроводящего вещества с моноклинной решеткой ($a = 10,539 \text{ \AA}$, $b = 7,998 \text{ \AA}$, $c = 6,883 \text{ \AA}$, $\beta = 108,17^\circ$) и гексагональной сверхъядчейкой.

В соответствии с рентгеновскими данными все образцы фуллеридов с рубидием, но полученные в присутствии металлического таллия в количествах от $m = 0,25$ М до $m = 2,0$ М, содержат как минимум две фазы: $Rb_{2,92}C_{60}$ (ГЦК) и $Rb_{0,91}C_{60}$ (орторомбическая). При этом параметры ГЦК решетки слабо зависят от состава образца (точнее, от количества введенного в реакцию таллия) и варьируют в диапазоне от $14,428$ до $14,444 \text{ \AA}$ (см. табл. 1), в то время как параметры орторомбической фазы остаются практически неизменными ($a = 9,138 \text{ \AA}$, $b = 10,107 \text{ \AA}$, $c = 14,233 \text{ \AA}$).

Несмотря на результаты работы [47] и наши данные, окончательный ответ на вопрос о существовании рубидий-таллиевых гетерофуллеридов не получен. Как отмечалось выше, в продуктах, синтезированных в системе $Rb-Tl-Hg-C_{60}$, определяются только ГЦК и орторомбическая фазы фуллеридов. Но отсутствие на дифрактограммах отражений от металлического таллия и изменение интенсивностей рефлексов в ГЦК фазе, особенно заметное у образцов с $m > 1$, могут свидетельствовать в пользу изменения заселенностей некоторых позиций в структуре вещества за счет внедрения в его решетку атомов таллия. К сожалению, есть возможность образования в условиях реакции прочного ИМС таллия с ртутью. Более того, температуры сверхпроводящих переходов в рубидий-таллиевых образцах не зависят не только от составов, но и методов синтеза. Как видно из данных табл. 1, в образцах, полученных по обменной реакции (1) с $TlCl$, наряду с ГЦК фазой фиксируется металлический таллий, что не удивительно, учитывая восстановительные

свойства щелочных фуллеридов, и хлорид щелочного металла, появление которого подтверждает факт протекания обменной реакции. Но при всех этих различиях образец № 11* Rb_2TlC_{60} с ГЦК решеткой, синтез которого не приводит к его распаду на три- и монометаллический фуллерид, имеет практически ту же T_c , что и образцы амальгамного синтеза, которые претерпевают этот распад.

Единственный случай образования кристаллических фаз с участием в реакциях металлических цезия и таллия зафиксирован нами при осуществлении взаимодействия амальгам этих металлов с фуллеритом, что должно было бы приводить к образованию веществ с составами $Cs_2TlHg_xC_{60}$ и $CsTl_2Hg_xC_{60}$ (образцы №№ 14 и 15, рис. 22). Как это ни удивительно, но оба полученных вещества, несмотря на совершенно различные загрузки компонентов, являются однофазными и кристаллизуются в одинаковой орторомбической решетке с параметрами $a = 9,111(6) \text{ \AA}$, $b = 10,248(8) \text{ \AA}$, $c = 14,215(9) \text{ \AA}$, практически полностью совпадающими с параметрами, характерными для монофуллеридных фаз AC_{60} (для $Rb_{0,91}C_{60}$ это $a = 9,114 \text{ \AA}$, $b = 10,255 \text{ \AA}$, $c = 14,216 \text{ \AA}$). При этом оба продукта не являются сверхпроводниками.

Таким образом, в рассматриваемом случае, видимо, происходит нечто, подобное описанному выше для реакции бинарной амальгамы цезия с фуллеритом: независимость состава кристаллического продукта от количества введенных компонентов и отсутствие на дифрактограммах отражений от металлических цезия и таллия. Таким образом, ряд фактов можно объяснить образованием в процессе синтеза фуллерида побочных продуктов в виде прочных тернарных интерметаллических соединений с низкими температурами плавления.

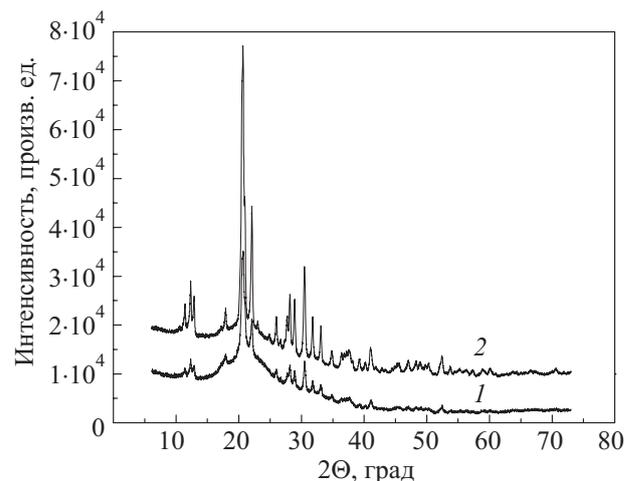


Рис. 22. Дифрактограммы образцов фуллеритов, позиционированных как $Cs_2TlHg_xC_{60}$ (1) и $CsTl_2Hg_xC_{60}$ (2).

4. Сверхпроводящие свойства фуллеридов щелочных металлов, полученных через амальгамы, и гетерофуллеридов с таллием

4.1. Фуллериды $A_nHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb; n = 2, 3; x < 1$)

На рис. 23 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости χ гетерофуллеридов брутто-составов $K_2Hg_xC_{60}$ и $Rb_3Hg_xC_{60}$, рассчитанных по загрузкам компонентов и полученных через амальгамы. Как видно на рисунке, в обоих гетерофуллеридах наблюдаются сверхпроводящие переходы, хотя из литературы известно, что индивидуальный K_2C_{60} не является сверхпроводником.

По данным электрофизических измерений, $K_2Hg_xC_{60}$ не является однофазным, поскольку наряду с «высокотемпературным» изломом на кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости при 22 К наблюдается второй излом при 11 К. Здесь следует отметить, что первое значение T_c превышает температуру перехода в сверхпроводящее состояние, найденную для K_3C_{60} газофазного синтеза, на три градуса, и на два градуса, найденную для гетерофуллерида K_2LuC_{60} [10]. Судя по данным дифрактометрии, рассмотренным выше, фуллерид состава $K_2Hg_xC_{60}$ является однофазным и кристаллизуется в ГЦК решетке с параметром $a = 14,279 \text{ \AA}$, несколько превышающим это значение, полученное для K_3C_{60} газофазного синтеза ($a = 14,240 \text{ \AA}$) [8]. Наиболее вероятно, что именно эта фаза ответственна за сверхпроводящий переход при $T_c = 22 \text{ К}$. Состав и структура второй сверхпроводящей фазы остаются неизвестными. Можно лишь предположить, что исследуемый образец состоит либо из двух изоморфных и неразличимых в рамках метода РФА ГЦК фаз, либо одной ГЦК и одной рентгеноаморфной фаз или одной кристаллической ГЦК фазы, претерпевающей фазовый переход при $T < 20 \text{ К}$. Из

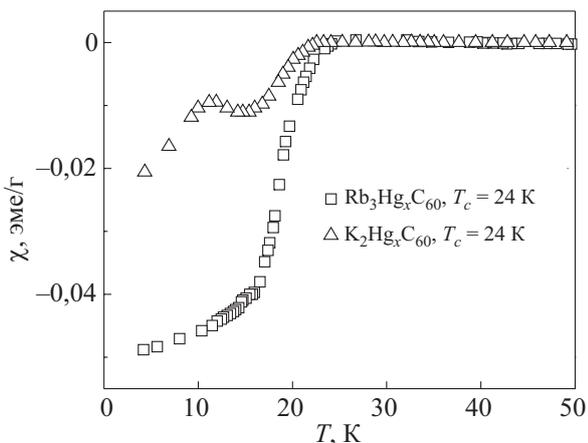


Рис. 23. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов $K_2Hg_xC_{60}$ и $Rb_3Hg_xC_{60}$.

возможных кандидатов на низкотемпературную сверхпроводящую фазу следует исключить изоструктурный K_3C_{60} трикалийевый фуллерид, который мог бы образоваться в системе в результате реакции диспропорционирования, по двум причинам. Это вещество в индивидуальном состоянии имеет $T_c = 19 \text{ К}$, что существенно выше температуры, наблюдаемой для второго эффекта. Кроме того, специально приготовленный через амальгаму K_3C_{60} кристаллизуется в моноклинной решетке и вообще не является сверхпроводником. Безусловно, причиной такого радикального изменения свойств фуллеридов калия является ртуть, которая в данном случае выступает не только как растворитель щелочного металла, но и как соррегент, внедряющийся в решетку фуллерида. Эти данные показывают, что ртуть, внедренная в решетку фуллерида, меняет тип решетки и превращает несверхпроводник K_2C_{60} в сверхпроводник $K_2Hg_xC_{60}$, и наоборот, сверхпроводник K_3C_{60} в несверхпроводящее вещество $K_3Hg_xC_{60}$.

В то же время, по нашим экспериментальным данным, фуллерид $Rb_3Hg_xC_{60}$, полученный через амальгаму, видимо, однофазен, кристаллизуется в ГЦК решетке и обладает сверхпроводящими свойствами с $T_c = 24 \text{ К}$. Это значение ниже значения, полученного для Rb_3C_{60} газофазного синтеза ($T_c = 28 \text{ К}$) [2], и такое снижение температуры сверхпроводящего перехода также связано с внедрением ртути в решетку фуллерида и отклонением зарядового состояния молекулы C_{60} от -3 . Но в этом случае наличие ртути в исходных материалах влияет на T_c в сторону, обратную от рассмотренной для калиевого фуллерида амальгамного синтеза.

Температура сверхпроводящего перехода для образца состава $Rb_2Hg_xC_{60}$, который по данным дифрактометрии в действительности является смесью двух фаз ($Rb_{2,92}C_{60}$ и $Rb_{0,91}C_{60}$, см. рис. 16), составляет 25 К. Вероятно, и в этом случае фаза с ГЦК решеткой является сверхпроводящей, поскольку измеренное значение T_c относительно близко к значению температуры сверхпроводящего перехода, наблюдаемого у Rb_3C_{60} газофазного синтеза ($T_c = 28 \text{ К}$). Таким образом, при использовании амальгам гетерофуллерид $Rb_2Hg_xC_{60}$ не образуется, или, если и образуется, то сразу распадается на две известные фазы — моно- и трирубидиевый фуллерид.

Итак, для синтезированной нами серии новых гетерофуллеридов состава $A_nHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs; n = 2, 3; x < 1$) установлена связь типа решетки и ее параметров с температурной зависимостью магнитной восприимчивости. Обнаруженная для фуллерида $K_2Hg_xC_{60}$ $T_c = 22 \text{ К}$ превышает температуру сверхпроводящего перехода в фуллеридах K_3C_{60} (19 К) и K_2LuC_{60} (20 К).

4.2. Фуллериды $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs; n = 1, 2; m = 0,25-2; x < 1$)

Из температурной зависимости магнитной восприимчивости χ для фуллеридов, описываемых формулой $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs; n = 1, 2; m = 0,25-2; x < 1$) (рис. 24), следует, что гетерофуллериды с таллием, синтезированные из амальгам, содержат, как минимум, две фазы. При этом, согласно дифрактометрическим данным, калий-таллий-ртутные фуллериды $K_nTl_mHg_xC_{60}$ с содержанием таллия $m \leq 1,25$ можно, с определенной долей вероятности, отнести к гетерофуллеридам с ГЦК решеткой (пример дифрактограммы этой фазы с $m = 0,5$ приведен на рис. 21) и, скорее всего, именно эта фаза является сверхпроводящей. Максимальное значение $T_c = 22$ К было достигнуто на образце с долей таллия $m = 0,5$. При увеличении m до 1 температура перехода T_c уменьшается до 16,5 К, а образец с $m = 1,25$ уже не является сверхпроводником. Значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние для $K_2Tl_{0,5}Hg_xC_{60}$ совпадает с температурой перехода, обнаруженной для фуллерида $K_2Hg_xC_{60}$. Более того, оба вещества

содержат две сверхпроводящих фазы с одинаковыми температурами перехода и в обоих случаях природа второй фазы остается неясной, но она точно не связана с таллием, увеличение содержания которого в системе $K-Tl-Hg-C_{60}$ «убивает» сверхпроводимость.

Типичный вид температурной зависимости магнитной восприимчивости χ для рубидий-таллий-ртуть-содержащих фуллеридов, описываемых формулой $Rb_nTl_mHg_xC_{60}$ ($n = 1; 2; m = 0,25-2; x < 1$), представлен на рис. 24 на примере $Rb_2Tl_{1,25}Hg_xC_{60}$. Температуры перехода для разных образцов данной группы изменяются в пределах 27–28,2 К (см. табл. 1). Сверхпроводящей в этом случае, скорее всего, является ГЦК фаза, на которую, как показано выше, распадаются и $Rb_2Hg_xC_{60}$ и все $Rb_nTl_mHg_xC_{60}$. Соответственно близки к найденному для Rb_3C_{60} и наблюдаемые для гетерофуллеридов значения T_c и a (для Rb_3C_{60} $a = 14,384$ Å и $T_c = 28$ К [2]). При этом таллий, видимо, не оказывает заметного влияния на химические и физические свойства фуллерида, хотя при этом он не диагностируется в продуктах распада фуллеридов $Rb_nTl_mHg_xC_{60}$ ни одним из использованных методов.

В то же время в образцах с предполагаемым составом K_2TlC_{60} и Rb_2TlC_{60} , полученных через обменную реакцию фуллерида щелочного металла с $TlCl$ в среде органического растворителя [9–10,16], качественно металлический таллий определяется однозначно. Значения T_c у веществ, получаемых этим способом, оказались несколько меньше, чем у «стандартных» образцов K_3C_{60} и Rb_3C_{60} газофазного синтеза — 17 и 27,2 К соответственно. Но это на фоне данных, полученных при исследовании образцов амальгамного синтеза, и литературных данных [45–47] не позволило прояснить вопрос о принципиальной возможности внедрения таллия в ГЦК решетку фуллерида.

Синтезированные нами вещества состава $Cs_nTl_mHg_xC_{60}$ ($n = 1, 2, 3; m = 1, 2; x < 1$), по данным рентгенофазового анализа, кристаллизуются в орторомбической решетке, характерной для монофуллеридов AC_{60} , которые для всех щелочных металлов не являются сверхпроводниками. Как видно, присутствие в системе таллия и ртути никак не изменило ситуацию, поскольку все полученные при этом образцы, как и синтезированные нами ранее в среде толуола [9,10], оставались рентгеноаморфными или кристаллизовались в орторомбической решетке и не обладали свойствами сверхпроводников.

Желание получить фуллерид с участием цезия связано с тем, что уже на ранних стадиях исследований фуллеридов щелочных металлов было показано, что сверхпроводимостью обладают только фуллериды с ГЦК решеткой, а температура сверхпроводящего перехода практически линейно зависит от ее параметра a , т.е. от размера иона металла [48]. Максимальная $T_c = 33$ К получена для гетерофуллерида состава Rb_2CsC_{60} [49].

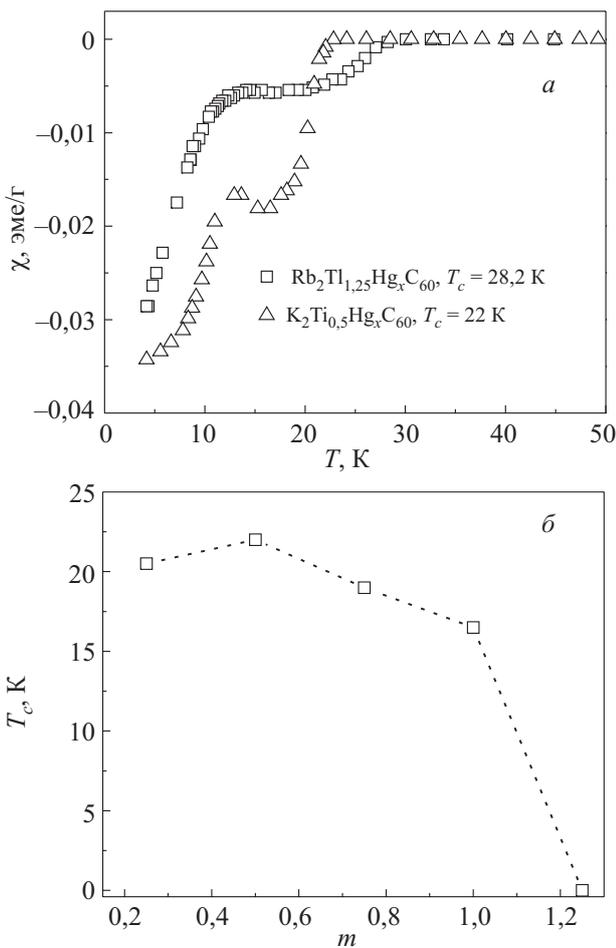


Рис. 24. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $K_2Tl_{0,5}Hg_xC_{60}$ (а) и $Rb_2Tl_{1,25}Hg_xC_{60}$; зависимость T_c от доли таллия для образцов $K_2Tl_mHg_xC_{60}$ (б).

Дальнейшее ее увеличение путем введения в фуллерид большего количества атомов цезия оказалось невозможным из-за образования фуллерида с ОЦК решеткой. Однако под давлением 2–3 Кбар в Cs₃C₆₀ с ОЦК решеткой происходит фазовый переход в ГЦК фазу, сопровождающийся появлением сверхпроводящих свойств. При этом с увеличением количества ГЦК фазы T_c постепенно растет и достигает максимума 38 К при 7–10 Кбар [14,15]. К сожалению, ни таллий, ни ртуть не являлись полноценной заменой атома цезия по геометрическим и электронным параметрам.

Ситуация оказалась несколько иной при синтезе цезийсодержащих гетерофуллеридов по обменным реакциям (1), (2). В этом случае были получены фуллериды состава RbCsTlC₆₀ и KCsTlC₆₀ с ГЦК решеткой и сверхпроводимостью при $T_c = 26,4$ К и $T_c = 21,7$ К соответственно [50]. Температурные зависимости магнитной восприимчивости этих соединений наряду с Rb₂TlC₆₀, рассмотренным выше, приведены на рис. 25.

Фуллерид KCsTlC₆₀ имеет очень большое значение параметра a , равное 14,424 Å, что превышает найденное для K₂Hg_xC₆₀ (14,279 Å) и тем более для K₃C₆₀ (14,240 Å), но его температура сверхпроводящего перехода, к сожалению, не столь высока.

То же самое можно отметить и для RbCsTlC₆₀ — существенный рост параметра a в нем (14,673 Å) не соответствует ожидаемому повышению температуры сверхпроводящего перехода. Это еще раз подтверждает мнение о том, что в фуллеридах величину T_c (и, по-видимому, в других веществах) определяет не только геометрический, но и электронный фактор.

Интересно отметить, что вещество, полученное по обменной реакции (1) вероятного состава K₂TlC₆₀ (образец №6*), имеет T_c , практически совпадающую с величиной амальгамного синтеза, что совместно с данными РФА косвенно подтверждает некоторую их общность. Наличие на температурной зависимости маг-

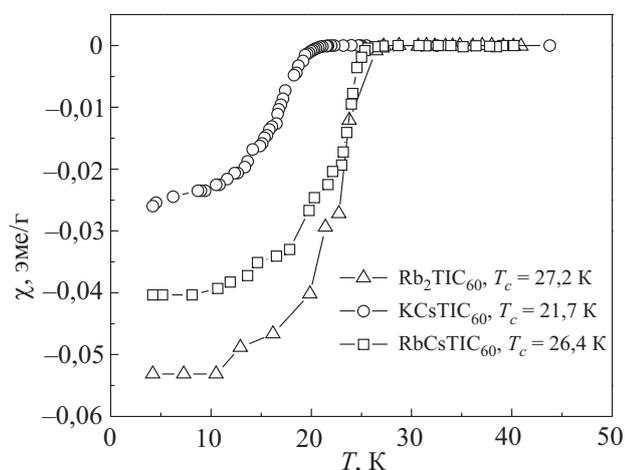


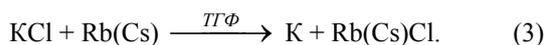
Рис. 25. Температурные зависимости магнитной восприимчивости гетерофуллеридов RbCsTlC₆₀, KCsTlC₆₀ и Rb₂TlC₆₀.

нитной восприимчивости калий-таллий-ртутного фуллерида второго ярко выраженного максимума, температура которого аналогична ранее описанной для K₂Hg_xC₆₀, указывает на присутствие второй сверхпроводящей фазы и в K₂TlC₆₀. К сожалению, вопрос о природе этой фазы остается открытым. Более того, наличие на температурной зависимости магнитной восприимчивости калий-таллий-ртутного фуллерида второго ярко выраженного максимума, температура которого аналогична ранее описанной для K₂Hg_xC₆₀, а также совпадение рентгенограммы и равенство T_c начала сверхпроводящих переходов дают повод усомниться в роли таллия как структурообразующего элемента при формировании калийсодержащих гетерофуллеридов амальгамного синтеза.

Отметим, что в смеси веществ, получаемой при синтезе гетерофуллеридов через амальгаму рубидия и таллия, также обнаруживается второй сверхпроводящий переход с $T_c \sim 10$ –13 К. Первый с $T_c \sim 27$ –28 К, безусловно, относится к ГЦК фазе типа Rb_{2,92}C₆₀. Гетерофуллерид Rb_nTl_mHg_xC₆₀ ($n = 1; 2$) распадается на Rb_{2,92}C₆₀ и орторомбический Rb_{0,91}C₆₀. Однако подобное объяснение причин появления сверхпроводимости в системе C₆₀–Rb–Tl–Hg, кажется упрощенным, поскольку не разъясняет экспериментальные факты. Это отсутствие низкотемпературного сверхпроводящего перехода в продуктах обменной реакции синтеза Rb₂TlC₆₀. Наблюдаются высокие значения T_c (в фуллериде рубидия, полученного из амальгамы Rb₃Hg_xC₆₀, она не превышает 22 К, но в обменной реакции без ртути $T_c > 27$ К). Температуры первого сверхпроводящего перехода постоянна и практически не зависит от количества введенного в реакцию таллия в отличие от системы C₆₀–K–Tl–Hg. И, наконец, предложенное объяснение не дает ключа к пониманию природы второго сверхпроводящего перехода. Является ли он аналогом продукта, образующегося в системе C₆₀–K–Tl–Hg? Если да, то из-за равенства T_c в обоих веществах (10–12 К) в их составах следует исключить щелочной металл (ср. разницу в T_c для K₃C₆₀ и Rb₃C₆₀) и остановиться на общих для обеих систем компонентах — Hg, Tl и C₆₀. Проблема заключается в том, что, если сверхпроводящая фаза из этих компонентов и образуется, она не проявляется на дифрактограммах получаемых смесей при комнатной температуре, и не образуется при прямом взаимодействии фуллерита с амальгамами таллия в условиях, описанных в экспериментальной части. Таким образом, составы низкотемпературных сверхпроводящих фаз (или фазы), образующихся в системах C₆₀–K(Rb)–Tl–Hg, не известны в настоящий момент точно.

В данных, приведенных в табл. 1, обращают на себя внимание свойства двух групп образцов гетерофуллеридов №№ 12*, 13* и 14 и №№ 18* и 19*, некоторым из которых приписан одинаковый состав, но T_c кото-

рых различаются. Обе группы веществ получены по обменным реакциям в рамках трехстадийного синтеза (уравнения (1) и (2)), но из разных исходных веществ: в случае №№ 12* и 14* из устойчивого K_2C_{60} и № 13* из нестабильного Rb_2C_{60} и, соответственно, из разных добавляемых на третьей стадии металлов – рубидия в № 12*, калия в № 13* и цезия в № 14*. Поскольку рентгенофазовый анализ определяет в образцах 12* и 14* только хлорид щелочного металла, металлический таллий и фуллерид типа K_3C_{60} , можно предположить, что в условиях синтеза гетерофуллерида протекает обменная реакция (3), хорошо известная в химии галидов щелочных металлов



Таким образом, рубидий или цезий могут не принимать участия в реакции образования фуллерида, а генерирует лишь металлический калий, количество которого растет от рубидия к цезию, что вполне естественно, учитывая изменение их реакционной способности, и достаточно для образования того или иного количества сверхпроводящей ГЦК фазы состава K_3C_{60} .

Видимо, по аналогичной причине изменяются сверхпроводящие свойства в образцах №№ 18* и 19*. Введение на третьей стадии обменной реакции более активного, чем рубидий металлического цезия может приводить не к его интеркаляции, а к осуществлению обменной реакции (4), в результате которой в системе



появляется металлический рубидий и далее сверхпроводящая ГЦК фаза Rb_3C_{60} . Напротив, введение в систему, содержащую фуллерид цезия и таллия, менее активного металлического рубидия (образец № 19*) уже ничего не изменяет в химических и структурных свойствах системы, и цезиевый фуллерид, как и большинство фуллеридов с участием этого металла, остается полимерным и несверхпроводящим. Исключением является рубидиевый гетерофуллерид с добавкой натрия (№ 20*) с $T_c \sim 13$ К, полученный по реакциям (1) и (2).

Из всех возможных комбинаций пар щелочных металлов, способов и места их введения, в том числе и из амальгам, только в комбинации — обменная реакция Rb_2C_{60} с $TlCl$ и последующая добавка металлического натрия приводит к сверхпроводящей, но плохо индицирующейся в ГЦК решетке, фазе.

Заключение

В заключение отметим, что различия, связанные с выбором метода синтеза гомофуллеридов щелочных металлов из чистых металлов в среде органического растворителя или из их амальгам, вносят существенные различия в составы и структуры конечных продуктов как между собой, так и по сравнению с получае-

мыми «классическим» газофазным методом. Можно предположить, что основную причину этих различий создает третий компонент — растворитель, поскольку оба используемых для этих целей вещества (толуол и/или ртуть) в небольших количествах могут внедряться в кристаллическую решетку фуллерида. Естественно, что это не может не отразиться на физических свойствах вещества, в частности, на структуре и сверхпроводимости.

Наиболее ярко эти особенности и аномалии проявились на примере реакции интеркаляции натрия в фуллерит. В целом это не удивительно, учитывая все отклонения от ожидаемых составов и свойств, обнаруженные много ранее при изучении интеркалированных соединений графита с натрием. Полученные результаты, с одной стороны, подчеркивают сложную динамику решетки и ее влияние на электронную структуру натриевых фуллеридов, а, с другой, указывают на некие необычные свойства натрия, отличающие их от свойств тяжелых щелочных металлов, прежде всего, калия и рубидия.

Использование амальгам рубидия благодаря своеобразию их взаимодействия с фуллеритом неприменимо для получения однофазных препаратов «классических» гомофуллеридов, но открывает новые пути к синтезу еще неизвестных соединений.

Использование третьего компонента в попытках синтеза тернарных фуллеридов осложняет понимание процессов, происходящих в такой системе. Мы получили доказательства вхождения таллия в состав фуллерита с образованием бинарных гетерофуллеридов в ходе проведения обменных реакций в органических растворителях. При этом все обнаруженные нами сверхпроводящие переходы оказались так или иначе связаны с триметаллическими фуллеридами. Но ряд зафиксированных экспериментальных фактов, не нашедших однозначных объяснений в рамках данной работы, не оставляют сомнений в том, что два или все три металла принимают самое активное участие в формировании конечного продукта, в том числе и через образование промежуточных форм. Однако их количество в фуллериде, положение в кристаллической решетке и причины разнонаправленного изменения свойств фуллерида требуют дальнейшего уточнения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00237а).

1. A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, and A.R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
2. M.J. Rosseinsky, A.P. Ramirez, S.H. Glarum, D.W. Murphy, R.C. Haddon, A.F. Hebard, T.T.M. Palstra, A.R. Kortan, S.M. Zahurak, and A.V. Makhija, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2830 (1991).
3. O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 575 (1997).

4. V. Buntar and H.W. Weber, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 599 (1996).
5. L. Forro and L. Mihaly, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 649 (2001).
6. Y. Iwasa and T. Takenobu, *J. Phys: Condens Matter* **15**, 495 (2003).
7. C.H. Pennington and V.A. Stenger, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 855 (1996).
8. K. Tanigaki and K. Prassides, *J. Mater. Chem.* **5**, 1515 (1995).
9. B.M. Bulychev, V.I. Privalov, and A.A. Dityatiev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **45**, 931 (2000).
10. Б.М. Булычев, Р.А. Лунин, В.А. Кульбачинский, Р.В. Шпанченко, В.И. Привалов, *Изв. акад. наук, серия химическая*, **53**, 1623 (2004).
11. D.R. Buffinger, R.P. Ziebarth, V.A. Stenger, C. Recchia, and C.H. Pennington, *J. Amer. Chem. Soc.* **115**, 9267 (1993); R.E. Douthwaite, A.R. Brough, and M.L.H. Green, *Chem. Commun.* 267 (1994).
12. J.A. Schlueter, H.H. Wang, M.W. Lathrop, U. Geiser, K.D. Carlson, J.D. Dudek, G.A. Yaconi, and J.M. Williams, *Chem. Mater.* **5**, 720 (1993).
13. С.Н. Титова, Г.А. Домрачев, Е.А. Горина, Л.В. Калакутская, Ф.М. Обьедков, Б.С. Каверин, С.Ю. Кетков, М.А. Лопатин, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова, К.Б. Жогова, *ФТТ* **48**, 748 (2006).
14. T.T.M. Palstra, O. Zhju, Y. Iwasa, P.E. Sulrwski, R.M. Fleming, and B.R. Zegarski, *Solid State Commun.* **93**, 327 (1995).
15. A.Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y.Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamal, M.J. Rosseinsky, and K. Prassides, *Nature Materials* **7**, 367 (2010).
16. B.M. Bulychev, R.A. Lunin, A.V. Krechetov, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, K.V. Pohlak, K. Lips, and J. Rappich, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 337 (2004).
17. S.P. Kelty, C.-C.Chen, and C.M. Lieber, *Nature* **352**, 223 (1991).
18. V.A. Kulbachinskii, B.M. Bulychev, R.A. Lunin, and V.G. Kytin, *9th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" IWFAC'2009*, St. Petersburg, Russia, July 6–10 (2009), p. 257.
19. V.A. Kulbachinskii, B.M. Bulychev, R.A. Lunin, and V.G. Kytin, *Abstracts of XI International conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials"* Yalta, Crimea, Ukraine, 25–31 August (2009) p.470.
20. O.A. Dityatyev, V.I. Privalov, B.M. Bulychev, A.A. Dityat'ev, and V.N. Bezmelnitsyn, *Mol. Mater.* **13**, 281 (2000).
21. В.Г. Кытин, Б.М. Булычев, А.В. Кречетов, В.А. Кульбачинский, Р.А. Лунин, Е.А. Константинова, Ю.А. Великодный, *Журнал неорганической химии* **53**, 36 (2008).
22. V.P. Tarasov, Yu.B. Muravlev, and D.E. Izotov, *Phys. Rev.* **B66**, 033407/1 (2002).
23. M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.M. Fleming, R. Tycko, A.P. Ramirez, G. Dabbagh, S.E. Barrett, *Nature* **356**, 416 (1992).
24. D.W. Murphy, M.J. Rosseinsky, R.M. Fleming, R. Tycko, A.P. Ramirez, R.C. Haddon, T. Siegrist, G. Dabbagh, J.C. Tullgand, and R.E. Walstedt, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1321 (1992).
25. V.A. Kulbachinskii, B.M. Bulychev, V.G. Kytin, A.V. Krechetov, V.P. Tarasov, E.A. Konstantinova, Yu.A. Velikodnyi, and Yu.B. Muravlev, *Central Eur. J. Phys.* **8**, 101 (2010).
26. R.W. Schurko, M.J. Willans, B. Skadtchenko, and D.M. Antonelli, *J. Solid State Chem.* **177**, 2255 (2004).
27. T. Yildirim, J.E. Fischer, A.B. Harris, P.W. Stephens, D. Liu, L. Brard, R.M. Strongin, and A.B. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1383 (1993).
28. W. Andreoni, P. Giannozzi, J.F. Armbruster, M. Knupfer, and J. Fink, *Europhys. Lett.* **34**, 699 (1996).
29. S. Menu, L. Duclaux, J. Conard, P. Lauginie, and V.A. Nalimova, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 967 (1966).
30. T. Yildirim, O. Zhou, J.E. Fisher, N. Bukovetz, R.A. Strongin, M.A. Cichy, A.B. Smith, C.L. Lin, and R. Jelenek, *Nature* **360**, 568 (1992).
31. M. El Gadi, A. Hérold, C. Hérold, P. Lagrange, M. Lelaurain, and J-F. Maréché, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **244**, 29 (1994).
32. I.A. Udod and V.K. Genchel, *High Pressure Res.* **8**, 581 (1992).
33. V.A. Nalimova, I.A. Udod, K.N. Semenenko, and V.V. Avdeev, *High Pressure Res.* **8**, 557 (1992).
34. M.E. Makrini, P. Lagrange, D. Guerard, and A. Herold, *Carbon* **18**, 211 (1980).
35. M.E. Makrini, P. Lagrange, and A. Herold, *Rev. Chim. Miner.* **20**, 229 (1983).
36. C. Gu, F. Stepniak, D.M. Poirier, M.B. Jost, P.J. Benning, Y. Chen, et al., *Phys. Rev.* **B45**, 6348 (1992).
37. F. Stepniak, P.J. Benning, D.M. Poirier, and J.H. Weaver, *Phys. Rev.* **B48**, 1899 (1993).
38. F. Rachdi, L. Hajji, M. Galtier, T. Yildirim, J.E. Fischer, C. Goze, and M. Mehring, *Phys.Rev.* **B56**, 7831 (1997).
39. A. Rezzouk, F. Rachdi, Y. Errammach, and J.L. Sauvajol, *Physica* **E15**, 107 (2002).
40. Y. Takabayashi, Y. Kubozono, S. Kashino, Y. Iwasa, S. Taga, T. Mitani, H. Ishida, and K. Yamada, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 193 (1998).
41. P. Zhou, K.A. Wang, P.C. Eklund, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B48**, 8412 (1993).
42. I.I. Khairullin, W.-T. Chang, and L.-P. Hwang, *Solid State Commun.* **97**, 821 (1996).
43. V. Brouet, H. Alloul, S. Garaj, and L. Forró, *Phys. Rev.* **B66**, 155122/1-11 (2002).
44. I.A. Udod, A.Nalimova, V.V. Avdeev, and K.N. Semenenko, *Synthetic Metals* **88**, 127 (1997).
45. Z. Iqbal, R.H. Baughman, B.L. Ramakrichna, S. Khare, M.N. Sanjeeva, H.J. Bornemann, and D.E. Morris, *Science* **254**, 286 (1991).
46. Z. Iqbal, R.H. Baughman, S. Khare, N.S. Murthy, B.L. Ramakrishna, H.J. Bornemann, and D.E. Morris, *Science* **256**, 950 (1992).

47. M. Kraus, M. Baenitz, M. Kanowski, E. Straube, E-W. Scheidt, S. Gartner, H.M. Vieth, H. Werner, R. Schlogl, W. Kratschmer, and K. Luders, *Applied Superconductivity*, **1**, 901 (1993).
48. O. Zhou, G.B.M. Vaughan, Q. Shu, J.E. Fisher, P.A. Heiney, N. Coustel, J.P. McCauley, and A.B. Smith, *Science* **255**, 833 (1992).
49. K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saoto, J. Mizuki, J.S. Tsai, Y. Kudo, and S. Kuroshima, *Nature* **352**, 222 (1991).
50. V.A. Kulbachinskii, B.M. Bulychev, V.G. Kytin, A.V. Krechetov, E.A. Konstantinova, and R.A. Lunin, *Superconductivity, Hindawi Publishing Corporation, Adv. Cond. Matter Physics*, Volume **2008**, Article ID 941372, p. 6, doi:10.1155/2008/941372.

Superconductivity and spectroscopy of homo- and heterofullerides of alkali metals and thallium

V.A. Kulbachinskii, B.M. Bulychev, V.G. Kytin,
and R.A. Lunin

We have synthesized fullerides $A_n\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ ($A = \text{K, Rb, Cs}; n = 2; 3; x < 1$); $A_n\text{Tl}_m\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ ($A = \text{K, Rb, Cs}; n = 1; 2; m = 0.25-2; x < 1$) и Na_nC_{60} ($n = 2; 3$) using liquid alloys of metals with mercury (amalgams). All samples were investigated with X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance, electron spin resonance, Raman scattering and differential scanning

calorimetry. The transitions to the superconducting state were observed at temperatures T_c ranged from 16.5 to 28.2 K. In fullerides of potassium $\text{K}_2\text{Tl}_m\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ the optimal proportion of thallium is found to be $m = 0.5$, at which T_c is maximal and is equal to 22 K. The fullerides with composition $\text{Cs}_n\text{Tl}_m\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ ($n = 1-3; m = 1,2$) are not superconductors and crystallizes in orthorhombic lattices. Na_nC_{60} ($n = 2;3$) fullerides are not superconductors. They have structural phase transitions when temperature goes down. $\text{K}_2\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ is a superconductor with $T_c = 22$ K, whereas $\text{K}_3\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ is not a superconductor. $\text{Rb}_n\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ ($n = 2;3$) have $T_c = 24-25$ K. $\text{Cs}_n\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ ($n = 2;3$) are not superconductors as well as $\text{Cs}_n\text{Tl}_m\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ ($n = 1-3; m = 1;2$). KCsTlC_{60} has $T_c = 21,7$ K.

PACS: **61.48.-c** Structure of fullerenes and related hollow and planar molecular structures;
71.30.+h Metal-insulator transitions and other electronic transitions;
74.10.+v Superconductivity: occurrence, potential candidates.

Keywords: superconductivity, fullerides, nuclear magnetic resonance, electron paramagnetic resonance, raman scattering.