

## Уравнение состояния фуллерита $C_{60}$

© С.Ш. Рехвиашвили

Институт прикладной математики и автоматизации,  
Нальчик, Россия

E-mail: rsergo@mail.ru

(Поступила в Редакцию 8 августа 2016 г.)

В рамках квантово-статистического метода выведено новое уравнение состояния фуллерита  $C_{60}$ . Уравнение состояния содержит два параметра Грюнайзена, отвечающие за колебательно-вращательный и внутримолекулярный вклады молекул фуллерена, которые представляются в виде квантовых изотропных осцилляторов. Внутримолекулярные колебания атомов углерода описываются теорией теплоемкости Дебая, холодный вклад в свободную энергию вычисляется с использованием парного потенциала Леннарда–Джонса для молекул фуллерена. Сравнение теории с экспериментом показывает очень хорошее согласие.

Работа выполнена при поддержке гранта ОНИТ РАН № 5 „Фундаментальные проблемы физики и технологии эпитаксиальных наноструктур и приборов на их основе“.

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44288.326

Экспериментальные исследования термодинамических свойств фуллеренов и их различных растворов зачастую ограничиваются термическим анализом и калориметрическими исследованиями температурной зависимости изобарной теплоемкости. Значительно меньше надежных и непротиворечивых сведений имеется о широкодиапазонных уравнениях состояния этих материалов. Это относится и к самому распространенному фуллериту  $C_{60}$ , который является перспективным материалом для нанотехнологий. Исследования физико-химических, электрофизических и оптических свойств фуллеритов при воздействии высоких сжимающих давлений представляют как прикладной, так и общий теоретический интерес [1–4]. В частности, перспективны для создания функциональных и конструкционных материалов с уникальными механическими свойствами являются фуллереновые покрытия. Для прогнозирования свойств фуллеритов в широком диапазоне температур и давлений требуется знать уравнение состояния.

Первые попытки построить уравнение состояния фуллерита  $C_{60}$  были предприняты в работах [5,6]. В работе [5] теоретический метод основывался на вычислении второго вириального коэффициента с применением парного потенциала для молекул фуллерена. В работе [6] применялось приближение Дебая–Грюнайзена для расчета давления, объемного коэффициента теплового расширения и коэффициента сжимаемости. В обоих случаях использовался межмолекулярный потенциал взаимодействия  $C_{60}$ – $C_{60}$ , полученный путем двукратного интегрирования парного потенциала Леннарда–Джонса для атомов углерода по сферической поверхности молекулы фуллерена. Позднее эти подходы развивались в работах [7–12], в которых учитывались ангармонизм колебаний, оптические фононы, использовалась теория свободного объема и др. Кроме того, для описания экспериментальных данных могут успешно использоваться эмпирические и феноменологические уравнения состо-

яния, например, уравнение Бирча–Мурнагана [13]. Ни одна из указанных теоретических моделей, к сожалению, не учитывает возможное вращение молекул фуллерена.

В работе автора [14] предложена качественно новая модель термодинамических свойств фуллерита  $C_{60}$ . В рамках этой модели фуллерены представляются квантовыми изотропными осцилляторами, которые совершают колебательно-вращательное движение. Вклад тепловых колебаний атомов углерода, находящихся на поверхностях молекул  $C_{60}$ , описывается стандартной теорией Дебая. Адекватность этой модели надежно подтверждена путем сравнения расчетов с экспериментальными данными по изохорной теплоемкости в широком температурном интервале (от 5 до 1000 К).

Настоящая работа является продолжением работы [14] и посвящена построению уравнения состояния фуллерита  $C_{60}$ . Свободная энергия фуллерита складывается из потенциальной энергии  $U$ , колебательно-вращательного  $F_1$  и внутримолекулярного  $F_2$  вкладов. Холодная составляющая свободной энергии, обусловленная силами притяжения и отталкивания между молекулами фуллерена, вычисляется в континуальном приближении с использованием потенциала Леннарда–Джонса; для расчета тепловой составляющей свободной энергии используются результаты работы [14]. Раздельный учет колебательно-вращательного и внутримолекулярного вкладов как независимое описание мод „медленной“ и „быстрой“ подсистем, соответствует в нашем случае адиабатическому приближению. Предполагается, что молекулы  $C_{60}$  при сжатии не утрачивают свою сферическую форму, и представление об изотропных осцилляторах остается применимым во всем измеряемом интервале давлений.

Расчет потенциальной энергии кристаллического вещества можно проводить путем суммирования парного потенциала взаимодействия атомов или молекул. Но для веществ с плотной упаковкой частиц более удоб-

ным является континуальное приближение, в котором суммирование заменяется интегрированием по объему вещества, что позволяет получать простые формулы в явном аналитическом виде [15]. В этом приближении потенциальная энергия одного моля фуллерита равна

$$U(z) = \frac{3N_A}{2z^3} \int_z^\infty \phi(r)r^2 dr, \quad (1)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $z$  — задает размер сферической полости, которую занимает молекула фуллерена в объеме фазы,  $\phi(r)$  — парный потенциал взаимодействия для молекул фуллерена. Отметим, что имеет место условие  $z > z_0$ , где  $z_0 = 0.357$  nm — радиус свободной молекулы фуллерена.

Потенциал взаимодействия двух молекул фуллерена *ab initio* должен вычисляться с помощью квантово-химических методов с последующим усреднением по ориентациям молекул. Для практических целей, однако, разумно воспользоваться какой-либо аппроксимацией потенциала взаимодействия. В широком диапазоне температур и давлений отдельные молекулы C<sub>60</sub> в составе конденсированной системы идентифицируются как сохраняющие свою индивидуальность инертные сферические частицы, поэтому структура фуллерита подобна структуре твердых инертных газов [16]. Вследствие этого в работе [17] авторы пришли к выводу, что парный потенциал взаимодействия между молекулами фуллерена может приближенно описываться формулой Леннарда-Джонса, которую мы представим в виде

$$\phi(r) = D \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

где  $D$  и  $r_0$  — параметры потенциала,  $r$  — расстояние между центрами молекул. Подставляя (2) в (1) и выполняя интегрирование, находим

$$U(V) = \frac{3N_A D}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^4 - 2 \left( \frac{V_0}{V} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где  $V$  — объем фазы,  $V_0$  — объем фазы, соответствующий минимуму потенциальной энергии при нулевой температуре ( $U_0 = -3N_A D/2$  при  $V = V_0$ ). Объемный модуль упругости равен

$$B = \left( V \frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V_0} = \frac{12N_A D}{V_0}. \quad (4)$$

Численные значения модуля  $B$ , полученные для фуллерита C<sub>60</sub> разными авторами, имеют существенный разброс. Так, экспериментальные значения находятся в диапазоне от 8.17 до 18.1 GPa, а теоретические значения превышают 70 GPa [13].

Далее запишем формулы, выведенные в работе [14], для колебательно-вращательного и внутримолекулярно-

го вкладов в свободную энергию фуллерита

$$F_1 = 9R \left\{ \frac{3\theta_1}{8} + T \int_0^1 \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{2\theta_1}{T} x \right) \right] \times \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\theta_1}{T} x \right) \right] x^2 dx \right\}, \quad (5)$$

$$F_2 = 540R \left\{ \frac{\theta_2}{8} + T \int_0^1 \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\theta_2}{T} x \right) \right] x^2 dx \right\}, \quad (6)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. Формулы (5) и (6) учитывают флуктуации в основном квантовом состоянии при  $T = 0$ , обязанные своим существованием принципу неопределенности. В формулах (5) и (6) при  $T \geq 0$  характеристические температуры  $\theta_1$  и  $\theta_2$  являются функциями объема  $V$ .

Дифференцируя формулы (3), (5) и (6) по объему, с учетом (4) находим уравнение состояния

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{B}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^5 - \left( \frac{V_0}{V} \right)^3 \right] + \frac{\gamma_1 E_1 + \gamma_2 E_2}{V},$$

$$E_1 = 9R\theta_1 \left[ \frac{3}{8} - \int_0^1 \frac{\exp \left( -\frac{\theta_1}{T} x \right) \left( 3 \exp \left( -\frac{\theta_1}{T} x \right) + 1 \right) x^3 dx}{\exp \left( -2 \frac{\theta_1}{T} x \right) - 1} \right],$$

$$E_2 = 540R\theta_2 \left( \frac{1}{8} - \int_0^1 \frac{\exp \left( -\frac{\theta_2}{T} x \right) x^3 dx}{\exp \left( -\frac{\theta_2}{T} x \right) - 1} \right),$$

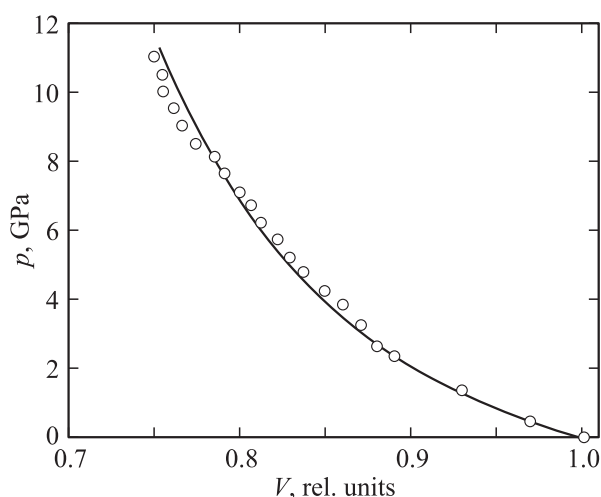
$$\gamma_i = - \frac{\partial \ln \theta_i}{\partial \ln V} \quad (i = 1, 2), \quad (7)$$

где  $\gamma_i > 0$  — аналоги параметра Грюнрайзена, отвечающие за колебательно-вращательный ( $i = 1$ ) и внутримолекулярный вклады ( $i = 2$ ). К сожалению, интегралы в уравнении (7) не выражаются через элементарные функции, поэтому для их расчета требуются численные методы. В уравнении (7) остается определить зависимости характеристических температур  $\theta_i$  от объема  $V$ . В простейшем случае при  $\gamma_i = \text{const}$  для характеристических температур получаются степенные функции объема

$$\theta_i = \theta_{0i} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\gamma_i}, \quad (8)$$

где  $\theta_{0i}$  — параметры, которые определяются из экспериментальных данных по изохорной теплоемкости [14].

В целях проверки предложенной теоретической модели были проведены численные расчеты по формулам (7), (8) при  $T = 293$  K и их сравнение с экспериментальными данными из работы [13]. Результаты представлены на рисунке. Для объемного модуля упругости принято значение  $B = 15.6$  GPa [13]. Равновесный объем при нулевой температуре рассчитывался через молярную массу



Изотерма сжатия фуллерита  $C_{60}$ . Сплошная кривая — расчет с помощью уравнения (7), кружки — экспериментальные данные из работы [13].

и плотность фуллерита  $V_0 = M/\rho = 4.4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Характеристические температуры равны  $\theta_{01} = 47 \text{ K}$  и  $\theta_{02} = 1630 \text{ K}$  [14]. Параметры  $\gamma_i$  варьировались с целью достижения наилучшего согласования расчетов с экспериментальными данными. В итоге в пределах вычислительной погрешности они приняли одинаковые значения  $\gamma = \gamma_1 = \gamma_2 = 0.22$ . При заданных численных значениях всех параметров трансцендентное уравнение  $p = 0$  имеет приближенное решение  $V/V_0 \approx 1.035$ , которое учитывалось при построении графика.

Из рисунка видно, что расчеты в целом очень хорошо согласуются с экспериментальными данными. Средняя относительная погрешность составляет  $\sim 1\%$ . Проведенные расчеты показывают, что при невысоких температурах и больших сжимающих давлениях внутримолекулярная динамика атомов углерода дает доминирующий вклад в уравнение состояния по сравнению с колебательно-вращательной динамикой молекул фуллерена. Физически это можно связать с тем, что при уменьшении расстояний между молекулами  $C_{60}$  их тепловое движение в кристаллической решетке затрудняется, но при этом внутримолекулярная динамика атомов углерода изменяется не так существенно. Параметр Грюнайзена, соответствующий внутримолекулярным фоновым модам кристалла  $C_{60}$ , с помощью техники комбинационного рассеяния света определялся в работе [1]. Найденное авторами максимальное значение составляет  $\gamma = 0.23$ , что практически совпадает с результатом настоящей работы. Что касается колебательно-вращательной динамики молекул фуллерена, то, насколько известно автору, ее влияние на параметр Грюнайзена или уравнение состояния экспериментально до сих пор не изучалось.

В заключение отметим, что в работах [7,18] для парного потенциала взаимодействия молекул фуллерена использовался степенной потенциал общего вида —

так называемый потенциал Ми–Леннарда–Джонса. Для показателя степени, характеризующего силы обменного отталкивания, авторами получены чрезвычайно большие значения ( $> 40$ ). Проблема здесь заключается в том, что этот параметр определялся в области минимума потенциала и не достаточно корректно учитывает „мягкость“ сил отталкивания. Если использовать указанные значения степеней для энергии отталкивания молекул, то это приводит к слишком быстрому росту потенциальной энергии фуллерита при уменьшении межмолекулярных расстояний в области сжимающих давлений и не описывает экспериментальные данные из работ [11–13].

## Список литературы

- [1] К.П. Мелетов, G. Kourouklis, D. Christofilos, S. Ves. *ЖЭТФ* **108**, 4, 1456 (1995).
- [2] В.Д. Бланк, В.М. Левин, В.М. Прохоров, Г.А. Дубицкий, Н.Р. Серебряная. *ЖЭТФ* **114**, 4 (10), 1365 (1998).
- [3] Ю.А. Осипьян, В.Е. Фортов, К.Л. Каган, В.В. Кведер, В.И. Кулаков, А.Н. Курьянчик, Р.К. Николаев, В.И. Постнов, Н.С. Сидоров. *Письма в ЖЭТФ* **75**, 11, 680 (2002).
- [4] Ю.А. Осипьян, Б.В. Авдонин, К.Л. Каган, Р.К. Николаев, В.И. Постнов, Н.С. Сидоров, Д.В. Шахрай, А.Ф. Шестаков, В.В. Кведер, В.Е. Фортов. *Письма в ЖЭТФ* **81**, 9, 587 (2005).
- [5] L.A. Girifalco. *J. Phys. Chem.* **96**, 858 (1992).
- [6] L.A. Girifalco. *Phys. Rev. B* **52**, 9910 (1995).
- [7] Л.Н. Якуб. *Физика низких температур* **19**, 6, 726 (1993).
- [8] V.I. Zubov, N.P. Tretiakov, J.F. Sanchez, A.A. Caparica. *Phys. Rev. B* **53**, 1208 (1996).
- [9] V.I. Zubov, J.F. Sanchez-Ortiz, N.P. Tretiakov, I.V. Zubov. *Phys. Rev. B* **55**, 6747 (1997).
- [10] Sun Jiu-xun. *Physica B* **381**, 34 (2006).
- [11] K.V. Khishchenko, V.V. Milyavskiy, A.V. Utkin, V.V. Yakushev, A.Z. Zhuk, V.E. Fortov. *Diamond Rel. Mater.* **16**, 1204 (2007).
- [12] В.В. Мильявский, А.В. Уткин, К.В. Хищенко, В.В. Якушев, А.З. Жук, В.Е. Фортов. *Физика и техника высоких давлений* **17**, 2, 36 (2007).
- [13] T. Horikawa, T. Kinoshita, K. Suito, A. Onodera. *Solid State Commun.* **114**, 121 (2000).
- [14] С.Ш. Рехвиашвили. *ФТТ* **55**, 7, 1422 (2013).
- [15] С.Ш. Рехвиашвили. *Письма в ЖТФ* **38**, 22, 9 (2012).
- [16] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. *УФН* **163**, 2, 33 (1993).
- [17] A. Lundin, B. Sundqvist, P. Skogland, Å. Fransson, S. Pettersson. *Solid State Commun.* **84**, 9, 879 (1992).
- [18] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **47**, 4, 758 (2005).