

10,17,19

Модель термодинамических свойств фуллерита

© С.Ш. Рехвиашвили

Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации
Кабардино-Балкарского научного центра РАН,
Нальчик, Россия

E-mail: rsergo@mail.ru

(Поступила в Редакцию 3 декабря 2012 г.
В окончательной редакции 24 декабря 2012 г.)

Предложена новая модель термодинамических свойств фуллерита. Предполагается, что атомы углерода в молекулах фуллерена совершают тепловые колебания, которые описываются моделью Дебая. Сами молекулы фуллерена представляются в виде изотропных осцилляторов, совершающих колебательно-вращательное движение. Получены формулы для свободной энергии и изохорной теплоемкости фуллерита и рассмотрены предельные случаи, соответствующие низким и высоким температурам. Сравнение расчетов с известными данными по изохорной теплоемкости показало удовлетворительное согласие.

Фуллерит представляет собой молекулярный кристалл, решетка которого образована молекулами фуллерена C_{60} . Изучение термодинамических свойств этого материала продолжается уже более двух десятилетий, и по данному направлению выполнено большое число экспериментальных и теоретических исследований (см., например, работы [1–10] и ссылки в них). Известно, что между отдельными молекулами C_{60} в структуре фуллерита действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса, поэтому кроме колебательного движения они совершают еще и вращательное движение. В зависимости от давления и температуры фуллерит может иметь простую кубическую или гексагональную структуру.

В расчетах термодинамических свойств фуллерита принято выделять три вклада: внутримолекулярный, трансляционный и вращательный. При этом наиболее часто используются приближения Дебая и Эйнштейна, а также различные подходы с моделированием фононных спектров, в том числе и учитывающие фрактальные свойства фуллерита. Но, к сожалению, следует констатировать, что до сих пор не получены в аналитическом виде формулы для свободной энергии и изохорной теплоемкости, которые корректно воспроизводили бы экспериментальные данные в широком интервале температур. Некоторые известные из литературы теоретические модели вовсе противоречат друг другу. Это касается в основном учета вращательного вклада.

В настоящей работе предлагается новая теоретическая модель термодинамических свойств фуллерита, в рамках которой каждая молекула фуллерена представляется в виде изотропного осциллятора, который совершает колебательно-вращательное движение. Внутримолекулярный вклад в свободную энергию и теплоемкость описывается стандартной моделью Дебая. Отличительной особенностью предлагаемой модели является то, что вращение молекул фуллерена не задается отдельным слагаемым. Вращение учитывается естественным образом при расчете собственных значений энергии (спек-

тра) изотропного осциллятора. В этом случае удается получить в аналитическом виде формулу для изохорной теплоемкости, которая удовлетворительно описывает известные из литературы данные практически во всем температурном диапазоне.

На основе уравнения Шредингера задача об изотропном осцилляторе подробно рассмотрена в [11] (задача № 65). Собственные значения энергии такого осциллятора

$$E_{n,l} = \hbar\omega \left(2n + l + \frac{3}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots, l = 0, 1, 2, \dots), \quad (1)$$

где ω — частота колебаний осциллятора, \hbar — постоянная Планка, n и l — квантовые числа.

С учетом (1) вычисляется статистическая сумма

$$Z = \sum_{n,l} \exp\left(-\frac{E_{n,l}}{kT}\right) = \frac{\exp(-3\hbar\omega/2kT)}{[1 - \exp(-2\hbar\omega/kT)][1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Свободная энергия осциллятора

$$F(\omega) = -kT \ln Z = \frac{3\hbar\omega}{2} + kT \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{2\hbar\omega}{kT}\right) \right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right]. \quad (3)$$

В принятом приближении считается, что вращение молекул C_{60} не оказывает влияния на потенциальную энергию взаимодействия, т. е. не меняет ее квадратичную зависимость от смещения. В связи с этим плотность фононных состояний правомерно задать в обычном для модели Дебая виде

$$g(\omega) = 9N_A \frac{\omega^2}{\omega_1^3}, \quad (4)$$

где N_A — число Авогадро, ω_1 — характеристическая частота для молекул фуллерена. Средняя свободная энергия равна

$$F_1 = \int_0^{\omega_1} F(\omega)g(\omega)d\omega. \quad (5)$$

Подставляя (3) и (4) в (5), в результате ряда преобразований получаем

$$F_1 = 9R \left\{ \frac{3\theta_1}{8} + T \int_0^1 x^2 \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{2x\theta_1}{T}\right) \right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{x\theta_1}{T}\right) \right] dx \right\}, \quad (6)$$

где R — универсальная газовая постоянная, $\theta_1 = \hbar\omega_1/k$ — характеристическая температура для молекул фуллерена.

Остается определить внутримолекулярный вклад в свободную энергию. Для этого воспользуемся приближением Дебая и учтем, что в одном моле фуллерита содержится $60N_A$ атомов углерода. Формулу для свободной энергии в дебаевском приближении запишем в виде

$$F_2 = 540R \left\{ \frac{\theta_2}{8} + T \int_0^1 x^2 \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{x\theta_2}{T}\right) \right] dx \right\}, \quad (7)$$

где θ_2 — характеристическая температура для атомов углерода, составляющих молекулы фуллерена. Для удобства сравнения интегралы (6) и (7) приведены к одной и той же безразмерной переменной интегрирования.

Таким образом, с использованием (6) и (7) для изохорной теплоемкости кристалла фуллерита окончательно находим

$$C_V = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} (F_1 + F_2) = C_{V1} + C_{V2}, \quad (8)$$

где

$$C_{V1} = 9R \left(\frac{\theta_1}{T} \right)^2 \times \int_0^1 \frac{[\exp(-2x\theta_1/T) + 6 \exp(-x\theta_1/T) + 1] \exp(-x\theta_1/T) x^4 dx}{[1 - \exp(-x\theta_1/T)]^2 [1 + \exp(-x\theta_1/T)]^2},$$

$$C_{V2} = 540R \left(\frac{\theta_2}{T} \right)^2 \int_0^1 \frac{\exp(-x\theta_2/T) x^4 dx}{[1 - \exp(-x\theta_2/T)]^2}.$$

Интегралы в (8) не выражаются через элементарные функции, поэтому для расчета теплоемкости в общем случае необходимо использовать численное интегрирование. Выделяются два частных случая, для которых

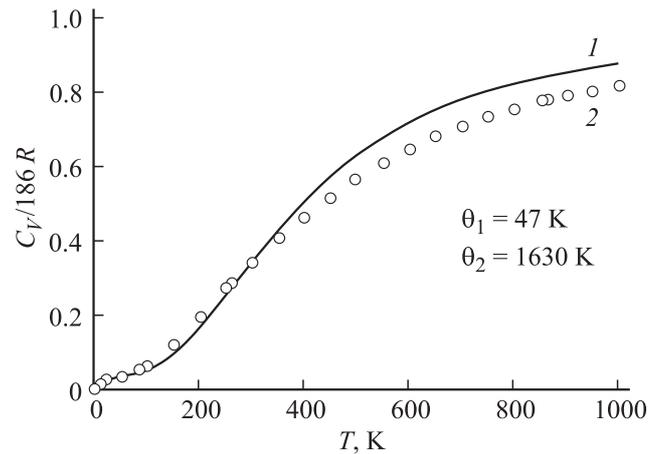


Рис. 1. Температурная зависимость изохорной теплоемкости фуллерита. 1 — расчет по формуле (8), 2 — данные работы [6].

в аналитическом виде получаются простые асимптотические формулы. Для низких температур при $T \ll \theta_{1,2}$ получаем аналог закона Дебая

$$C_V = 9\pi^4 RT^3 \left(\frac{3}{10\theta_1^3} + \frac{16}{\theta_2^3} \right). \quad (9)$$

Для высоких температур при $T \gg \theta_{1,2}$ из (8) следует аналог закона Дюлонга и Пти

$$C_V = 186R \approx 1.546 \cdot 10^3 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}. \quad (10)$$

На рис. 1 сравниваются результаты расчета изохорной теплоемкости по формуле (8) и данные, рекомендованные в обзорной работе [6]. Параметры θ_1 и θ_2 определялись по этим данным методом наименьших квадратов. Можно видеть, что качественное согласие между расчетом и данными работы [6] достигается во всем температурном интервале. Средняя погрешность составляет 9.6%. Из всей совокупности точек погрешность только в трех из них превышает 15%. Проведенные расчеты показывают, что $\theta_2 \gg \theta_1$. Физически это означает, что вклад в теплоемкость, связанный с колебательно-вращательной динамикой молекул C_{60} , преобладает при низких температурах. По мере увеличения температуры соответствующие моды быстро исчерпываются и в области 30–50 К происходит некоторая стабилизация теплоемкости в пределах $6R$ [6]. Данное значение изохорной теплоемкости точно следует из предлагаемой в настоящей работе модели ($C_{V1} = 6R$ при $T \rightarrow \infty$). При $T > 0.1\theta_2$ доминирующим становится вклад, обусловленный внутримолекулярными колебаниями атомов углерода. Тщательно проделанные расчеты показали, что модель Эйнштейна применительно к внутримолекулярному вкладу значительно хуже описывает экспериментальные данные. Уместно, кроме того, заметить, что оцененное в настоящей работе значение характеристической температуры θ_1 близко к значению, предсказанному на основе закона подобия инертных газов в работе [12]

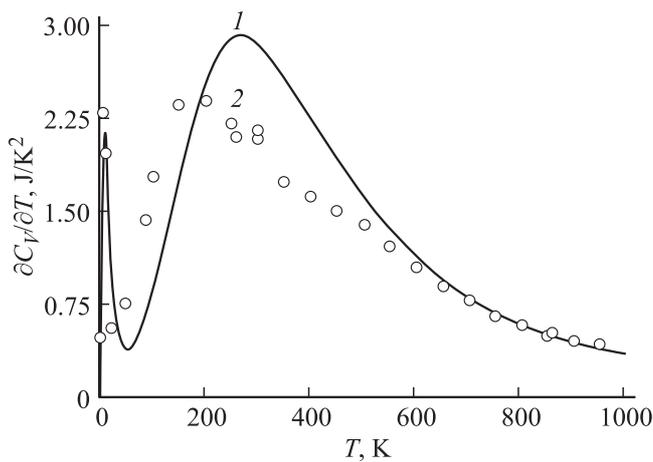


Рис. 2. Температурная зависимость производной по температуре от изохорной теплоемкости фуллерита. Кривые 1 и 2 получены путем дифференцирования формулы (8) и данных работы [6].

(40 К). Характеристическая температура θ_2 для внутримолекулярных колебаний атомов углерода в фуллерите оказывается меньше, чем у алмаза (1860 ± 10 К). Поскольку характеристическая температура связана с упругими свойствами твердых тел, это согласуется со сформулированным в работе [13] выводом о том, что прочностные характеристики плотных кристаллических фаз на основе молекул C_{60} заметно уступают алмазу.

В [14] анализировались экспериментальные данные из работы [8], в которой для образцов фуллерита измерялась теплоемкость при постоянном давлении, а также проводились исследования структуры методом рентгеновской дифракции. Было обращено внимание на резкое увеличение изобарной теплоемкости в интервале температур от 50 до 100 К. Увеличение теплоемкости сопровождается увеличением спектральной (фононной) фрактальной размерности материала от 2.1 до 2.5, а также увеличением характеристической температуры от 80 до 1050 К. Все это позволило высказать предположение о фазовом переходе второго рода. На рис. 2 приведена зависимость $\partial C_V/\partial T$ от T , на которой хорошо видны все области изменения теплоемкости фуллерита. Более детальное исследование, проведенное в настоящей работе, показывает, что на самом деле никакого фазового перехода в фуллерите при низких температурах не происходит. Увеличение температуры приводит к достаточно резкой интенсификации внутримолекулярных колебаний атомов углерода (т.е. к „внутреннему разогреву“ самих молекул C_{60}) и, как следствие, к увеличению теплоемкости. В феноменологической модели теплоемкости, рассмотренной в [14], этому отвечает увеличение спектральной фрактальной размерности и характеристической температуры. На основе экспериментальных данных, представленных в работах [3,5,6,8], можно заключить, что ориентационный фазовый переход

в фуллерите происходит в температурном интервале от 200 до 300 К, где наблюдается скачок теплоемкости.

Список литературы

- [1] W.P. Beyermann, M.F. Hundley, J.D. Thompson, F.N. Diederich, G. Gruner. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2046 (1992).
- [2] L.A. Girifalco. *J. Phys. Chem.* **96**, 858 (1992).
- [3] X.-P. Li, Jian Ping Lu, R.M. Martin. *Phys. Rev. B* **47**, 7, 4301 (1992).
- [4] В.Д. Бланк, А.А. Нуждин, В.М. Прохоров, Р.Х. Баграмов. *ФТТ* **40**, 7, 1387 (1998).
- [5] Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный. *ФНТ* **25**, 8/9, 964 (1999).
- [6] В.В. Дикий, Г.Я. Кабо. *Успехи химии* **69**, 2, 107 (2000).
- [7] В.И. Зубов. *Вестн. РУДН. Сер. Физика* **11**, 119 (2003).
- [8] А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова, Б.В. Лебедев, А.Г. Ляпин, М.В. Кондрин, В.В. Бражкин. *ФТТ* **45**, 4, 761 (2003).
- [9] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **47**, 4, 758 (2005).
- [10] В.П. Михальченко, В.В. Моцкин. *ФТТ* **48**, 7, 1318 (2006).
- [11] З. Флюгге. *Задачи по квантовой механике*. Мир, М. (1974). Т. 1. 341 с.
- [12] В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь. *УФН* **168**, *11*, 1195 (1998).
- [13] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин. *УФН* **166**, 8, 893 (1996).
- [14] С.Ш. Рехвиашвили. *ЖТФ* **78**, *12*, 54 (2008).