

05

©1993

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ $T = 250-260$ К В ПОРОШКООБРАЗНОМ C_{60} (ТЕМПЕРАТУРА, ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ПЕРЕХОДА)

В.М.Егоров, В.В.Шнейзман, И.Н.Кременская

В последние годы проводились интенсивные исследования нового материала, называемого фуллереном, проявляющего проявляющего комплекс необычных и перспективных для прикладных задач свойств. В области температур ($\Delta T = 220-400$ К) многоатомные молекулы C_{60} образуют две кристаллические фазы: при температурах ниже 260 К фазу с примитивной кубической (ПК) решеткой, где базис элементарной ячейки содержит четыре молекулы C_{60} [1] при температурах 250-260 К в фуллерене наблюдается фазовый переход первого рода, обусловленный трансформацией примитивной кубической ячейки (ПК) в плотноупакованную ГЦК фазу и связанный с фиксацией ориентаций отдельных кластеров [2-4]. Его легко обнаружить как по сужению выше точки перехода линий спектра ЯМР, так и по убыванию интенсивности пиков дифракционного рассеяния, запрещенных в ГЦК фазе. При фазовом переходе постоянная решетки фуллерена почти не изменяется [5].

Тепловые свойства кристаллов C_{60} исследовались в работах [6,7]. Однако, такие важные характеристики перехода при $T = 250-260$ К, как истинная температура, энтальпия и энтропия установлены не были. В настоящей работе приведены изменения температурной зависимости теплоемкости кристаллов C_{60} в области $\Delta T = 220-400$ К, установлены перечисленные выше параметры фазового перехода при $T = 250-260$ К.

Исследовался порошкообразный C_{60} , полученный по методу [8]. Измерения тепловых эффектов проводилось на дифференциальном калориметре DSC-2 Perkin-Elmer. Температурная шкала калибровалась по точке плавления индия (430 К) и точке замерзания дистиллированной воды. При измерениях порошкообразной C_{60} помещался в алюминиевую капсулу и нагревался или охлаждался вместе с эталоном (кристаллом корунда), помещенным в эталонную камеру, с постоянной скоростью при этом регистрировалась энергия, необходимая для поддержания в них одинаковой

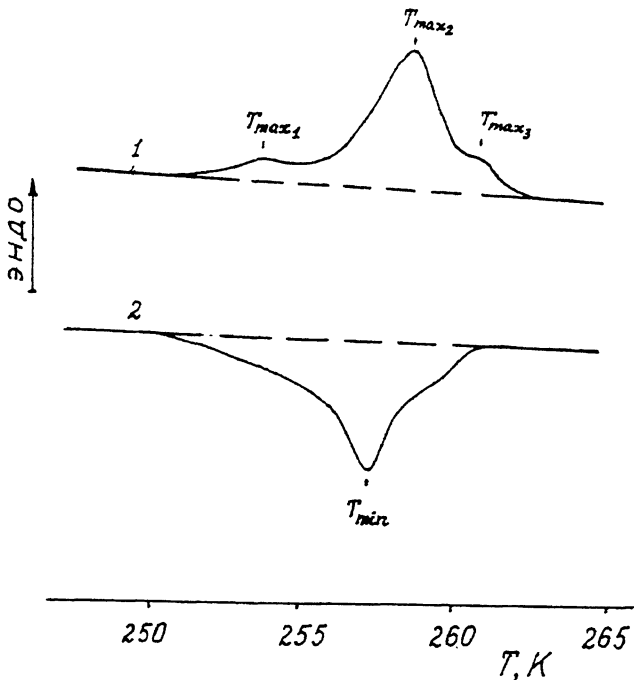


Рис. 1. Кривые ДСК образца C_{60} ($m = 14.8$ мг) при нагревании (1) и охлаждении (2) со скоростью $V = 0.62$ К/мин.

температуры. Измерения проводились при нагревании и при охлаждении со скоростью до 10 до 0.3 К/мин.

Результаты измерений показали, что в области температур 220–400 К существует температурный диапазон $\Delta T = 250\text{--}260$ К, в котором при нагревании наблюдаются эндотермический, а при охлаждении — экзотермический тепловые эффекты (рис. 1). Величины их не зависят от скорости охлаждения или нагревания и равны $\Delta H = \pm 8.6$ Дж/г.

Оказалось, что при охлаждении и при нагревании существует значительная разница между значениями температур, соответствующих экстремумам на кривых эндо- и экзопроцессов. Эта разница изменяется с изменением скорости (рис. 2). Наблюдаемый гистерезис может быть связан с гистерезисом фазового перехода и с тепловой инерционностью прибора.

Для устранения методического фактора, связанного с тепловой инерционностью прибора и определения возможного гистерезиса фазового перехода, рассмотрим подробнее методические причины смещения экзо- и эндопиков на кривых ДСК.

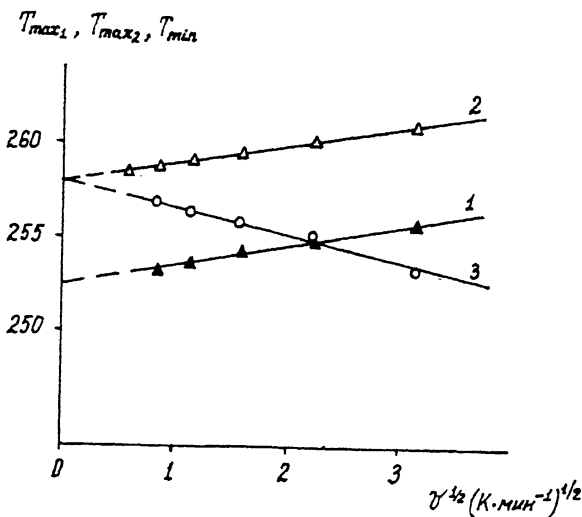


Рис. 2. Зависимости $T_{\max 1}$ (кривая 1), $T_{\max 2}$ (2) и T_{\min} (3) от скорости нагревания образца C_{60} . (Обозначения см. на рис. 1).

В отличие от суммарного теплового эффекта, равного ΔH , вне зависимости от условий испытания и скорости нагревания или охлаждения, температура экстремума эндотермы или экзотермы перехода T_{extr} всегда отличается от истинной температуры перехода T_{tr} . Обусловлено это наличием термического сопротивления R , которое приводит к термическому запаздыванию — отставанию температуры образца от температуры нагревателя на величину $\Delta T = T_{\text{extr}} - T_{\text{tr}}$. Из работы [9] следует, что при переходе чистых веществ ошибка ΔT пропорциональна скорости нагревания (охлаждения) V , удельной теплоте перехода ΔH , массе образца m и термическому сопротивлению R :

$$\Delta T = (2m\Delta H R V)^{1/2}.$$

Видно, что при постоянном R и образцах одинаковой массы ожидается линейная зависимость $\Delta T(V^{1/2})$. При $V \rightarrow 0$ разность $\Delta T \rightarrow 0$ и $T_{\text{extr}} \rightarrow T_{\text{tr}}$. Следовательно, экстраполяция линейной зависимости $T_{\text{extr}}(V^{1/2})$ к нулевой скорости нагревания дает значение T_{tr} .

Как видно из рис. 1, эндотермический процесс (при нагревании образца) проявляется сложным образом и состоит из трех перекрывающихся пиков, температуры экстремумов которых можно определить только для двух пиков ($T_{\max 1}$ и $T_{\max 2}$). Третий пик, экстремум которого условно обозначен на рис. 1 при $T_{\max 3}$, выделить с достаточной степенью точ-

ности, при которой имеет смысл процедура экстраполяции линейной зависимости $\Delta T(V^{1/2})$, невозможно.

На рис. 2 представлены зависимости температур максимумов $T_{\max 1}$ и $T_{\max 2}$ эндотермических пиков фазового перехода от $V^{1/2}$ для образца C_{60} . Видно, что экспериментальные точки для $T_{\max 1}$ и $T_{\max 2}$ ложатся на прямые (1 и 2), а экстраполяция их к нулевой скорости нагревания дает истинные температуры $T_{tr1} = 252.6$ К и $T_{tr2} = 258$ К. Точность экстраполяции линейной зависимости $\Delta T(V^{1/2})$ при использовании указанного набора скоростей нагревания (охлаждения) составляет ± 0.2 К. Точность определения температуры максимума третьего пика невелика, поэтому для T_{tr3} можно указать только температурный диапазон 259–261 К, в пределах которого находится истинная температура максимума третьего пика.

Экзотермический процесс при охлаждении также проявляется сложным образом и состоит, по-видимому, как и в случае эндотермического процесса при нагревании, из трех перекрывающихся пиков. В этом случае наблюдается еще большая размытость пиков и надежно выделить можно только центральный пик с температурой в точке минимума T_{\min} . Экспериментальные точки функции $T_{\min}(V^{1/2})$ дают линейную зависимость (рис. 2, кривая 3), экстраполяция которой к нулевой скорости охлаждения дает истинную температуру фазового перехода при охлаждении $T_{tr} = 258$ К, равную в пределах ошибки измерения (± 0.2 К) температуре фазового перехода при нагревании T_{tr2} .

Таким образом, наблюдаемое различие в температурах перехода при нагревании и охлаждении оказывается связанным с методической причиной — тепловой инерционностью прибора, а фазовый переход (его центральный пик) — гистерезиса при термодиклировании не имеет.

Известно [10,11], что в кристаллах C_{60} существует три неэквивалентных положения атомов углерода. При $T = 300$ К молекулы C_{60} в кристаллической решетке находятся в состоянии очень быстрого вращения между этими положениями, неэквивалентными по симметрии. При нормальных температурах это вращение не позволяет говорить об определенной ориентации отдельной молекулы в твердом теле [12]. По оценкам из данных ЯМР частоты вращения при $T = 300$ составляют около 10^{12} с⁻¹. Считается, что характер этого ротационного движения не непрерывный, скорее это быстрые прыжки молекул между ориентационно различными состояниями. Молекулы удерживаются в кристаллической решетке за счет Ван-дер-Ваальсова взаимодействия (как, например, в кристаллах инертных газов). Соответствующим

щая им энергия межмолекулярного взаимодействия мала, и в этой кристаллической фазе всегда присутствует беспорядок. Видимо, энергия образования дефектов в твердом фуллерене чрезвычайно мала [13].

Относительно природы наблюдаемого сложного фазового перехода известно, что при $T < T_{tr}$ в кристаллах фуллерена наблюдается фиксация ориентаций отдельных кластеров C_{60} [2-4]. Можно предположить, что наблюдаемый в настоящей работе трехстадийный экзотермический процесс при охлаждении связан с "замораживанием", а при нагревании с "размораживанием" вращательного движения отдельных кластеров C_{60} . Узкий температурный интервал $\Delta T \approx 10$ К, в котором происходит этот процесс, указывает на небольшие различия в энергетических барьерах, отделяющих состояния с различной ориентацией молекул C_{60} . В то же время сильное различие в интенсивности пиков (величина энтальпии центрального пика составляет $0.9\Delta H_{tr}$) указывает на различную заселенность этих состояний, по-видимому, одно из ориентационно фиксируемых состояний является преобладающим.

Таким образом, в диапазоне температур $\Delta T = 250-260$ К обнаружен обратимый в процессе термоциклирования фазовый переход, состоящий из трех перекрывающихся экзоили эндотермических пиков, суммарная энтальпия которых составила $\Delta H = \pm 8.6$ Дж/г. Тепловой эффект имеет устойчивые экстремумы при температурах 253, 258 и 260 К, соответствующих истинным температурам фазового перехода. Суммарная энтропия перехода равна $\Delta S = 24.0$ Дж/моль град.

Список литературы

- [1] Sachidanandam R., Harris A.B. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. N 11. P. 1467-1468.
- [2] Tycko R., Dabbagh G., Fleming R.M., Haddon R.C., Makhija A.V., Zahurak S.M. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. N 14. P. 1886-1889.
- [3] Gunnarsson O., Satpathy S., Jepsen O., Andersen O.K. // Phys. Rev. Lett. V. 67. N 21. P. 3002-3006.
- [4] Heiney P.A., Fisher J.E., McChie A.R., Romanow W.J., Denenstein A.M., McCauley J.P., Smith A.B., Cox D.E. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. N 22. P. 2911-2914.
- [5] Shi X.D., Kortan A.R., Williams J.M., Kini A.M., Savall B.M., Chaikin P.M. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 68. N 6. P. 827-830.
- [6] Lundin A., Sundqvist B., Skoglund P., Fransson A., Pettersson S. // Solid State Commun. 1992. V. 68. N 9. P. 879-883.
- [7] Steele W.V., Chirico R.D., Smith N.K., Billups W.E., Elmore P.R., Wheeler A.E. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 12. P. 4731-4733.
- [8] Krättschmer M., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. P. 354-358.
- [9] Pliers K. // Europ. Polym. J. 1974. V. 10. P. 911-916.

- [10] *Hawkins J.M., Meyer A., Lewis T.A., Loren S., Hollander F.G.* // *Science*. 1991. V. 252. P. 312-313.
- [11] *Benning P.J., Poirier D.M., Ohno T.R., Chen J., Jost M.B., Stepniak F., Kroll G.H., Weaver J.H., Fure J., Smalley R.E.* // *Phys. Rev.* 1992. V. 45. N 12. P. 6899-6913.
- [12] *Gelfand M.P., Lu J.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. N 7. P. 1050-1053.
- [13] *Li J.Q., Zhao Z.X., Zhu D.B., Gan Z.Z., Yin D.L.* // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 59. N 24. P. 3108-3109.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
17 августа 1993 г.
